



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**UMA PROPOSTA PARA O USO DA NORBIXINA, UM CAROTENOIDE
EXTRAÍDO DO URUCUM (*BIXA ORELLANA* L.), NA FORMAÇÃO DE FILMES
FINOS DO TIPO *LAYER-BY-LAYER***

Leonardo Pinheiro Fontinele

Orientadora: Prof. Dra. Carla Eiras

Coorientador: Prof. Dr. Edivaldo Leal Queiroz

Teresina – Piauí

2016

LEONARDO PINHEIRO FONTINELE

**UMA PROPOSTA PARA O USO DA NORBIXINA, UM CAROTENOIDE
EXTRAÍDO DO URUCUM (*BIXA ORELLANA* L.), NA FORMAÇÃO DE FILMES
FINOS DO TIPO *LAYER-BY-LAYER***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: Profª. Dra. Carla Eiras

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Edivaldo Leal Queiroz

Teresina – Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

F684p

Fontinele, Leonardo Pinheiro.

Uma proposta para o uso da Norbixina, um carotenoide extraído do urucum (*Bixa Orellana L.*), na formação de filmes finos do tipo *Layer-by-Layer* / Leonardo Pinheiro Fontinele, 2016.
85 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, 2016.
“Orientadora Profa. Dra. Carla Eiras.”

1. Urucum. 2. Norbixina. 3. Polianilina. 4. Filmes Finos. 5.
Layer-by-Layer. I. Queiroz, Edivaldo Leal. II. Título.

CDD 620.192

LEONARDO PINHEIRO FONTINELE

**UMA PROPOSTA PARA O USO DA NORBIXINA, UM CAROTENOIDE
EXTRAÍDO DO URUCUM (*BIXA ORELLANA L.*), NA FORMAÇÃO DE FILMES
FINOS DO TIPO *LAYER-BY-LAYER***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 29/02/2016

Banca Examinadora:



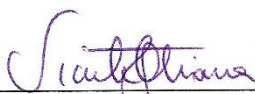
Profa. Dra. Carla Eiras
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



Prof. Dr. Edivaldo Leal Queiroz
Universidade Federal do Piauí
Coorientador



Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno



Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana
Instituto Federal do Piauí
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa (Silmara), aos meus pais (Antônio e Risleida) e meus irmãos (Leandro e Larisse) que sempre me apoiaram, incentivaram e deram muita força ao longo da minha jornada acadêmica e profissional.

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre estar presente nos meus dias, iluminando meu caminho, guiando meus passos e me fortalecendo para concluir mais esta etapa da vida profissional.

Aos meus amados pais (Antônio e Risoleida) pelo apoio, amor, cuidado, carinho e atenção que sempre tiveram comigo.

À minha esposa (Silmara), uma mulher que Deus colocou na minha vida, maravilhosa, companheira, amiga que sempre cuida de mim com amor, carinho, me dá apoio e força nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos (Leandro e Larisse) por estarem ao meu lado em todas as dificuldades.

Ao meu sogro (Ancelmo) e minha sogra (Elenice) pelo apoio e encorajamento.

Aos meus pastores (Luis Gonzaga e Maria do Socorro) pela força e intercederem por mim, assim como todos os irmãos da Igreja Batista Nacional Bereana.

À Profa. Dra. Carla Eiras pela orientação, apoio, ensinamentos, paciência, zelo e compreensão que teve comigo ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edivaldo Leal Queiroz pelos ensinamentos e coorientação.

Ao Emanuel, Paulo, Wanderson, Ernane pela ajuda durante a execução desse trabalho.

Aos companheiros do grupo que deram muito apoio e me ajudaram em tudo.

Aos meus amigos da turma do mestrado (Alessandro, Armstron, Dilson, Jefferson, Luis Brito, Raquel e Valéria) tivemos momentos difíceis, mas tudo ficou mais fácil quando nos uníamos.

Aos meus amigos e irmãos em Cristo, representado pelo meu discipulador Carlos Deyvid pela ajuda, amizade e orações.

À Universidade Federal do Piauí (UFPI), Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) e Laboratório de Síntese da Física pela disponibilidade na conclusão dessa etapa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pela formação acadêmica.

Às preciosidades do LIMAV, Kelson e Fabrícia, por sempre nos ajudarem.

A todos os funcionários que trabalham no LIMAV por cuidarem tão bem de todos.

Ao Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana por disponibilizar o FTIR e UV-Vis (IFPI) e Profa.

Dra. Regina Célia por disponibilizar o UV-Vis (Bioquímica).

*À todos meu **MUITO OBRIGADO!***

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	2
CAPÍTULO 1	5
RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 METODOLOGIA.....	11
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
3.1 Análise das Patentes Publicadas.....	13
3.2 Análise dos Artigos Publicados.....	17
4 CONCLUSÃO	23
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
CAPÍTULO 2	33
RESUMO	35
ABSTRACT	36
1 INTRODUÇÃO	37
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	42
2.1 Materiais e reagentes	42
2.2 Extração da NBx do urucum.....	42
2.3 Síntese da PANI	43
2.4 Preparo das soluções empregadas na deposição dos filmes <i>LbL</i>	43
2.4.1 Solução de NBx.....	44
2.4.2 Solução de PANI.....	44

2.5 Preparo dos substratos	44
2.6 Deposição dos filmes pela técnica <i>Layer-by-Layer</i>	45
2.7 Caracterização	46
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
3.1 Difractometria de Raios X (DRX)	47
3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-VIS).....	50
3.4 Caracterização Eletroquímica	51
3.5 Cinética de Crescimento do Filme	57
4 CONCLUSÃO	59
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	68

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1 – Distribuição do número de periódicos encontrados no banco da Scopus, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, e as áreas as quais se relacionam. 18
- Figura 2 – Número de artigos publicados ao ano, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, no período de 2006 e 2015, para a base de periódicos Scopus. 19
- Figura 3 – Número de artigos publicados por País contendo a palavra-chave “*Norbixin*” na base de periódicos Scopus. 20

CAPÍTULO 2

- Figura 1 – Fotos de *Bixa orellana* L. (A) Urucuzeiro e (B) Fruto com sementes do urucum. 39
- Figura 2 – Estrutura química da (A) *cis*-bixina e (B) *cis*-norbixina. 39
- Figura 3 – Reação de obtenção da NBx. 40
- Figura 4 – Estrutura química (A) da anilina e (B) da PANI. 41
- Figura 5 – Preparação esquemática de um filme 1-Bicamada *LbL*. Um substrato sólido é imerso na solução de NBx (1). No seguinte passo (a), o excesso de moléculas é removido por imersão do substrato na solução de lavagem (2). O substrato contendo a camada de NBx é posteriormente (b) imerso na solução de PANI (3). As moléculas não adsorvidas são removidas (c) na solução de lavagem (4). 46
- Figura 6 – Difratoograma de Raios X do pó de NBx com e sem suavização. 48
- Figura 7 – Difratoograma de Raios X do pó de PANI com e sem suavização. 48
- Figura 8 – Espectro de Infravermelho do pó de (A) NBx e (B) PANI. 49

Figura 9 – Espectro de absorção na região do UV-VIS para (A) a solução de NBx em DMAc e (B) Solução de PANI.....	51
Figura 10 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ITO não modificado e modificado com filme monocamada de NBx. (B) Voltamograma cíclico do sistema ITO/NBx na faixa de varredura entre 0,6 e 1,0 E/V vs ECS. (C) Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de ITO/NBx com diferentes monocamadas. Os Voltamogramas foram obtidos em tampão ácido cítrico-fosfato pH 2,80, a 50 mVs ⁻¹	52
Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes bicamada, preparados em duas sequências distintas de deposição: ITO/PANI/NBx e ITO/NBx/PANI. Os voltamogramas foram obtidos em solução de H ₂ SO ₄ pH 2,80, a 50 mVs ⁻¹	53
Figura 12 – (A) Estudo de estabilidade eletroquímica do filme ITO/NBx/PANI. Os voltamogramas foram obtidos durante ciclos sucessivos de varredura em solução de H ₂ SO ₄ pH 2,80, a 50 mVs ⁻¹ . Estudo da perda de densidade de corrente de pico (ip) em função do número de ciclos para os processos (B) anódicos e (C) catódicos do filme.	55
Figura 13 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme ITO/NBx/PANI em diferentes velocidades de varredura e (B) correlação linear (R ²) observada para os valores da densidade de corrente de pico em função das velocidades estudadas (v = 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 mV s ⁻¹). (C) Mostra a relação linear entre log ip e log v (a = Coeficiente angular). Os voltamogramas foram obtidos em solução de H ₂ SO ₄ pH 2,80, a 50 mVs ⁻¹	56
Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de ITO/NBx/PANI com diferentes bicamadas. Os voltamogramas foram obtidos em solução de H ₂ SO ₄ pH 2,80, a 50 mVs ⁻¹	57
Figura 15 – Espectros de UV-Vis para a formação do filme de (A) NBx/PANI e (B) PANI /NBx em lâminas de vidro com 1 a 10 bicamadas. Correlação linear entre os valores de absorbância obtidos em 450 nm e o número de bicamadas do filme de (C) NBx/PANI e (D) PANI /NBx.	59

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 – Número de patentes encontradas utilizando as palavras-chave nas buscas realizadas nos bancos EPO, USPTO e INPI.....	14
Tabela 2 – Número de patentes encontradas utilizando as combinações de duas palavras-chave nas buscas realizadas nos bancos EPO, USPTO e INPI.	15
Tabela 3 – Número de artigos encontrados para as palavras-chave pesquisadas nas bases de periódicos: Web of Science, Scopus e Scielo.....	17
Tabela 4 – Número de artigos encontrados utilizando as combinações de duas palavras-chave em buscas realizadas nas bases dos periódicos Web of Science, Scopus e Scielo.....	21
Tabela 5 – Número de artigos encontrados utilizando as combinações de palavras-chave nas buscas realizadas nas bases dos periódicos Web of Science, Scopus e Scielo.	22

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1

Quadro 1 – Combinações das palavras-chave usadas na busca de periódicos e patentes..... 12

CAPÍTULO 2

Quadro 1 – Parâmetros utilizados na limpeza dos substratos via plasma. 45

Quadro 2 – Atribuições das principais bandas observadas para a NBx e a PANI. 50

Quadro 3 – Potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) dos filmes de ITO/NBx/PANI com diferentes bicamadas. 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	Por cento
θ	Teta
°	Graus
°C	Graus Celsius
$\mu\text{A cm}^{-2}$	Microampere por centímetro quadrado
a	Coefficiente angular
BE	Base esmeraldina
BPG	Base pernigranilina
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido Cítrico
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$	Norbixina
$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	Centímetro cúbico por minuto
DMAc	N,N-Dimetilacetamida
DRX	Difratometria de Raios-X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E_{ox}	Potencial de oxidação
E_{red}	Potencial de redução
EPO	Escritório Europeu de Patentes
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
g	Grama
g L^{-1}	Gramas por litro
graus min^{-1}	Graus por minuto
H^+	Íon hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico

H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ip	Corrente de pico
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
kHz	Kilohertz
KOH	Hidróxido de potássio
kV	Kilovolt
L	Litro
LB	<i>Langmuir-Blodgett</i>
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
log	Logaritmo
m	Metro
mA	Miliamperé
min	Minuto
mL	Mililitro
mol L⁻¹	Mol por litro
mTorr	Militorr
mV s⁻¹	Milivolt por segundo
Na₂HPO₄	Hidrogenofosfato dissódico
NaOH	Hidróxido de sódio
NBx	Norbixina
NH₄OH	Hidróxido de amônio
nm	Nanômetro
PANI	Polianilina

pH	Potencial hidrogeniônico
R	Correlação linear
SE	Sal de esmeraldina
SLE	Sal leucoesmeraldina
USPTO	Escritório de Marcas e Patentes dos Estados Unidos
UV-VIS	Espectroscopia na Região do Ultravioleta Vísivel
v	Velocidade de varredura
V	Volt
VC	Voltametria Cíclica

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o uso do carotenoide norbixina (NBx), extraído das sementes do urucum (*Bixa orellana* L.), como agente formador de filme finos, preparados pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL). Na produção dos filmes, a NBx foi intercalada com a polianilina (PANI), polímero condutor muito utilizado devido às suas propriedades eletroquímicas, anticorrosivas e eletrocromáticas. No Capítulo 01, foi realizado um estudo prospectivo de trabalhos publicados, entre o ano de 2006 e 2015, nas bases de periódicos do Scopus, Web of Science e Scielo, e nos bancos de patentes no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), Escritório de Marcas e Patentes dos Estados Unidos (USPTO) e Escritório Europeu de Patentes (EPO). Os resultados mostram a existência de muitos trabalhos intercalando a PANI com outros materiais na produção de sensores e a inexistência de pesquisas envolvendo a PANI e NBx na produção de filmes finos pela técnica *Layer-by-Layer* com aplicação em sensoriamento. A partir deste estudo constatou-se que filmes finos formados por PANI e NBx são promissores, inovadores e inéditos. Já no Capítulo 2, a NBx foi obtida por hidrólise alcalina da bixina, seguida de precipitação ácida, foi caracterizada por Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente, a NBx foi imobilizada sobre o eletrodo de ITO mostrou um comportamento irreversível com dois processos de oxidação (+0,57 V e +0,73 V *vs* ECS). Em seguida, foram preparados filmes bicamadas intercalando NBx e PANI em duas sequências de deposição (ITO/PANI/NBx e ITO/NBx/PANI), onde a presença da NBx nos filmes não inibiu as propriedades condutoras da PANI. O sistema ITO/NBx/PANI foi selecionado para uma sequência de novos testes e mostrou-se estável, em 25 ciclos de varreduras sucessivas, com processos eletroquímicos governados por transferência de carga. Já a cinética de formação do filme demonstrou que a deposição das bicamadas não ocorre de forma linear. Este estudo é inovador pois a literatura não relata o uso da NBx na formação de filmes ou estudos sobre seu comportamento eletroquímico, criando subsídios para novas aplicações desse material.

Palavras-chave: urucum; norbixina; polianilina; filmes finos, *Layer-by-Layer*.

ABSTRACT

This study had as objective the use of the carotenoid norbixin (NBx) extracted from annatto seeds (*Bixa orellana* L.) as the thin film-forming agent, prepared by Layer-by-Layer (LbL) self-assembly technique. In the production of films, the NBx was intercalated with polyaniline (PANI), conductive polymer widely used due their electrochemical, corrosion and electrochromic properties. In Chapter 01, we performed a prospective study of papers published between 2006 and 2015, on the basis of Scopus, Web of Science and Scielo periodicals, and the banks of patents at the *Instituto Nacional de Propriedade Industrial* (INPI), United States Patent and Trademark Office (USPTO) and the European Patent Office (EPO). The results showed the existence of many works with interspersing PANI with other materials in the production of sensors and nonexistence of researches involving PANI and NBx in the production of thin films by Layer-by-layer technique for sensing application. From this study, it was observed that thin films formed by PANI and NBx are promising, innovators and unpublished. Already on the Chapter 2, NBX was obtained by alkaline hydrolysis of bixin, followed by acid precipitation, and was characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Subsequently, NBx was immobilized on the ITO electrode showed an irreversible behavior with two oxidation processes (+0.57 V and +0.73 V vs SCE). Then they were prepared bilayer films interspersing NBx and PANI in two deposition sequences (ITO/PANI/NBx and ITO/NBx /PANI), where the presence of NBx in films did not inhibit the conductive properties of the PANI. The ITO / NBx / PANI system was selected for a sequence of new tests and remained stable at 25 cycles of successive scans, with electrochemical processes governed by charge transfer. Already the kinetics of film formation demonstrated that the deposition of the bilayers does not occur linearly. This study is innovative because the literature does not report the use of NBx in formation of films or studies on your electrochemical behavior, creating subsidies for new applications of that material.

Keywords: annatto; norbixin; polyaniline; thin films, Layer-by-Layer.

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia o interesse pelo processamento de novos materiais compósitos na forma de filmes, que venham a apresentar espessura em escala nanométrica, organização molecular e, conseqüentemente controle das propriedades finais, tornou-se importante para o desenvolvimento de novos dispositivos ou na miniaturização destes. Das várias técnicas de processamento de materiais para formar filmes, a técnica de automontagem do tipo *Layer-by-Layer (LbL)*, destaca-se por sua versatilidade e simplicidade experimental, na preparação de filmes para as mais diversas aplicabilidades e dentre elas os sensores eletroquímicos (Galembeck, 1998; Paterno et al., 2001; Dúran et al., 2006; Da Roz et al., 2015).

Um dos materiais muito empregado na formação de filmes finos são os polímeros condutores. O polímero polianilina (PANI) destaca-se por se tratar de um polieletrólito catiônico, com estabilidade térmica e ambiental, baixo custo de produção, eletroatividade, propriedades de grande interesse na área acadêmica e industrial (Shao et al., 2010; Konwer et al., 2011; Guimarães et al., 2012; Ding et al., 2013; Oueiny et al., 2014).

Um outro material até então não explorado quanto a sua possibilidade de emprego na formação de filmes *LbL*, é o carotenoide norbixina (NBx), um corante extraído da superfície das sementes do fruto do urucuzeiro (Silva, 2006), uma planta nativa da América Central e do Sul, da espécie *Bixa orellana* L. (Bautista et al., 2004). A NBx é um carotenoide com caráter aniônico (Kohno et al., 2014), possui propriedades antioxidante e antimicrobiana (Collins, 1992; Gordon & Sotirios, 2003) e é extensamente utilizado em produtos lácteos, como colorífico e nas indústrias cosmética e têxtil (Alves, 2005).

Vários trabalhos na literatura descrevem a utilização da PANI em estruturas *LbL* conjugadas com diferentes materiais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos

(Barros et al., 2012; Farias et al., 2015; Teixeira et al., 2015). No entanto, um estudo prospectivo realizado no Capítulo 1, dessa Dissertação, mostrou a inexistência de pesquisas na produção de filmes *LbL* à base de NBx e PANI, uma vez que não foram encontrados artigos e nem patentes quando realizada a busca combinada das seguintes palavras-chave “*Norbixin*” AND “*Polyaniline*” AND “*Thin film*” AND “*Layer-by-Layer*” AND “*Sensor*”, tornando este estudo promissor, inovador e inédito. No Capítulo 2, foi apresentado o uso do carotenoide NBx na formação de filmes bicamadas de NBx e PANI depositados sobre substrato de ITO, em duas sequencias distintas de deposição (ITO/PANI/NBx e ITO/NBx/PANI), os filmes foram caracterizados pelas técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia na Região Ultravioleta Visível (UV-VIS) e os resultados obtidos criam subsídios para trabalhos futuros em que a NBx possa ser empregada na formação de filmes *LbL* para diferentes fins.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, R. W. (2005). Extração de Corantes de Urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal e gás aphrons. Dissertação de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Barros, S. B. A.; Leite, C. M. S.; Brito, A. C. F.; Santos Jr., J. R.; Zucolotto, V.; Eiras, C. (2012). Multilayer films electrodes consisted of cashew gum and polyaniline assembled by the layer-by-layer technique: electrochemical characterization and its use for dopamine determination. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 1-10.

Bautista, A. R. P. L.; Moreira, E. L. T.; Batista, M. S.; Miranda, M. S.; Gomes, I. C. S. (2004). Subacute toxicity assessment of annatto in rat. *Food and Chemical Toxicology*, 42, 625–629.

Collins, P. (1992). The Role of Annatto in Food Colouring. *Food Ingredients and Processing*

International, 23-27.

Da Roz, A.L.; Leite F. L.; Ferreira M., Oliveira Jr., O.N. (2015). *Nanoestruturas: princípios e aplicações*. (1st ed.). Coleção Nanociência e Nanotecnologia, Rio de Janeiro, Elsevier, vol.1, 2 e 3, 2015.

Ding, H.; Zhou, G.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Feng, L. (2013). Thermoelectric property of attapulgite/TiO₂/polyaniline nanocomposites doped with sulfosalicylic acid. *Scripta Materialia*, 68 (12), 957-959.

Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. de. (2006). *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber Editora.

Farias, E. A. O.; Santos, M. C.; Dionísio, N. A.; Quelemes, P. V.; Leite, J. R. S. A.; Eaton, P.; Silva, D. A.; Eiras, C. (2015). Layer-by-Layer films based on biopolymers extracted from red seaweeds and polyaniline for applications in electrochemical sensors of chromium VI. *Materials Science and Engineering B*, 200, 9-21.

Galembeck, A. (1998). Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor. Dissertação de Doutorado em Química. Universidade de Estadual de Campinas.

Gordon, M. H.; Sotírios, K. (2003). Antioxidant Properties of Annatto Carotenoids. *Food Chemistry*, 83, 523-529.

Guimarães, I. S.; Hidalgo, A. A.; Cunha, H. N.; Santos, L. M.; Santos, J. A. V.; Santos Júnior, J. R. (2012). Thermal and morphological characterization of conducting polyaniline/polystyrene blends. *Synthetic Metals*, 162, 705-709.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2012). *Produção Agrícola Municipal: culturas temporárias e permanentes*, 39, 1-101.

Kohno, Y.; Asai, S.; Shibata, M.; Fukuhara, C.; Maeda, Y.; Tomita, Y.; Kobayashi, K. (2014). Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 945-950.

Konwer, S.; Gogoi, J. P.; Kalita, A.; Dolui, S. K. (2011). Synthesis of expanded grafite filled polyaniline composites and evaluation of their electrical and electrochemical properties. *Journal of Materials Science*, 22, 1154-1161.

Mattoso, L. H. C. (1996). Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, 19 (4), 388-398.

Oueiny, C.; Berlioz, S.; Perrin, F. X. (2014). Carbon nanotube-polyaniline composites. *Progress in Polymer Science*, 39, 707-748.

Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N. (2001). Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 24 (2), 228-235.

Shao, L.; Qiu, J.; Liu, M.; Feng, H.; Zhang, G.; Lu, S.; Qin, L. (2010). Preparation and characterization of attapulgit/polyaniline nanofibers via self-assembling and graft polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 161, 301-307.

Silva, G. S. (2006). Obtenção e avaliação dos parâmetros cinéticos do pigmento norbixina obtido das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) por termogravimetria. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal da Paraíba.

Teixeira, P. R.; Marreiro, A. S. N.; Farias, E. A. O.; Dionísio, N. A.; Silva Filho, E. C.; Eiras, C. (2015). Layer-by-layer hybrid films of phosphate cellulose and electroactive polymer as chromium (IV) sensors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 2129-2139.

CAPÍTULO 1

**DESENVOLVIMENTO DE UM FILME FINO DO TIPO LBL A BASE DE
NORBIXINA E POLIANILINA PARA APLICAÇÕES EM SENSORES: UM
ESTUDO PROSPECTIVO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM FILME FINO DO TIPO LBL A BASE DE
NORBIXINA E POLIANILINA PARA APLICAÇÕES EM SENSORES: UM ESTUDO
PROSPECTIVO**

Leonardo Pinheiro Fontinele¹, Edivaldo Leal Queiroz¹ e Carla Eiras^{1,2}*

*¹Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV – CT, UFPI, Campus
Ministro Petrônio Portela, Teresina – PI, 64049-550, Brasil*

*²Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia, BIOTEC, Campus de Parnaíba,
UFPI, Parnaíba, PI, 64202-020, Brasil*

* E-mail: carla.eiras.ufpi@gmail.com

RESUMO

Das diferentes técnicas de deposição, a técnica de deposição *Layer-by-Layer (LbL)*, tem sido empregada para a obtenção de filmes finos que venham a compor a camada ativa de sensores químicos ou eletroquímicos, isto se deve a fatores como a simplicidade experimental e controle das propriedades finais destes filmes. Dentre os agentes formadores de filmes, destaca-se a polianilina (PANI), um polímero condutor de interesse científico e tecnológico, vem sendo empregado com êxito no desenvolvimento de diferentes dispositivos, dentre eles, os sensores eletroquímicos. Por outro lado, a norbixina (NBx), um corante natural, extraído principalmente do urucum (*Bixa orellana* L.), surge como um novo material formador de filme fino, ainda a ser explorado. Um estudo prospectivo foi realizado com o objetivo fazer um levantamento, no período de 2006 a 2015, das patentes registradas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), Escritório Europeu de Patentes (EPO) e Escritório de Marcas e Patentes dos Estados Unidos (USPTO) além dos trabalhos publicados nas principais bases de periódicos (Scopus, Web of Science e Scielo). Os resultados mostraram que apesar do Brasil ser o maior produtor de urucum do mundo, apenas uma concessão de patente relacionada a NBx foi encontrada no INPI, porém de origem estrangeira. Já as buscas realizadas na base de periódicos revelaram que de 73 artigos encontrados na base Scopus contendo a palavra-chave “Norbixin”, 45 concentra-se na área de Ciências Agrárias e Biológicas, onde a NBx é usada como corante em produtos alimentícios. De uma forma geral, os resultados obtidos neste estudo prospectivo mostraram a inexistência de pesquisas que envolvam a produção de filmes *LbL* a base de NBx e PANI com aplicação em sensoriamento, uma vez que não foram encontrados artigos e nem patentes com a combinação de palavras-chave “Norbixin” AND “Polyaniline” AND “Thin film” AND “Layer-by-Layer” AND “Sensor”, tornando o estudo promissor, inovador e inédito.

Palavras-chave: norbixina; polianilina, filmes finos; *Layer-by-Layer*, sensores.

ABSTRACT

Among different deposition techniques, the Layer-by-Layer (LbL) has been employed to obtain thin films that will compose the active layer of chemical or electrochemical sensors, because of its experimental simplicity and possibility of control the final properties of these films. Among film-forming agents, polyaniline (PANI), a conductive polymer of scientific and technological interest, has been used in the successful development of different devices, including electrochemical sensors. Moreover, Norbixin (NBx), a natural dye extracted mainly from annatto (*Bixa Orellana* L.) also appears as new thin film-forming material for be exploited. A prospective study was conducted with the aim to survey the period between 2006 e 2015, about the patents registered in the *Instituto Nacional de Propriedade Intelectual* (INPI, Brazil), European Patent Office (EPO) and US Patent and Trademark Office (USPTO), besides works published in main databases of reviewed literature (Scopus, Web of Science and Scielo). The results showed that although Brazil be the largest annatto producer in the world, only a patent application related to NBx was found at INPI, however of foreign origin. The searches conducted in bases of periodic revealed that of 73 articles found in Scopus base containing the keyword "Norbixin", 45 focuses on the areas of Agriculture and Biological Sciences, where NBx is used as coloring agent in food products. In general, the results of this prospective study showed the lack of research that involves the production of LbL films based on NBx and PANI for sensing applications, once wasn't found articles and patents when the keywords combination "Norbixin", "Polyaniline", "Thin film", "Layer-by-Layer" and "Sensor" was used, making this study promising, innovative and unprecedented.

Keywords: norbixin; polyaniline; thin films, Layer-by-Layer; sensors.

1 INTRODUÇÃO

No meio acadêmico e industrial, os sensores químicos, têm sido desenvolvidos com o objetivo de detectar e/ou quantificar uma determinada substância de interesse, esses sensores são dispositivos capazes de responder a um estímulo físico ou químico, quando expostos a uma situação específica, gerando um sinal mensurável (Eggins, 2002).

Os sensores possuem como características principais: alta seletividade, sensibilidade e estabilidade térmica e química, baixo tempo de resposta, recuperação e consumo de energia, possibilidade de miniaturização, boa reprodutibilidade e confiabilidade, reversibilidade e repetibilidade (Belin & Epron, 2005; Melo et al., 2005; Zhi et al., 2008; Greenshields, 2011; Fratoddia, 2015).

A literatura mostra que uma classe especial destes sensores vem sendo construídos utilizando-se materiais processados na forma de filmes finos (Rao et al., 2016), muitos dos quais apresentam-se com espessura nanométrica, daí serem chamados de ultrafinos (Barros et al., 2012; Da Silva, 2014; Teixeira et al., 2015; Farias et al., 2015).

A técnica *Layer-by-Layer (LbL)* destaca-se na produção de filmes ultrafinos por permitir o controle de parâmetros como a espessura do filme, o empacotamento molecular, a ordem de intercalação dos materiais conjugados na estrutura multicamadas, tudo isso possibilitando o planejamento das propriedades finais do filme. Além disso, a técnica *LbL* destaca-se também por sua simplicidade experimental (Ulman, 1991; Paterno et al., 2001; Oliveira Jr et al., 2002; Da Roz, et al., 2015).

Dentre os inúmeros materiais empregados na produção de filmes finos encontram-se os polímeros. Os polímeros são definidos como moléculas formadas pela repetição de unidades menores (meros), com alto peso molecular e características diversas, como por exemplo, plasticidade, transparência, condutividade elétrica, dureza, etc. (Canevarolo, 2002).

Dentre os vários polímeros existentes, desde a sua descoberta até os dias de hoje a polianina (PANI) continua despertando atenção por se tratar de um polímero condutor, a qual pode ser obtida tanto por síntese química quanto eletroquímica, partindo-se de seu monômero anilina (Mattoso, 1996; MacDiarmid, 2001). A PANI apresenta estabilidade térmica, ambiental e química, facilidade e baixo custo de produção, propriedades elétricas, ópticas, electrocrômicas e anticorrosivas. Além disso, a PANI possui diferentes estados de oxidação, que ao passarem pelos processos de dopagem ácida tornam-se excelentes condutores elétricos, porém, quando desdopados passam a exibir propriedades isolantes (Blythe & Bloor, 2002; MacDiarmid, 2001).

Outra classe de materiais de interesse na formação de filmes finos são os corantes. Define-se como corante toda substância que, quando adicionada a outra, altera sua cor. Os corantes podem ser naturais, obtidos a partir de plantas, insetos, animais e minerais, ou sintéticos (Holme, 2006; Kadolph, 2008). De forma geral, os corantes vêm sendo aplicados em coloração têxtil, histológica e de alimentos, indicador de pH, produtos farmacêuticos e cosméticos, entre outros (Shahid et al., 2013).

Dentro da classe dos corantes naturais carotenoides, podemos destacar a norbixina (NBx), um carotenoide, extraído da superfície das sementes do fruto do urucuzeiro, planta nativa da América Central e do Sul, cuja espécie é a *Bixa orellana* L. (Bautista et al., 2004). Atualmente, o método mais usado para extração da NBx é a hidrólise alcalina da bixina, seguida de precipitação em meio ácido (Alves, 2001; Moreira, 2013).

A NBx é um ácido dicarboxílico de fórmula $C_{24}H_{28}O_4$, contendo nove ligações duplas conjugadas e possui características como atoxicidade, lipossolubilidade, (Silva 2006; Leonardo, 2007; Silva, 2007), além de ter caráter aniônico (Kohno et al., 2014). Este corante é utilizado na indústria alimentícia, em produtos lácteos e coloríficos, na indústria cosmética e têxtil (Alves, 2005), além disso, possui atividade antimicrobiana (Collins, 1992) e

antioxidante (Gordon & Sotirios, 2003) e, recentemente, foi utilizado no desenvolvimento de células solares (Gomez-Ortíz et al., 2010).

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo prospectivo do número de trabalhos publicados na literatura e nos bancos de patentes que tragam algum estudo ou inovação, os quais reportem o uso da NBx como agente formador de filme, especialmente quando associado à PANI. Buscou-se também estudos e patentes que tratem sobre a produção de filmes finos a base de NBx e PANI pela técnica de deposição *Layer-by-Layer* com aplicação em sensoriamento.

2 METODOLOGIA

O estudo prospectivo foi realizado buscando-se o número de artigos publicados nas bases de periódicos: Web of Science, Scopus e Scielo, e de patentes concedidas e publicadas nas bases de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), Escritório Europeu de Patentes (EPO) e Escritório de Marcas e Patentes dos Estados Unidos (USPTO).

Inicialmente, para a base dos periódicos Web of Science e Scopus, e para as bases de patentes EPO e USPTO, realizou-se uma pesquisa com as seguintes palavras-chave em inglês: “*Norbixin*” (Norbixina), “*Polyaniline*” (Polianilina), “*Thin Film*” (Filme Fino), “*Layer-by-Layer*” (Camada-por-camada) e “*Sensor*” (Sensor). Já para a base de periódicos Scielo a pesquisa foi realizada com as palavras-chave em inglês, português e espanhol, pois esta base abrange vários países latino americanos, enquanto para a base de patente do INPI, a pesquisa foi realizada com palavras-chave em português. Na etapa de refinamento da pesquisa, foram feitas buscas com diferentes combinações das palavras-chave como descrito na Quadro 1.

As pesquisas realizadas nos bancos de patentes foram delimitadas aos campos “título e resumo” enquanto os campos “título, resumo e palavras-chave” foram delimitados para as

pesquisas nas bases de periódicos. Todas as buscas foram realizadas para os últimos 10 anos, ou seja, no período de 2006 a 2015, uma vez que esta pesquisa foi realizada no mês de janeiro de 2016.

Quadro 1 – Combinações das palavras-chave usadas na busca de periódicos e patentes.

<i>Norbixin AND Polyaniline</i>
<i>Norbixin AND Thin film</i>
<i>Norbixin AND Layer-by-Layer</i>
<i>Norbixin AND Sensor</i>
<i>Polyaniline AND Thin film</i>
<i>Polyaniline AND Layer-by-Layer</i>
<i>Polyaniline AND Sensor</i>
<i>Thin film AND Layer-by-Layer</i>
<i>Thin film AND Sensor</i>
<i>Layer-by-Layer AND Sensor</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Thin film</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Layer-by-Layer</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Sensor</i>
<i>Norbixin AND Thin film AND Layer-by-Layer</i>
<i>Norbixin AND Thin film AND Sensor</i>
<i>Norbixin AND Layer-by-Layer AND Sensor</i>
<i>Polyaniline AND Thin film AND Layer-by-Layer</i>
<i>Polyaniline AND Thin film AND Sensor</i>
<i>Polyaniline AND Layer-by-Layer AND Sensor</i>

<i>Thin film AND Layer-by-layer AND sensor</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Thin film AND Layer-by-Layer</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Thin film AND Sensor</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Layer-by-Layer AND Sensor</i>
<i>Norbixin AND Thin film AND Layer-by-Layer AND Sensor</i>
<i>Polyaniline AND Thin film AND Layer-by-Layer AND Sensor</i>
<i>Norbixin AND Polyaniline AND Thin film AND Layer-by-Layer AND Sensor</i>

Fonte: Aatoria Própria (2016).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise das Patentes Publicadas

No início foi realizada a pesquisa nos bancos de patentes publicadas nas bases de dados do INPI, EPO, USPTO utilizando somente as palavras-chave e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Na Tabela 1 apresenta um número de patentes considerável para as buscas realizadas apenas no campo “palavras-chave”. No entanto, no caso da palavra-chave “*Norbixin*” apenas 7 patentes foram encontradas na base EPO, cujos temas descrevem os seguintes assuntos: agentes de extração de dioxinas (Takeshi & Keiichi, 2007), método de preparo da NBx com alta pureza (Wang et al., 2011), preparação para proteção solar (Stanislas, 2012), método para produção de dispersão aquosa (Toyo, 2012), formulação de cosméticos (Nobuhide, 2014), método de obtenção de pigmento que contém NBx (Klaus & Munch, 2015) e formulação de emulsões usando NBx (Azusa, et al., 2015).

Ainda para a palavra-chave “*Norbixin*”, Tabela 1, foi encontrada apenas uma patente

na base USPTO (Stanislas, 2012) e também uma na base INPI (Klaus & Munch, 2015), no entanto, estas duas patentes já haviam sido encontradas no banco EPO, mencionado anteriormente. Estes resultados demonstram que as pesquisas envolvendo a NBx geraram concessão de patentes no INPI de origem estrangeira, mostrando que o Brasil não vem fazendo pedidos de patentes envolvendo o carotenoide em questão. Esta constatação torna-se surpreendente ao observamos o grande potencial do Brasil para a produção da NBx, a qual é extraída das sementes de urucum (Silva, 2007) e segundo o IBGE (2012), o Brasil é o maior produtor de sementes de urucum no mundo, com uma produção que gira em torno de 12 mil toneladas/ano, enquanto a produção mundial fica em torno de 18 mil toneladas (Senra, 2010).

Tabela 1 – Número de patentes encontradas utilizando as palavras-chave nas buscas realizadas nos bancos EPO, USPTO e INPI.

Palavras-chave	EPO	USPTO	INPI
<i>Norbixin</i>	7	1	1
<i>Polyaniline</i>	≈2575	154	3
<i>Thin film</i>	>100.000	17.479	45
<i>Layer-by-layer</i>	136	132	2
<i>Sensor</i>	>100.000	94.241	≈1.863
Total	>202.718	112.007	≈19.142

Fonte: Aatoria Própria (2016).

No que diz respeito a palavra-chave “*Polyaniline*”, a Tabela 2 mostra apenas 3 patentes no INPI, as quais referem-se ao processo de produção de composto contendo PANI (Yamasaki, 2011), ao uso e processos de produção de membranas de PANI (Hoek et al., 2015) e, finalmente, a produção de membranas de PANI aplicadas a osmose avançada (Hoek

et al., 2015). Duas patentes foram encontradas na base do INPI quando a palavra-chave “*Layer-by-Layer*” foi pesquisada. Uma destas patentes descreve a produção de um filme fino adsorvente (Abbas & Carolyn, 2009) e a outra refere-se a um revestimento sobre anel de pistão de motor a explosão (Hoppe & Fischer, 2015).

Em seguida foi realizada uma pesquisa nos bancos de patentes publicadas nas bases de dados do INPI, EPO, USPTO utilizando as combinações de duas palavras-chave originando como resultado a Tabela 2.

Tabela 2 – Número de patentes encontradas utilizando as combinações de duas palavras-chave nas buscas realizadas nos bancos EPO, USPTO e INPI.

Palavras-chave	EPO	USPTO	INPI
Norbixin AND Polyaniline	0	0	0
Norbixin AND Thin film	0	0	0
Norbixin AND Layer-by-Layer	0	0	0
Norbixin AND Sensor	0	0	0
Polyaniline AND Thin film	59	9	0
Polyaniline AND Layer-by-Layer	0	0	0
Polyaniline AND Sensor	149	11	0
Thin film AND Layer-by-Layer	14	12	0
Thin film AND Sensor	≈4.921	653	0
Layer-by-Layer AND Sensor	7	4	0
Total	≈5.150	689	0

Fonte: Aatoria Própria (2016).

Os resultados da Tabela 2 mostram a existência de um número considerado de paten-

tes publicadas nos bancos EPO e USPTO quando utilizado as combinações de palavras-chave “*Polyaniline*” AND “*Thin film*”, “*Polyaniline*” AND “*Sensor*” e “*Thin film*” AND “*Sensor*”, indicando que as pesquisas que envolvem estas combinações estão bem difundidas no exterior. Já as pesquisas utilizando as combinações de palavras-chave “*Layer-by-Layer*” AND “*Thin film*” e “*Layer-by-Layer*” AND “*Sensor*”, respectivamente, apresentam um total de 26 e 11 patentes, somando-se as publicadas nas bases EPO e USPTO. Estes números de pesquisas que concederam patentes indicam que a técnica *Layer-by-Layer* na produção de filmes finos e sensores ainda são pouco difundidas no exterior.

A Tabela 2 demonstra ainda a inexistência de patentes ao utilizar da palavras-chave “*Norbixin*” ou da combinação “*Polyaniline*” AND “*Layer-by-Layer*”, indicando a inexistência de pesquisas que geraram patentes nas bases de EPO, USPTO e INPI. A mesma Tabela 3 também mostra a inexistência de patentes no INPI em todas as combinações, indicando que as pesquisas que geram patentes envolvendo a combinação destas palavras-chave não são difundidas no Brasil.

E por último, as pesquisa realizadas nas bases de dados do INPI, EPO, USPTO envolveram combinações de três, quatro e cinco palavras-chave, daquelas descritas no Quadro 1, e como resultado não foram encontradas patentes em nenhuma base pesquisada (EPO, USPTO e INPI), com exceção da combinação “*Polyaniline*” AND “*Thin film*” AND “*Sensor*” que apresentou 8 patentes registradas na base EPO, relacionadas à produção de nanofibras (Kaner et al., 2006; Weiller et al., 2011), método de produção de filme fino (Jang e Shin, 2011), sensor organomagnético (Paetzold e Schmid, 2009), sensor de hidrogênio (Chung, 2013), sensor de dopamina (Song et al., 2013) e sensor de gás amônia (Li et al., 2013; Rigas, 2014). Ainda para esta combinação, “*Polyaniline*” AND “*Thin film*” AND “*Sensor*”, foram encontradas 3 patentes (Kaner et al., 2006; Weiller et al., 2007; Weiller et al., 2011) na base USPTO.

Os resultados encontrados nestas buscas mostraram que não existem pesquisas gerando patentes nas bases EPO, USPTO e INPI relacionadas ao tema “produção de filmes finos a base de NBx e PANI” empregando-se a técnica *Layer-by-Layer* de deposição tornando este estudo promissor e inovador.

3.2 Análise dos Artigos Publicados

Nesta etapa do trabalho foi realizada uma pesquisa do número de artigos publicados nas bases de periódicos: Web of Science, Scopus e Scielo. A pesquisa foi realizada utilizando somente as palavras-chave e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Número de artigos encontrados para as palavras-chave pesquisadas nas bases de periódicos: Web of Science, Scopus e Scielo.

Palavras-chave	Web of Science	Scopus	Scielo
<i>Norbixin</i>	77	73	7
<i>Polyaniline</i>	≈15.079	10.089	60
<i>Thin film</i>	≈211.255	131.815	354
<i>Layer-by-layer</i>	≈11.829	10.705	22
<i>Sensor</i>	≈255.286	242.327	1.438
Total	≈493.526	395.009	1881

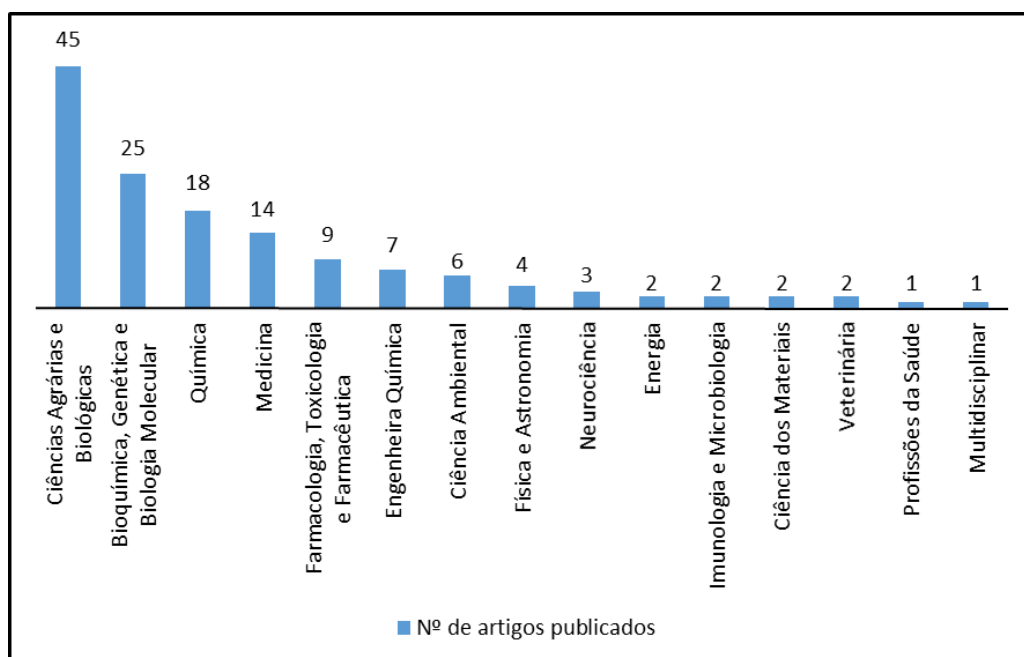
Fonte: Aatoria Própria (2016).

A Tabela 3 mostra que, de uma forma geral, existe uma grande quantidade de artigos publicados envolvendo as palavras-chave utilizadas, com exceção de “*Norbixin*”, sendo encontrados 77, 73 e 7 artigos, nas bases de periódicos Web of Science, Scopus e Scielo,

respectivamente. Estes resultados indicam que as pesquisas envolvendo o composto norbixina ainda ocorrem em pequeno número.

Buscando-se saber em quais as áreas tem ocorrido o maior número de publicações da norbixina. A Figura 1 mostra esta relação com base na quantidade de artigos publicados no banco de periódicos da Scopus.

Figura 1 – Distribuição do número de periódicos encontrados no banco da Scopus, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, e as áreas as quais se relacionam.

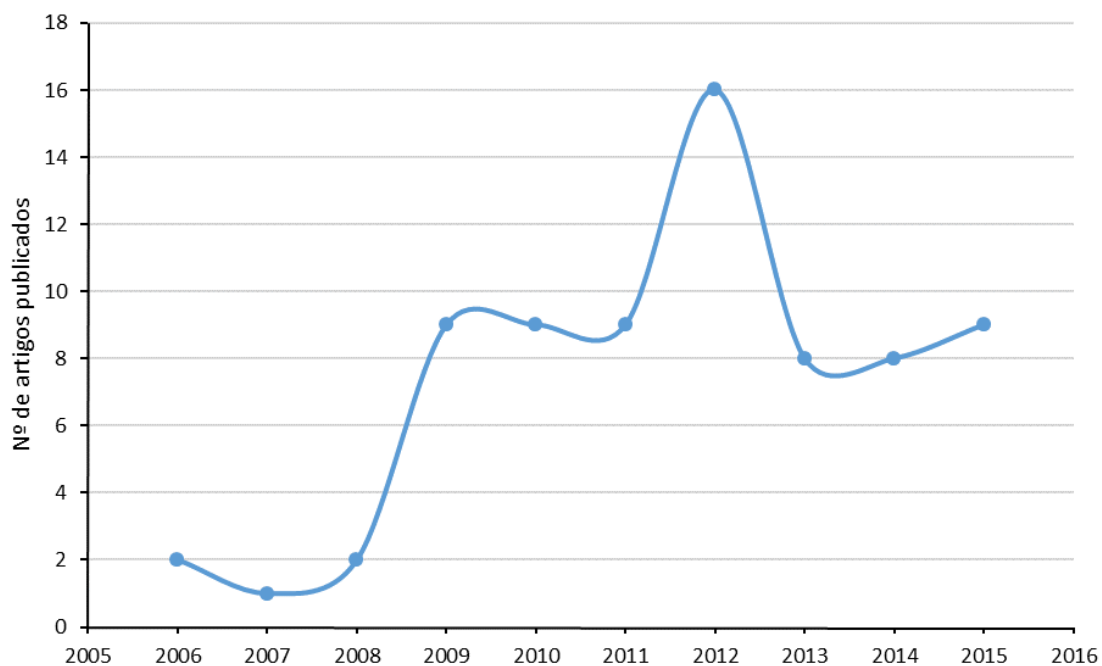


Fonte: Autoria Própria (2016).

Analisando a Figura 1, as áreas que mais publicaram artigos na base de periódicos Scopus com o termo “*Norbixin*” foram às áreas de Ciências Agrárias e Biológicas; Bioquímica, Genética e Biologia Molecular; Química e Medicina. No entanto, é importante ressaltar que alguns artigos são classificados em mais de uma área. A Figura 1 nos mostra ainda que a área de Ciências Agrárias e Biológicas apresenta a maior quantidade de artigos publicados, 45 artigos, os quais relacionam-se ao uso da NBx como corante em produtos alimentícios.

A Figura 2 traz um panorama do número de artigos publicados ao ano, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, no período de 2006 e 2015, para a base de periódicos Scopus.

Figura 2 – Número de artigos publicados ao ano, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, no período de 2006 e 2015, para a base de periódicos Scopus.

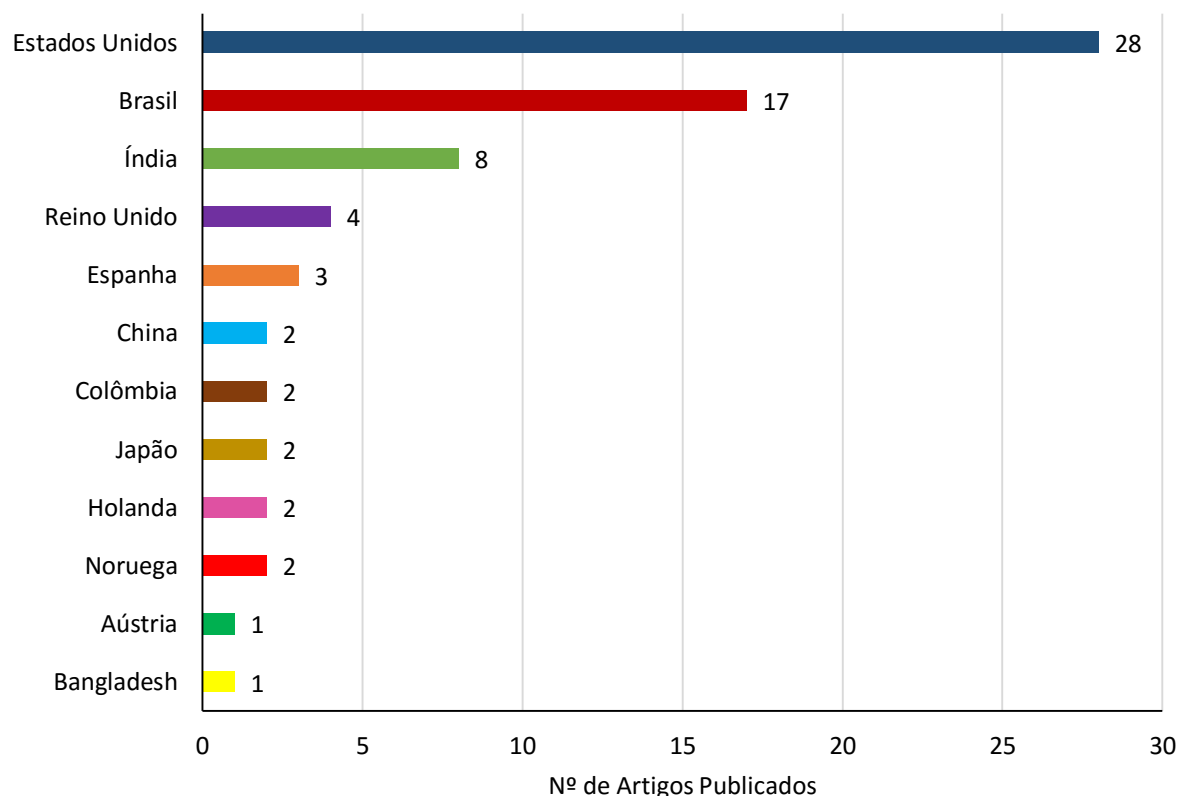


Fonte: Autoria Própria (2016).

A Figura 2 mostra um aumento no número de artigos publicados, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, no período de 2006 até 2012, sendo que o maior valor registrado, de 16 artigos, ocorreu no ano de 2012, período após o qual o número de publicações permaneceu em um valor de 10 artigos ao ano, corroborando com a análise da Tabela 3, a qual nos dá um indicio de que as pesquisas da NBx ainda são pouco exploradas e difundidas.

Ainda utilizando a base de periódicos Scopus e a palavra-chave “*Norbixin*” foi feito um levantamento dos países que tem liderado o número de publicações conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 – Número de artigos publicados por País contendo a palavra-chave “*Norbixin*” na base de periódicos Scopus.



Fonte: Aatoria Própria (2016).

A partir da análise da Figura 3, é possível observar que os Países com mais artigos, contendo a palavra-chave “*Norbixin*”, publicados foram os Estados Unidos (28) seguido do Brasil (17). Observa-se que apesar do Brasil ser o maior produtor de sementes do urucum (Senra, 2010; IBGE, 2012), pois a NBx é extraída destas sementes (Silva, 2007), o Brasil é o segundo em número de artigos publicados, confirmando novamente que a NBx ainda é pouco explorada no País.

Utilizando-se das palavras-chaves, apresentadas na Tabela 3, foram feitas combinações de duas a duas para a pesquisa do número de artigos publicadas nas bases de periódicos da Web of Science, Scopus e Scielo, as combinações realizadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Número de artigos encontrados utilizando as combinações de duas palavras-chave em buscas realizadas nas bases dos periódicos Web of Science, Scopus e Scielo.

Palavras-chave	Web of Science	Scopus	Scielo
<i>Norbixin AND Polyaniline</i>	0	0	0
<i>Norbixin AND Thin film</i>	0	0	0
<i>Norbixin AND Layer-by-Layer</i>	0	0	0
<i>Norbixin AND Sensor</i>	0	0	0
<i>Polyaniline AND Thin film</i>	1.622	676	3
<i>Polyaniline AND Layer-by-Layer</i>	252	186	1
<i>Polyaniline AND Sensor</i>	2.252	1.261	8
<i>Thin film AND Layer-by-Layer</i>	2.867	1.796	0
<i>Thin film AND Sensor</i>	≈14.430	7.674	23
<i>Layer-by-Layer AND Sensor</i>	1.019	978	5
Total	≈22.442	12.571	40

Fonte: Autoria Própria (2016).

E por último foi realizada uma pesquisa, mais detalhada do número de artigos publicados nas bases de periódicos Web of Science, Scopus e Scielo, utilizando as combinações de três, quatro e até cinco palavras-chave, tendo a polianilina como foco principal, Tabela 5, uma vez que, as pesquisas para a norbixina foram esgotadas na Tabela 4.

Os resultados da Tabela 5 corroboram com a análise da Tabela 5, mostrando que a combinação de até três palavras-chave diminuiu a quantidade de artigos publicados nas bases de periódicos, mas apresenta ainda uma quantidade considerável de artigos, tendo como exceção os artigos da base de periódicos Scielo que apresentam 3 artigos já descritos anteriormente (Travain et al., 2007; Elizalde-Torres et al., 2008; Chuay et al., 2014).

Tabela 5 – Número de artigos encontrados utilizando as combinações de palavras-chave nas buscas realizadas nas bases dos periódicos Web of Science, Scopus e Scielo.

Palavras-chave	Web of Science	Scopus	Scielo
Polyaniline AND Thin film AND Layer-by-Layer	81	50	0
Polyaniline AND Thin film AND Sensor	439	174	2
Polyaniline AND Layer-by-Layer AND Sensor	67	39	1
Thin film AND Layer-by-layer AND sensor	145	196	0
Polyaniline AND Thin film AND Layer-by-Layer AND Sensor	24	13	0
Total	756	472	3

Fonte: Autorial Própria (2016).

Na Tabela 5 destacam-se os artigos encontrados a partir da combinação das seguintes palavras-chave: “*Polyaniline*” AND “*Thin film*” AND “*Layer-by-Layer*” AND “*Sensor*” e, após a exclusão daqueles repetidos foram encontrados 26 artigos que pesquisaram sobre filme fino a base de PANI aplicados como sensor para diferentes analitos, sendo eles: de glicose (Liu e Cui, 2006), de amônia (Liu et al., 2007; Lin et al., 2012; Xu et al., 2013; Cui et al., 2015; Detsri e Popanyasak, 2015), de acetilcolina (Liu et al., 2007), de ácido cítrico (Medeiros, 2008), como sensor óptico de umidade (Fuke et al., 2009; Adhyapak, 2012), de metano (Xie et al., 2010), de L-fenilalanina (Hu et al., 2011), de pH (Vieira et al., 2011), eletrocromico (Silva et al., 2012), de adulteração de etanol e gasolina (Garcom et al., 2012), de pesticida paraoxon (Oliveira et al., 2012), de gás liquefeito de petróleo (GLP) (Shinde et al., 2013), de ureia (Vieira et al., 2013), de deltametrina (Abegão et al., 2013), de peróxido de hidrogênio (Luo et al., 2014; Pajor-Swierzy, 2014; Sun et al., 2015), de sulfeto de hidrogênio e trimetilamina (Cui et al., 2015) e de cromo (VI) (Teixeira et al., 2015; Farias et al., 2015).

Utilizando-se dos resultados da Tabela 4 e Tabela 5 constata-se a não existência de pesquisas na produção de filmes finos a base de NBx e PANI pela técnica de deposição *Layer-by-Layer* com aplicação em sensoriamento, corroborando com a análise realizada na busca de patentes, tornando o estudo promissor e inovador para tal aplicação.

4 CONCLUSÃO

Os resultados da prospecção mostraram que apesar do Brasil ser o maior produtor de urucum do mundo, fonte principal de extração da norbixina, apenas uma concessão de patente relacionada a NBx foi encontrada no INPI, porém de origem estrangeira, mostrando assim, a inexistência de produtos ou processos envolvendo este carotenoide no Brasil. Já as buscas realizadas na base de periódicos Web of Science, Scopus e Scielo, no período de 2006 a 2015, mostraram que de 73 artigos encontrados contendo a palavra-chave “Norbixin” na base de periódicos Scopus, 45 concentram-se na área de Ciências Agrárias e Biológicas, onde a NBx é usada como corante em produtos alimentícios. No “ranking” mundial o Brasil aparece com o segundo maior número de artigos publicados relacionados a NBx, porém, estes trabalhos ainda são inexpressivos e nenhum deles refere-se ao uso da NBx como agente formador de filmes *LbL*. Os resultados obtidos neste estudo prospectivo mostraram ainda a não existência de pesquisas na produção de filmes *LbL* a base de NBx e PANI com aplicação em sensoriamento, pois não foram encontrados artigos e nem patentes publicadas com a combinação “Norbixin” AND “Polyaniline” AND “Thin film” AND “Layer-by-Layer” AND “Sensor”, tornando o estudo promissor, inovador e inédito.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, S.; Carolyn B. (2009). Artigo absorvente compreendendo uma película fina incluindo um agente ativo. PI 05206278.

Abegao, L. M. G.; Ribeiro, J. H. F.; Ribeiro, P. A.; Raposo, M. (2013). Nano-Molar Deltamethrin Sensor Based on Electrical Impedance of PAH/PAZO Layer-by-Layer Sensing Films. *Sensors*, 13 (8), 10167-10176.

Adhyapak, P.; Mahapure, P.; Aiyer, R.; Gosavi, S.; Mulik, U.; Amalnerkar, D. (2012). Effect of m-nitroaniline doping on the optical humidity-sensing characteristics of cobalt/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, (6), 3565-3574.

Alves, R. W. (2001). Extração e Purificação de Corantes de Urucum. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Alves, R. W. (2005). Extração de Corantes de Urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal e gás azeotropic. Dissertação de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Azusa, N.; Satoshi, W.; Takashi, I. (2015). Emulsifiable formulation of liposoluble substance. WO2015046365.

Barros, S. B. A.; Leite, C. M. S.; Brito, A. C. F.; Santos Jr., J. R.; Zucolotto, V.; Eiras, C. (2012). Multilayer films electrodes consisted of cashew gum and polyaniline assembled by the layer-by-layer technique: electrochemical characterization and its use for dopamine determination. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 1-10.

Bautista, A. R. P. L.; Moreira, E. L. T.; Batista, M. S.; Miranda, M. S.; Gomes, I. C. S. (2004). Subacute toxicity assessment of annatto in rat. *Food and Chemical Toxicology*, 42, 625–629.

Belin, T.; Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, 119, 105-118.

Blythe, T.; Bloor, D. (2002). *Electrical Properties of Polymers*. (2nd ed.). New York: Cambridge University Press.

Canevarolo Jr., S. V. (2006). *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. (2nd ed.). São Paulo: Artliber.

Chuay, J. A. S.; Izquierdo, J. E. E.; Oliver, S. P.; Rodríguez, E. M. (2014). Construcción y caracterización de electrodos de Vidrio/ITO/PANI para la medición de pH. *Revista de Ingeniería Electrónica, Automática y Comunicaciones*, 35 (3), 33-38.

Chung, G. S. (2013). Hydrogen seonsor using polyaniline on porous 3c-sic heterojunction and method for fabricating the same. KR20130026076.

Collins, P. (1992). The Role of Annatto in Food Colouring. *Food Ingredients and Processing International*, 23-27.

Cui, S. Q.; Wang, J.; Wang, X. L. (2015). Fabrication and design of a toxic gas sensor based on polyaniline/titanium dioxide nanocomposite film by layer-by-layer self-assembly. *RSC Advances*, 5 (72), 58211-58219.

Da Roz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N. (2015). *Nanoestruturas: princípios e aplicações*. Coleção Nanociência e Nanotecnologia, vol. 1. (1st ed.). Rio de Janeiro: Elsevier.

Da Silva, J. R. T.; Farias, E. A. O.; Filho, E. C. S.; Eiras, C. (2014). Development and characterization of composites based on polyaniline and modified microcrystalline cellulose with anhydride maleic as platforms for electrochemical trials. *Colloid and Polymer Science*, 293, 229-237.

Detsri, E.; Popanyasak, J. (2015). Fabrication of silver nanoparticles/polyaniline composite thin films using Layer-by-Layer self-assembly technique for ammonia sensing. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 467, 57-65.

Eggins, B. R. (2002). *Chemical Sensors and Biosensors*. (1st ed.). Londres: John Wiley.

Elizalde-Torres, J.; Hu, H.; Guadarrama-Santana, A.; García-Valenzuela, A.; Saniger, J. M.

(2008). Thermally assisted NO₂ and NH₃ gas desorption process in a polyaniline thin film based optochemical sensor. *Revista Mexicana de Física*, 54 (5), 358-363.

Farias, E. A. D.; Santos, M. C.; Dionisio, N. D.; Quelemes, P. V.; Leite, J. R. D. A.; Eaton, P.; Silva, D. A.; Eiras, C. (2015). Layer-by-Layer films based on biopolymers extracted from red seaweeds and polyaniline for applications in electrochemical sensors of chromium VI. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 200, 9-21.

Fratoddia, I.; Vendittia, I.; Camettib, C.; Russoa, M. R. (2015). Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: a mini review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 534-548.

Fuke, M. V.; Vijayan, A.; Kanitkar, P.; Aiyer, R. C. (2009). Optical Humidity Sensing Characteristics of Ag-Polyaniline Nanocomposite. *IEEE Sensors Journal*, 9, 648-653.

Garcom, A. L.; Fonseca, F. J.; Paterno, L. G. (2012). Solvent-Resistant Polymeric Sensors for Adulteration Detection in Liquid Fuels. *Sensor Letters*, 10, 866-873.

Galiani, P. D.; Malmonge, J. A.; Santos, D. P.; Malmonge, L. F. (2007). Compósitos de borracha natural com polianilina. *Polímeros*, 17 (2), 93-97.

Gordon, M. H.; Sotírios, K. (2003). Antioxidant Properties of Annatto Carotenoids. *Food Chemistry*, 83, 523-529.

Gómez-Ortíz, N. M.; Vázquez-Maldonado, I. A.; Pérez-Espadas, A. R.; Mena-Rejón, G. J.; Azamar-Barrios, J. A.; Oskam, G. (2010). Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 40-44.

Greenshields, M. W. C. C. (2011). Sensores Químicos Baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono. Tese de Doutorado em Ciência. Universidade Federal de Paraná.

Hoek, E. M. V.; Wong, M. C. Y.; Kaner, R. B. (2015). Membranas de polianilina, usos, e processos para as mesmas. BR1120150080235.

Hoek, E. M. V.; Wong, M. C. Y.; Kaner, R. B. (2015). Membranas de polianilina formadas pela inversão de fase para aplicações de osmose avançada. BR1120150285830.

Holme, I. (2006). Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy. *Coloration Technology*, 122, 235-251.

Hoppe, S.; Fischer, M. (2015). Processo para produção de um revestimento sobre um anel de pistão, bem como anel de pistão. PI05093457.

Hu, Y. F.; Zhang, Z. H.; Zhang, H. B.; Luo, L. J.; Yao, S. Z. (2011). Electrochemical determination of L-phenylalanine at polyaniline modified carbon electrode based on beta cyclodextrin incorporated carbon nanotube composite material and imprinted sol-gel film; *Talanta*, 84 (2), 305-313.

Jang, J. S.; Shin, K. H. (2011). Conductivity enhancement of polyaniline doped with organic acid and the fabrication method of polyaniline thin film. KR20110074305.

Júnior, F. G. S.; Picciani, P. H. S.; Rocha, E. V.; Oliveira, G. E. (2010). Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de curauá modificada com polianilina. *Polímeros*, 20 (5), 377-382.

Júnior, F. G. S.; Paiva, L. O.; Michel, R. C.; Oliveira, G. E. (2011). Modificação da fibra de coco com polianilina e o seu uso como sensor de pressão. *Polímeros*, 21 (1), 39-47.

Kadolph, S. J. (2008). Natural dyes: a traditional craft experiencing new attention. *Delta Kappa Gamma Bull*, 75 (1), 14-17.

Kaner, R. B.; Huang, J.; Weiller, B. H.; Virji, S. (2006). Synthetic method for conducting polymer nanofibers. WO2006073379.

Klaus, K.; Munch, N. L. (2015). Composition comprising norbixin as an orange/red pigment. US2015119474.

Kohno, Y.; Asai, S.; Shibata, M.; Fukuhara, C.; Maeda, Y.; Tomita, Y.; Kobayashi, K. (2014). Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 945-950.

Leonardo, S. B. (2007). Extração de pigmentos de urucum e estabilidade de seus extratos e de sementes. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

Li, Y.; Yang, M.; Lin Q. (2013). Polyaniline/titanium dioxide nanometer composite impedance type thin film gas sensor and preparation method thereof. CN102866181.

Lin, Q. Q.; Li, Y.; Yang, M. J. (2012). Gas sensing properties of layer-by-layer self-assembled ultrathin film of polyaniline/titanium dioxide. *Synthetic Metals*, 162, 2242-2249.

Liu, P. Y.; Zhang, C. R.; Feng, J.; Ma, Z. D. (2007). Polyaniline composite films fabricated by in-situ polymerized and layer-by-layer self-assembled for NH₃ gas sensor. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 20 (9), 1952-1957.

Liu, Y.; Cui, T. H. (2006). Glucose biosensors based on layer-by-layer nano self-assembled ion-sensitive field-effect transistors. *Sensor Letters*, 4 (3), 241-245.

Liu, Y.; Erdman, A. G.; Cui, T. H. (2007). Acetylcholine biosensors based on layer-by-layer self-assembled polymer/nanoparticle ion-sensitive field-effect transistors. *Sensors and Actuators A-Physical*, 136 (2), 540-545.

Luo, J.; Chen, Y. Z.; Ma, Q.; Liu, R.; Liu, X. Y. (2014). Layer-by-layer assembled ionic-liquid functionalized graphene-polyaniline nanocomposite with enhanced electrochemical sensing properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (24), 4818-4827.

Macdiarmid, A. G. (2001). Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (14), 2581-2590.

Mattoso, L. H. C. (1996). Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, 19

(4), 388-398.

Medeiros, E. S.; Martinez, R. A.; Fonseca, F. J.; Bernardes, R.; Gregorio, R.; Mattoso, L. H. C. (2008). Ultra-thin films of alternating semi-interpenetrating layers of a conducting polymer with thermosetting phenolic resins for sensor application. *Sensor Letters*, 6 (2), 330-338.

Melo, C. P. (2005). Use of conducting polypyrrole blends as gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109, 348-354.

Moreira, V. S. (2013). Atividade antioxidante e caracterização físico-química de variedades de urucueiros *in natura* e encapsulado. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Nobuhide, T. (2014). Cosmetic preparation. JP2014198706.

Oliva, A.; Codeghini, L.; Quiroz, R.; Rosales, A. (2011). Uso de películas de polianilina (PANI) sobre aceros al carbono como protector contra la corrosión y sensor de hidrógeno. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 26 (4), 89-99.

Oliveira Jr., O. N.; He, J. A.; Zucolotto, V.; Balasubramanian, S.; LI, L.; Nalwa, H. S.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. (2002). Layer-by-Layer polyelectrolyte-based thin films for electronic and photonic applications. *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, 1, 1-37.

Oliveira, J. E.; Scagion, V. P.; Grassi, V.; Correa, D. S.; Mattoso, L. H. C. (2012). Modification of electrospun nylon nanofibers using layer-by-layer films for application in flow injection electronic tongue: Detection of paraoxon pesticide in corn crop. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 171, 249-255.

Paetzold, R.; Schmid, G. (2009). Organo-magneto-resistive sensor and uses thereof. CN101427145.

Pajor-Swierzy, A.; Kolasinska-Sojka, M.; Warszynski, P. (2014). Polyelectrolyte films with

Prussian blue nanoparticles and conductive polymers. *Surface Innovations*, 2 (3), 184-193.

Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N. (2001). Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 24 (2), 228-235.

Prasannakumar, S.; Manjunatha, R.; Nethravathi, R.; Suresh, G. S.; Rajamathib, M.; Venkateshad, T. V. (2012). Non-enzymatic Reduction of Hydrogen Peroxide Sensor Based on (Polyaniline-polystyrene Sulphonate) - Carboxylated Graphene Modified Graphite Electrode. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 30 (6), 371-383.

Rigas, A. (2014). Ammonia gas detector using polyaniline thin film sensor. WO2014063169.

Rao, P.; Godbole, R. V.; Bhagwat, S. (2016). Chlorine gas sensing performance of palladium doped nickel ferrite thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 405, 219-224.

Shahid, M.; Ul-Islam, S.; Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331.

Shinde, N. M.; Deshmukh, P. R.; Patil, S. V.; Lokhande, C. D. (2013). Development of polyaniline/Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film based heterostructure as room temperature LPG sensor. *Sensors and Actuators A-Physical*, 193, 79-86.

Silva, C. H. B.; Galiote, N. A.; Huguenin, F.; Teixeira Neto, E.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. (2012). Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (28), 14052-14060.

Silva, G. S. (2006). Obtenção e avaliação dos parâmetros cinéticos do pigmento norbixina obtido das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) por termogravimetria. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal da Paraíba.

Silva, P. I. (2007). Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes

de urucum (*Bixa orellana* L.). Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa.

Song, M. J.; Lim, D. S.; Kim, J. H.; Lee, S. K. (2013). Selective voltammetric detection of dopamine on gold nanoparticles dispersed polyaniline nanocomposite modified bdd electrode in the presence of ascorbic acid. KR20130085737.

Stanislas, V.; Rene, L.; Waly, D. (2012). Preparation for sun protection. US2012149776.

Sun, J.; Zhu, Z. Y.; Lai, J. P.; Luo, J.; Liu, X. Y. (2015). Layer-by-layer Assembled Graphene/Polyaniline Nanocomposite Film and Applied in Electrochemical Sensing. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 36 (3), 581-588.

Takeshi, M.; Keiichi, T. (2007). Dioxin compound excretion-promoting agent. JP2007176834.

Teixeira, P. R. S.; Marreiro, A. S. D.; Farias, E. A. D.; Dionisio, N. A.; Silva, E. C.; Eiras, C. (2015). Layer-by-layer hybrid films of phosphate cellulose and electroactive polymer as chromium (VI) sensors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (7), 2129-2139.

Travain, S. A.; Bianchi, R. F.; Colella, E. M. L.; Andrade, A. M.; Giacometti, J. A. (2007). Dispositivos flexíveis de monitoramento de pH e de deflexão mecânica à base de polianilina. *Polímeros*, 17 (4), 334-338.

Toyo Ink Sc Holdings Co LTD. (2012). Aqueous dispersion of norbixin and method for producing the same. JP2012046573.

Ulman, A. (1991). Thermal stability of Langmuir-Blodgett and self-assembled films: a possible scenario for order-disorder transitions. *Advanced Materials*, 3, 298-303.

Vieira, N. C. S.; Fernandes, E. G. R.; Faceto, A. D.; Zucolotto, V.; Guimarães, F. E. G. (2011). Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in FET-based devices. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 160 (1), 312-317.

Vieira, N. C. S.; Figueiredo, A.; Fernandes, E. G. R.; Guimaraes, F. E. G.; Zucolotto, V. (2013). Nanostructured polyaniline thin films as urea-sensing membranes in field-effect devices. *Synthetic Metals*, 175, 108-111.

Wang, H.; Shuqi, F.; Yang, G. (2011). Method for preparing high-purity norbixin. CN101948628.

Wei, Y.; Fang, F.; Yang, W.; Guo, H.; Niu, X.; Sun, L. (2015). Preparation of a Nitrite Electrochemical Sensor Based on Polyaniline/ Graphene-Ferrocenecarboxylic Acid Composite Film Modified Glass Carbon Electrode and its Analytical Application. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26 (10), 2003-2013.

Weiller, B. H.; Virji, S.; Kaner, R. B.; Huang, J. (2011). Conducting polymer nanofiber sensors. US2007187239.

Weiller, B. H.; Virji, S.; Kaner, R. B.; Huang, J. (2007). Conducting polymer nanofiber sensors. US2005126909.

Xie, G. Z.; Sun, P.; Yan, X. L.; Du, X. S.; Jiang, Y. D. (2010). Fabrication of methane gas sensor by layer-by-layer self-assembly of polyaniline/PdO ultra thin films on quartz crystal microbalance. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 145 (1), 373-377.

Xu, D. M.; Guan, M. Y.; Xu, Q. H.; Guo, Y. (2013). Multilayer films of layered double hydroxide/polyaniline and their ammonia sensing behavior. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 64-70.

Yamasaki, H. (2011). Composição contendo polianilina, e, processo para a produção da mesma. PI06093507.

Zhi X., Lu, W.; Wang, W.; Gu, C.; Liu, K.; Bai, X.; Wang, E.; Dai, H. (2008). Converting Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes into Semiconductors by Boron/Nitrogen Co-Doping. *Advanced Materials*, 20, 3615-3619.

CAPÍTULO 2

**UMA PROPOSTA PARA O USO DA NORBIXINA, UM CAROTENOIDE
EXTRAÍDO DO URUCUM (*BIXA ORELLANA* L.), NA FORMAÇÃO DE FILMES
FINOS DO TIPO *LAYER-BY-LAYER***

**UMA PROPOSTA PARA O USO DA NORBIXINA, UM CAROTENOIDE
EXTRAÍDO DO URUCUM (*BIXA ORELLANA* L.), NA FORMAÇÃO DE FILMES
FINOS DO TIPO *LAYER-BY-LAYER***

Leonardo Pinheiro Fontinele¹, Edivaldo Leal Queiroz¹, Carla Eiras^{1,2}*

*¹Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV – CT, UFPI, Campus
Ministro Petrônio Portela, Teresina – PI, 64049-550, Brasil*

*²Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia, BIOTEC, Campus de Parnaíba,
UFPI, Parnaíba, PI, 64202-020, Brasil*

* E-mail: carla.eiras.ufpi@gmail.com

RESUMO

O urucuzeiro é uma planta nativa da América Central e do Sul, que ocorre na espécie *Bixa orellana* L. Do fruto do urucuzeiro são retiradas as sementes, conhecidas como urucum, em cuja superfície são encontradas a bixina e a norbixina, dois corantes naturais. A norbixina (NBx) classifica-se como um carotenoide de caráter aniônico, de grande interesse científico e tecnológico, porém ainda pouco explorado. Este estudo apresenta como proposta inovadora o uso da NBx na formação de filmes finos, preparados pela técnica *Layer-by-Layer (LbL)* de automontagem. A NBx, um pó vermelho intenso, obtido a partir da hidrólise alcalina da bixina, seguida de precipitação ácida, foi caracterizada pelas técnicas de Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente, a NBx foi empregada como agente formador de filme fino, ao ser imobilizada na superfície do eletrodo de ITO para testes eletroquímicos. O filme monocamada de NBx apresentou um comportamento irreversível com o aparecimento de dois processos de oxidação, definidos em +0,57 V e +0,73 V vs ECS. Posteriormente, foram preparados filmes bicamadas onde a NBx foi imobilizada em conjunto com a polianilina (PANI), um polímero condutor. Duas sequências de deposição foram propostas (ITO/PANI/NBx e ITO/NBx/PANI) e as medidas eletroquímicas mostraram que a presença da NBx na estrutura do filme bicamada não inibiu as propriedades condutoras da PANI. O sistema ITO/NBx/PANI foi selecionado para uma sequência de novos testes, na busca por se conhecer melhor o composto formado. Nestes testes, o filme de NBx/PANI mostrou-se estável, em 25 ciclos de varreduras sucessivas, com processos eletroquímicos governados por transferência de carga. Já os estudos da cinética de formação do filme mostraram que a deposição das bicamadas não ocorre de forma linear. O presente estudo destaca-se por seu caráter inovador, uma vez que a literatura não relata o uso da NBx como agente formador de filmes ou mesmo qualquer estudo a respeito de seu comportamento eletroquímico. Desta forma, este estudo cria subsídios para novas aplicações desse material.

Palavras-chave: urucum; norbixina; polianilina; filmes finos; *Layer-by-Layer*.

ABSTRACT

The achiote is a native plant from Central and South America, which occurs in the specie *Bixa orellana* L. From achiote fruit are collected the seeds, known as annatto, whose on surface are found the bixin and norbixin, two natural dyes. The norbixin (NBx) is classified as carotenoid with anionic character, of great scientific and technological interest, but still little explored. This study shows as innovative proposal the use of NBx in the formation of thin films prepared by Layer-by-Layer (LbL) self-assembly technique. The NBx is a dark red powder obtained from the alkaline hydrolysis of bixin, followed by acid precipitation. After obtaining the NBx, this was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Subsequently, NBx was employed as the thin film-forming agent, which was immobilized on the ITO electrode surface for electrochemical assays. The NBx monolayer film showed an irreversible behavior, with two oxidation processes, defined at +0.57 V and +0.73 V vs SCE. Subsequently, bilayer films were prepared where NBx was immobilized on conjunction with polyaniline (PANI), a conductive polymer. Two sequences of deposition were proposed: ITO/PANI/NBx and ITO/NBx/PANI. The electrochemical measurements showed that presence of NBx in the bilayer film structure does not inhibit the PANI conductive properties. The ITO/NBx/PANI system was selected for complementary characterization in search to better understand the formed composite. In these studies, the ITO/NBx/PANI film was stable after 25 cycles of successive scans and showed electrochemical mechanism controlled by charge transfer. Studies of the kinetics of formation of the film (by UV-visible spectroscopy) showed that the deposition of the consecutive bilayer does not occur in a linear correlation. This present study stands out for its innovative character, since the literature does not report the use of NBx as film-forming agent or any study on its electrochemical behavior. Thus, this study creates subsidies for new applications of this material.

Keywords: annatto; norbixin; polyaniline; thin films; Layer-by-Layer.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, na busca pelo desenvolvimento de novos materiais a nanotecnologia surge com novas possibilidades de processamento de materiais que atendam às necessidades do homem. Neste sentido, o processamento da matéria na forma de filme vem ganhando destaque e o conceito de filme fino é dado à matéria condensada disposta em uma ou mais camadas imobilizadas em uma superfície sólida, conhecida como substrato (Galembeck, 1998; Dúran et al., 2006).

Os filmes finos surgiram da necessidade de se produzir estruturas organizadas em escala molecular, possibilitando o controle de sua espessura, arquitetura e, conseqüentemente, de suas propriedades finais, tais como propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, eletroquímicas entre outras (Ferreira et al., 2004; Teixeira et al. 2015). Já os filmes nanoestruturados, além de suas dimensões em escala nanométrica (10^{-9} m), apresentam organização molecular dependente de parâmetros como a natureza do material e a técnica de processamento empregada para a formação do filme (Paterno et al., 2001).

A imobilização de diferentes materiais em estruturas multicamadas pode favorecer o aparecimento de efeitos sinérgicos que possibilitem o surgimento de novas propriedades ou ainda, a potencialização daquelas já conhecidas (Ulman, 1991; Gasparotto et al., 2011; Graça et al., 2014). Desta forma, a utilização de filmes finos em estrutura multicamadas é um dos métodos mais promissores para construção e investigação de dispositivos para diferentes fins, como por exemplo, aqueles empregados como camadas ativas na construção de sensores ou biossensores eletroquímicos (Crespilho et al., 2006; Farias et al., 2015).

Dentre as técnicas comumente empregadas para a formação de filmes finos nanoestruturados, destacam-se a de *Langmuir-Blodgett (LB)* e *Layer-by-Layer (LbL)*, por permitirem o controle da espessura e do empacotamento molecular, possibilitando a

disposição de moléculas individuais em arquiteturas altamente ordenadas, além do planejamento das propriedades finais destes filmes (Paterno et al., 2001; Zampa et al., 2007; Araújo et al., 2012). Os filmes formados pela técnica *LbL* destacam-se por constituírem estruturas supramoleculares formadas pela adsorção de camadas alternadas de materiais com cargas de sinais opostos seguido pela simplicidade experimental (Decher et al., 1992; Oliveira Jr et al., 2002; Da Roz, et al., 2015).

A natureza nanoestruturada dos filmes *LbL* permite que as interações entre os componentes sejam maximizadas, impulsionando a busca por novos materiais para a preparação dos filmes, que ao serem combinados em estruturas multicamadas possam otimizar o desempenho de diferentes dispositivos (Ferreira et al., 2003).

Dentre os diferentes materiais empregados para o desenvolvimento de filmes *LbL*, até onde sabemos, nenhum estudo foi encontrado empregando a norbixina (NBx) para este fim. A NBx é um corante natural extraído da superfície das sementes do fruto do urucuzeiro (Silva, 2007), e por possuir caráter aniônico, devido a grupamentos carboxílicos presentes em sua estrutura (Kohno et al., 2014), torna-se um material atraente para que seja intercalado com outros materiais via adsorção eletrostática, como proposto por Decher (1992).

O Urucuzeiro (Figura 1A) é uma planta nativa da América Central e do Sul que pertence à família *Bixaceae* e ao gênero *Bixa*, tendo como espécie mais frequente a *Bixa orellana* L. (Bautista et al., 2004). Do fruto do urucuzeiro (Figura 1B) são extraídas as sementes, que após serem trituradas produzem um pó bastante utilizado como colorífico (colorau), chamado urucum, que vem do tupi *uru'ku*, que significa vermelho. Além de seu uso na indústria alimentícia e culinária (Giuliano et al., 2003), o urucum também é matéria-prima nas indústrias de cosméticos, têxtil e farmacêutica (Silva, 2007).

A produção mundial de sementes de urucum é de 18 mil toneladas/ano (Senra, 2010). Neste cenário, o Brasil surge como maior produtor mundial, sendo responsável por 12 mil

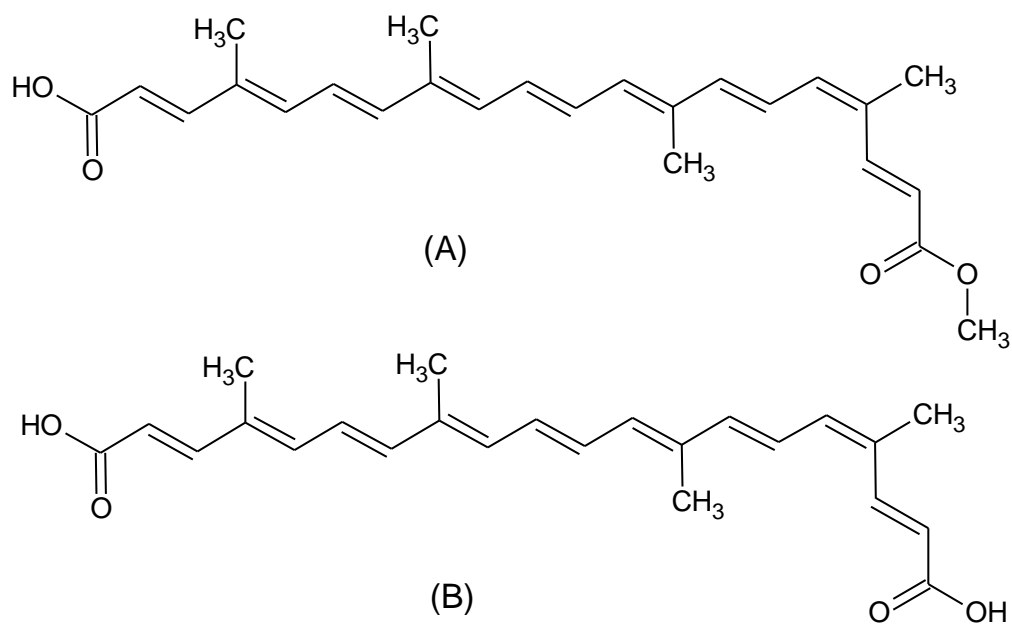
toneladas/ano, onde cerca de 70% destina-se à produção do colorau (IBGE, 2012). Da superfície das sementes de urucum extraem-se os pigmentos *cis*-bixina (Figura 2A) e *cis*-norbixina (Figura 2B), sendo que a *cis*-bixina corresponde a 80% dos corantes totais (Silva, 2006).

Figura 1 – Fotos de *Bixa orellana* L. (A) Urucuzeiro e (B) Fruto com sementes do urucum.



Fonte: Silva (2006).

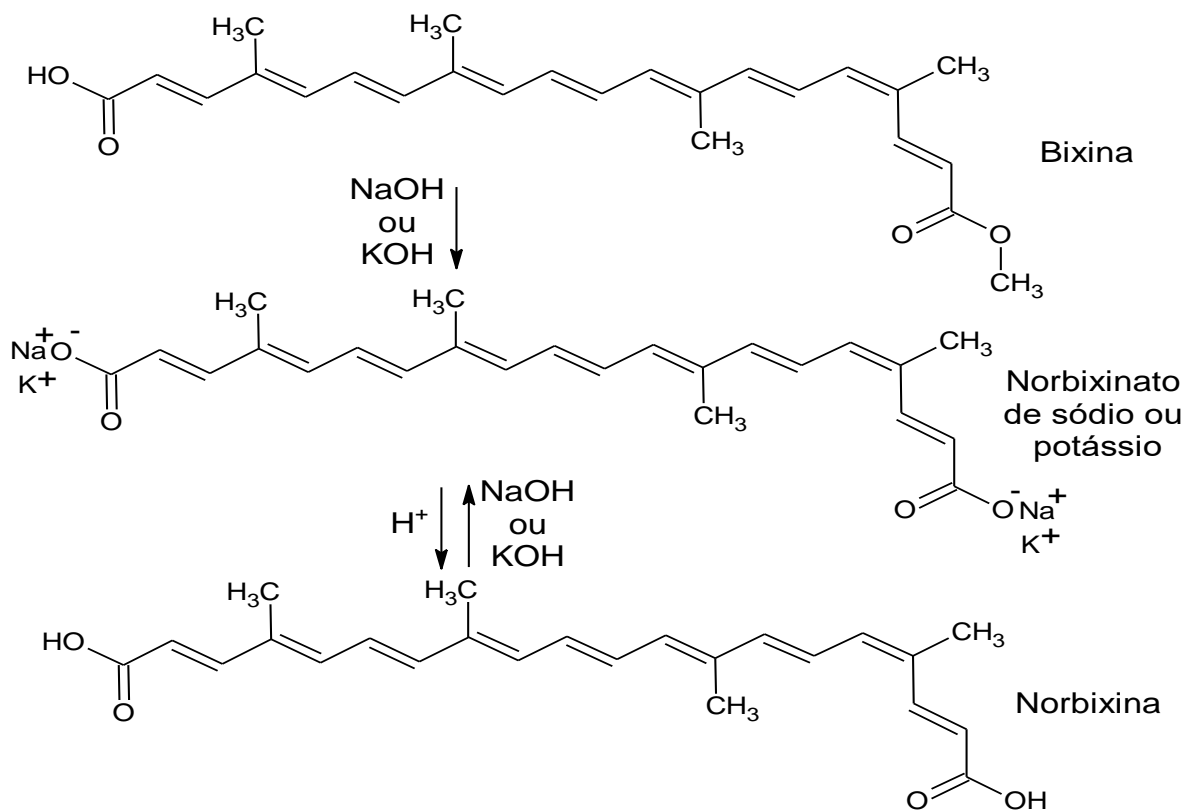
Figura 2 – Estrutura química da (A) *cis*-bixina e (B) *cis*-norbixina.



Fonte: Silva (2006).

Uma estratégia para aumentar a produção da NBx, tem sido a hidrólise alcalina da bixina, seguida de precipitação em meio ácido (Figura 3) (Alves, 2001; Moreira, 2013).

Figura 3 – Reação de obtenção da NBx.



Fonte: Silva (2007).

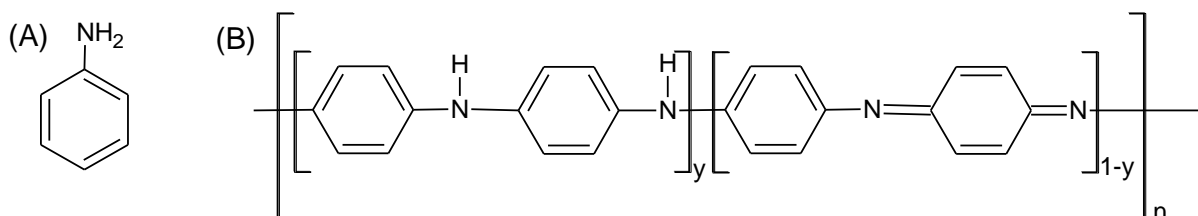
A hidrólise alcalina da bixina é realizada empregando-se NaOH ou KOH, e o produto resultante é chamado de norbixinato de sódio ou de potássio, dependendo da base empregada. Posteriormente, ao norbixinato é adicionado uma solução ácida, com pH menor que 4,0 para que haja a precipitação da NBx (Batista, 1994; Pimentel & Stringheta, 1999; Silva, 2007; Stringheta & Silva, 2008).

O carotenoide NBx (C₂₄H₂₈O₄) é um ácido dicarboxílico que contém nove ligações duplas conjugadas e possui como características o fato de ser atóxico, lipossolúvel, pouco solúvel em etanol e acetona (Silva 2006; Leonardo, 2007; Silva, 2007). A NBx degrada-se na

presença de oxigênio, de luz visível, em temperaturas acima de 180 °C e em solução quando se muda o pH (Alves, 2005; Silva 2006; Leonardo, 2007). A NBx possui propriedade antioxidante e antimicrobiana (Collins, 1992; Gordon & Sotirios, 2003), e é utilizado em produtos lácteos, como colorífico e nas indústrias cosmética e têxtil, (Alves, 2005).

Além da NBx, outro material de interesse no desenvolvimento de filmes *LbL* são os polímeros sintéticos com características condutoras, dentre os quais podemos destacar o polímero resultante da polimerização do monômero anilina (Figura 4A), denominado de polianilina ou PANI (Figura 4B). A PANI chama atenção por sua estabilidade térmica, ambiental e química, fácil processamento e baixo custo de produção, além de suas propriedades elétricas, ópticas, eletrocromáticas e anticorrosivas (Mattoso, 1996; MacDiarmid, 2001; Blythe & Bloor, 2002).

Figura 4 – Estrutura química (A) da anilina e (B) da PANI.



Fonte: Maia et al. (2000).

A PANI é um polímero intrinsecamente condutor de caráter catiônico, o qual tem sido largamente empregado na preparação de filmes finos aplicados a sensores eletroquímicos (Barros et al., 2012; Da Silva et al., 2014; Farias et al., 2015; Teixeira et al., 2015). Além de seu interesse no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos, a PANI pode ser aplicada como janelas inteligentes, células solares, diodos emissores de luz, baterias recarregáveis, capacitores, em microeletrônica, entre outros (Mattoso, 1996; Olad & Nabavi, 2007; Guimarães, 2012).

Este polímero pode ser sintetizado pelas rotas química ou eletroquímica (Mattoso,

1996; Galiani et al., 2007; Abalyaeva & Efimov, 2011), mas em ambos os casos a PANI poderá apresentar cinco graus de oxidação, representados pela variação do valor de y da Figura 4B, bem descritos na literatura (Mattoso, 1996; MacDiarmid, 2001; Oueiny et al., 2014).

Dentro do exposto, este trabalho teve como objetivo empregar a NBx como agente formador de filme fino depositado pela técnica *LbL* de automontagem na forma monocamada e bicamada para o estudo de suas propriedades eletroquímicas. Para compor as estruturas em bicamadas a NBx foi imobilizada em conjunto com a PANI. Os filmes *LbL* foram estudados empregando-se as técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia na Região Ultravioleta Visível (UV-VIS). Já a PANI e a NBx empregadas na formação de filmes *LbL*, foram caracterizadas por Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem padrão analítico e são eles: hidróxido de sódio (IMPEX), ácido sulfúrico (IMPEX), ácido clorídrico (ISO FAR), acetona (ISO FAR), N,N-dimetilacetamida (VETEC), Dimetilsufóxido (VETEC), ácido cítrico anidro (Synth), persulfato de amônio (Synth), hidróxido de amônio (Synth) e hidrogenofosfato dissódico (Synth). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Milli-Q).

2.2 Extração da NBx do urucum

A extração da NBx foi feita a partir das sementes do urucum (*Bixa orellana* L.), con-

forme o trabalho de Costa & Chaves (2005). Inicialmente 40 g de sementes do urucum foram transferidas para um béquer de 500 mL. Em seguida, adicionou-se às sementes 80 mL de uma solução de NaOH 5% e a mistura final foi mantida em agitação durante 5 minutos. Ao final deste período, a solução foi filtrada em algodão.

Posteriormente, à solução filtrada foi adicionado 3 mL de HCl, gota a gota, até se observar uma mudança de coloração de alaranjado para vermelho escuro, com a formação de precipitado nas paredes do béquer. Em seguida, a solução foi filtrada e o filtrado lavado com água destilada para redução da acidez do mesmo. A lavagem foi realizada até que o pH da solução filtrada atingisse valor entre 5,5 e 6. A NBx obtida foi seca em estufa à 70 °C, depois foi pulverizada em almofariz e armazenada em frasco âmbar ao abrigo de luz e umidade.

2.3 Síntese da PANI

A síntese da PANI foi realizada a partir da rota química conforme descrito por Guimarães e colaboradores (2012). O pó, com coloração verde escuro característico da forma de sal de esmeraldina (SE) da PANI, foi transferido para um béquer contendo 1,0 L de hidróxido de amônio (NH_4OH) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A mistura foi mantida sob agitação mecânica por um período de 24 horas, para que ocorresse a desprotonação do polímero. Ao final a solução foi filtrada a vácuo e lavada diversas vezes com água ultrapura obtendo-se um pó de coloração marrom escuro, característico da PANI na forma de base de esmeraldina (BE). A PANI desprotonada foi seca em estufa a 60 °C por 8 horas e em seguida triturada e armazenada em frasco âmbar em atmosfera com baixa umidade, até sua utilização.

2.4 Preparo das soluções empregadas na deposição dos filmes *LbL*

2.4.1 Solução de NBx

Uma solução 0,5 g L⁻¹ de NBx foi preparada, utilizando-se N,N-Dimetilacetamida (DMAc) como solvente. Posteriormente foi preparada, uma solução tampão ácido cítrico-fosfato pH 6,0 a partir de soluções padrões de 0,1 mol L⁻¹ de ácido cítrico (C₆H₈O₇) e 0,2 mol L⁻¹ de hidrogenofosfato dissódico (Na₂HPO₄). Finalmente, adicionou-se 1,5 mL de solução 0,5 g L⁻¹ de NBx solubilizada em DMAc em 13,0 mL de solução tampão ácido cítrico-fosfato pH 6,0, resultando em uma solução de concentração final igual a 5,2 x 10⁻² gL⁻¹ de NBx, em pH 6,2.

2.4.2 Solução de PANI

A solução de PANI empregada na deposição dos filmes bicamadas, foi preparada a partir de uma massa de 0,47 g de BE em 25 mL de DMAc, que foi mantida sob agitação por 12 horas e posteriormente filtrada. A solução resultante apresentou uma concentração final de 13,32 g L⁻¹ de PANI em DMAc.

Em seguida, uma alíquota de 6 mL dessa solução de PANI em DMAc foi dopada adicionando-se 52 mL de uma solução aquosa de H₂SO₄ pH 2,8. Após a adição o pH da solução foi ajustado para 2,8 utilizando uma solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ (Teixeira, 2015).

2.5 Preparo dos substratos

Para os estudos eletroquímicos, tanto os filmes monocamadas de NBx quanto os filmes bicamadas de NBx e PANI foram depositados sobre, lâminas de ITO, também chamadas de substrato. As lâminas de ITO, nada mais são que lâminas de vidro recobertas

com óxido de estanho dopado com índio (ITO). Já para a caracterização por UV-VIS, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro comum. Previamente à deposição dos filmes, todas as lâminas (ITO e vidro) foram limpas com água e detergente e secas com fluxo de ar e, em seguida estas lâminas foram limpas via plasma.

A limpeza via plasma, foi utilizada para remoção de impurezas ainda presentes nos substratos sem afetar sua superfície, mas tornando-a mais hidrofílica. Os parâmetros utilizados para esta etapa estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1 – Parâmetros utilizados na limpeza dos substratos via plasma.

Tempo de Plasma: 2 minutos	Frequência: 50 kHz
Gás: Nitrogênio	Pressão: 200 mTorr
Nível de Gás: $\sim 12,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	Ventilação Atmosférica: 2 minutos
Estabilização do Gás: 1 minuto	Alarme de Vácuo: 2 minutos

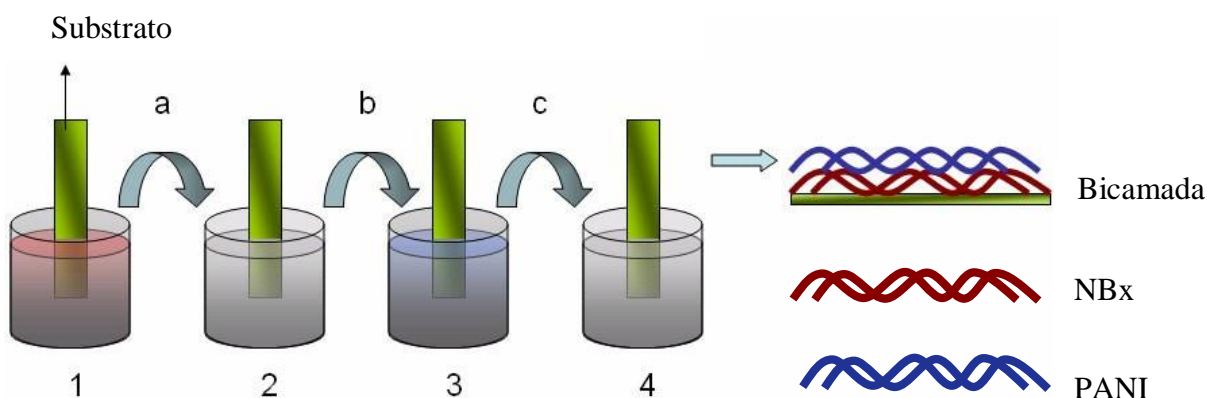
Fonte: A autoria Própria (2016).

2.6 Deposição dos filmes pela técnica *Layer-by-Layer*

Para deposição dos filmes foi utilizada a técnica *Layer-by-Layer* de automontagem, conforme ilustra a Figura 5. Inicialmente, o substrato previamente limpo (seção 2.5) foi imerso na solução de NBx durante 4 minutos. Em seguida, o conjunto substrato/monocamada, ITO/NBx foi imerso na solução de lavagem (tampão ácido cítrico-fosfato pH 6,2) para remoção do material não adsorvido e, posteriormente o filme monocamada de NBx foi seco sob leve fluxo de N₂. Para a constituição do filme bicamada, o sistema ITO/NBx foi imerso na solução de PANI (pH 2,8) por 5 minutos. Ao término do tempo, o sistema ITO/NBx/PANI foi imerso em uma solução de lavagem (H₂SO₄ pH 2,8) e por fim seco novamente com N₂.

Obtendo-se ao filme bicamada NBx/PANI para caracterização. Para efeitos de comparação também foi estudado o filme de PANI/NBx, contendo a NBx como camada mais externa do filme.

Figura 5 – Preparação esquemática de um filme 1-Bicamada *LbL*. Um substrato sólido é imerso na solução de NBx (1). No seguinte passo (a), o excesso de moléculas é removido por imersão do substrato na solução de lavagem (2). O substrato contendo a camada de NBx é posteriormente (b) imerso na solução de PANI (3). As moléculas não adsorvidas são removidas (c) na solução de lavagem (4).



Fonte: Adaptado de Crespilho et al., 2006.

2.7 Caracterização

As amostras de NBx e de PANI, ambas em pó, foram caracterizadas pela técnica de Difractometria de Raios-X (DRX) utilizando-se o equipamento Shimadzu XRD-6000, voltagem 40 kV, corrente 30 mA, faixa de varredura de 5 – 75 graus, velocidade de 2 graus min^{-1} , radiação de Cu-K α e comprimento de onda de 0,1542 nm. A NBx e a PANI também foram caracterizadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se o equipamento Shimadzu IRAffinity-1, na região entre 4000 e

400 cm^{-1} , em Brometo de Potássio a 1%.

A solução de NBx preparada com DMAc e a solução de PANI em H_2SO_4 foram diluídas, respectivamente, na proporção 1:14 e 1:3 (Solução/Solvente), para caracterização por Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-VIS), utilizando-se o equipamento T80 PG Instruments Ltd, onde foram obtidos os espectros na faixa de varredura entre 1000 e 190 nm, intervalo de 1 nm, lâmpada de tungstênio/deutério e usando-se cubeta de quartzo. Para a investigação do crescimento dos filmes foram feitas uma varredura a cada bicamada adsorvida sobre o substrato de vidro utilizando-se da mesma técnica.

As medidas de Voltametria Cíclica (VC) foram realizadas em um equipamento Dropsens μStat 400 BiPotenciostat/Galvanostat, tendo como eletrodo de referência o eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), como eletrodo de trabalho filme *LbL* monocamada de NBx ou bicamada de NBx e PANI adsorvido sobre o ITO e como contra eletrodo, o eletrodo de fio platina com área de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

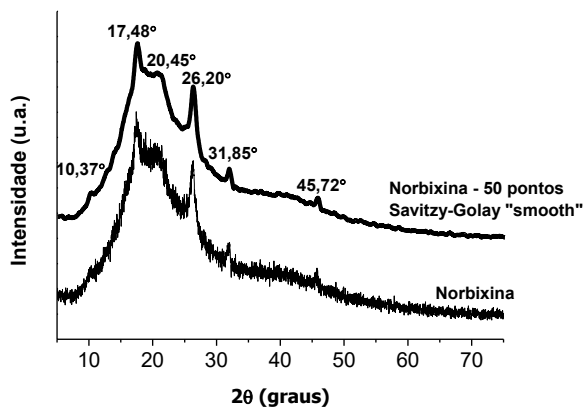
3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O difratograma de Raios X obtido para o pó da norbixina é apresentado na Figura 6. Com o objetivo de melhorar a identificação dos picos de cristalinidade observado para a NBx, foi realizada a suavização do difratograma empregando-se a ferramenta *Smooth* do programa computacional Origin 8.0.

Os picos nas posições (2θ) de aproximadamente $10,37^\circ$, $17,48^\circ$, $20,45^\circ$, $26,20^\circ$, $31,85^\circ$ e $45,72^\circ$ foram observados, indicando que a NBx é um composto semicristalino, pois qualitativamente, apresenta difratograma com característica de composto amorfo com picos que

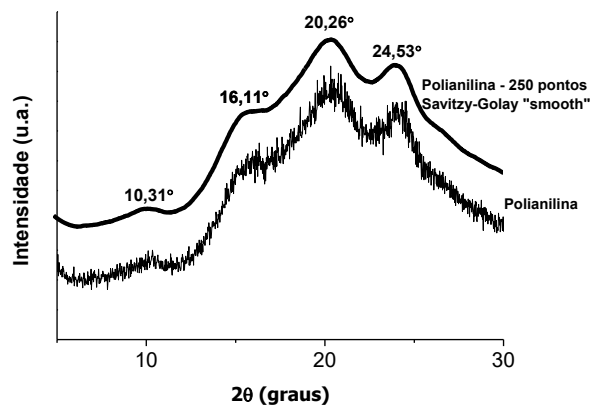
representam a presença de regiões de cristalinidade. Maiores informações relacionadas aos planos cristalinos não puderam ser descritas aqui, devido à escassez de estudos na literatura.

Figura 6 – Difratoograma de Raios X do pó de NBx com e sem suavização.



A Figura 7 apresenta o difratograma para o pó da PANI na forma de base esmeraldina. Novamente procedeu-se com a suavização do difratograma, a partir da ferramenta *Smooth* encontrada no programa computacional Origin 8.0, a fim de melhorar a observação dos picos nas posições 2θ.

Figura 7 – Difratoograma de Raios X do pó de PANI com e sem suavização.



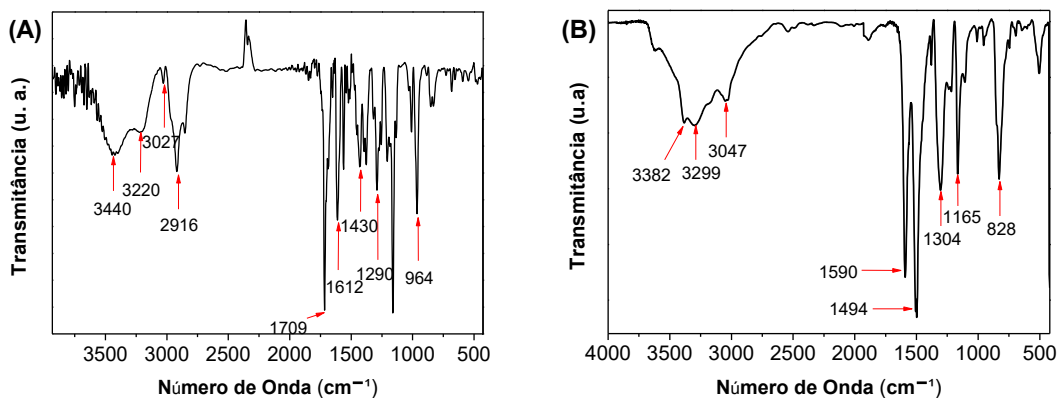
O difratograma obtido para a PANI apresentou picos nas posições (2θ) de aproximadamente 10,31°, 16,11°, 20,26°, 24,53°. De acordo com trabalhos anteriores, em que

modelos computacionais foram comparados aos resultados experimentais, estes picos correspondem aos planos cristalinos (002), (010), (200), (210) e mostram a semicristalinidade da PANI (Luzny et al, 2002; Vilela, 2007).

3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 8 apresenta o espectro de FTIR obtido para a NBx, sendo que as principais atribuições dos picos estão descritas na Tabela 2. A presença das bandas na região 3440 cm^{-1} e 3220 cm^{-1} correspondem ao estiramento O-H, nas formas *cis* e *trans*, respectivamente, presentes na NBx, confirmando que ao final do processo de extração são obtidas as duas formas da NBx, como descrito na literatura (Silva, 2006; Silva, 2007).

Figura 8 – Espectro de Infravermelho do pó de (A) NBx e (B) PANI.



A Figura 8B apresenta o espectro de FTIR obtido para a PANI, também neste caso, na Tabela 2 estão descritas as principais bandas encontradas para o polímero condutor, na forma de base esmeraldina. Dentre estas bandas podemos destacar aquelas observadas na região 1590 cm^{-1} e 1494 cm^{-1} as quais referem-se aos anéis quinoide e benzenoide, respectivamente, presentes na estrutura da PANI, e também na região 3299 cm^{-1} e 3382 cm^{-1} referente aos hidrogênios da amina secundária da PANI ligados, por ligações de hidrogênio, a outras

cadeias do polímero e hidrogênios da amina secundária sem ligações de hidrogênio, respectivamente (Karim, 2005).

Quadro 2 – Atribuições das principais bandas observadas para a NBx e a PANI.

NBx		PANI	
Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3220 e 3440	Estiramento O-H (ligado a C)	3382	N-H de amina secundária (H livre)
3027	Estiramento C _{sp2} -H (Olefinas)	3299	N-H de amina secundária (H ligado)
2916	Estiramento C _{sp3} -H	3047	C-H do anel benzenoide
1709	Estiramento C=O	1590	C=C do anel quinoide
1612	Estiramento C=C (Olefinas)	1494	C=C do anel benzenoide
1430	Deformação C _{sp3} -H	1304	C-N de aminas aromáticas
1290	Estiramento C-O	1165	S(=O) ₂ do H ₂ SO ₄
964	Deformação C _{sp2} -H (Olefinas)	828	C-H do anel benzenoide (fora do plano)

Fonte: Autoria Própria (2016).

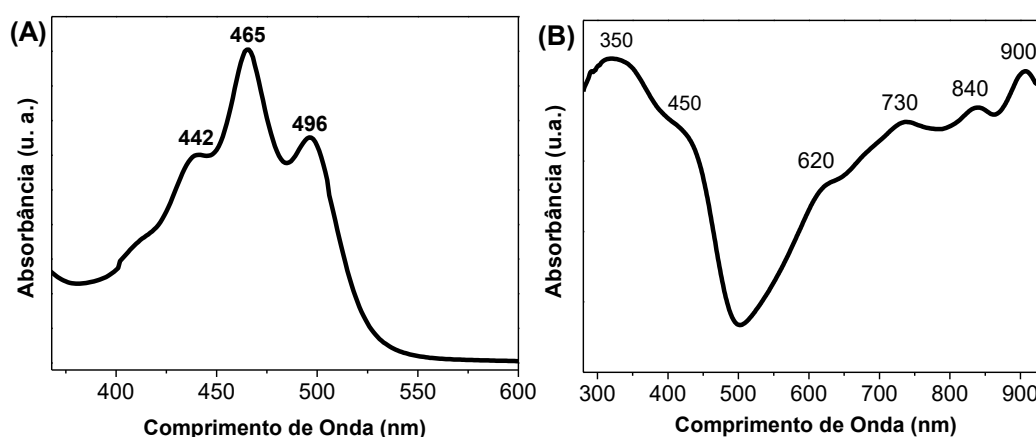
3.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-VIS)

O espectro de absorção da solução de NBx em DMAc, é mostrado na Figura 9A, e três transições eletrônicas podem ser observadas em 442, 465 e 496 nm. A absorbância máxima, foi obtida em 465 nm, e é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da NBx (Pavia et al., 2001; Silva, 2007,

Scotter, 2009).

A Figura 9B apresenta o espectro de absorção da solução de PANI, onde se observa transições eletrônicas em 350, 450, 620, 730, 840 e 900 nm. A banda em 350 nm é atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem nos segmentos benzênicos existentes na PANI, enquanto que as bandas em 450, 730, 840 e 900 nm se devem às transições polarônicas do polímero, dopagem da PANI, e ainda a banda em 620 nm é atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos (Bhat et al., 2002; Izumi et. al., 2006; Kavitha et al., 2012).

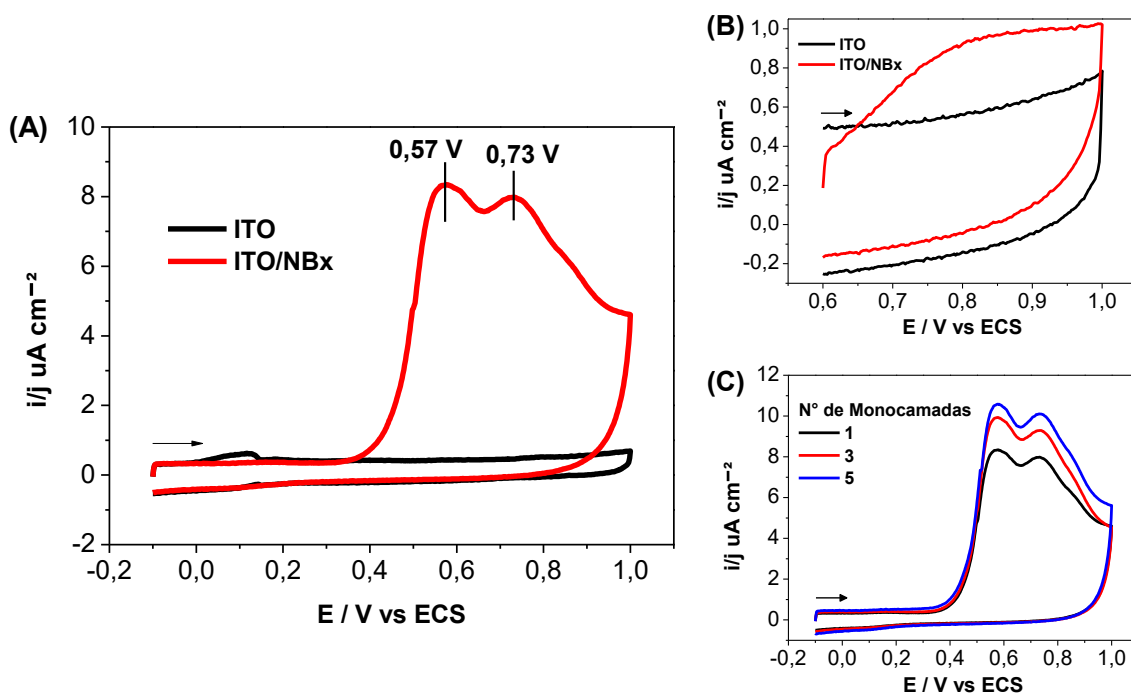
Figura 9 – Espectro de absorção na região do UV-VIS para (A) a solução de NBx em DMAc e (B) Solução de PANI.



3.4 Caracterização Eletroquímica

Uma extensiva busca em bancos de patentes e periódicos mostrou o caráter inovador desta proposta no que se refere à formação de filmes finos a base de NBx. Da mesma forma, nenhum relato a respeito do estudo da atividade eletroquímica da NBx foi encontrado. A Figura 10, mostra a resposta eletroquímica do filme monocamada de NBx imobilizado sobre ITO.

Figura 10 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ITO não modificado e modificado com filme monocamada de NBx. (B) Voltamograma cíclico do sistema ITO/NBx na faixa de varredura entre 0,6 e 1,0 E/V vs ECS. (C) Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de ITO/NBx com diferentes monocamadas. Os Voltamogramas foram obtidos em tampão ácido cítrico-fosfato pH 2,80, a 50 mVs^{-1} .

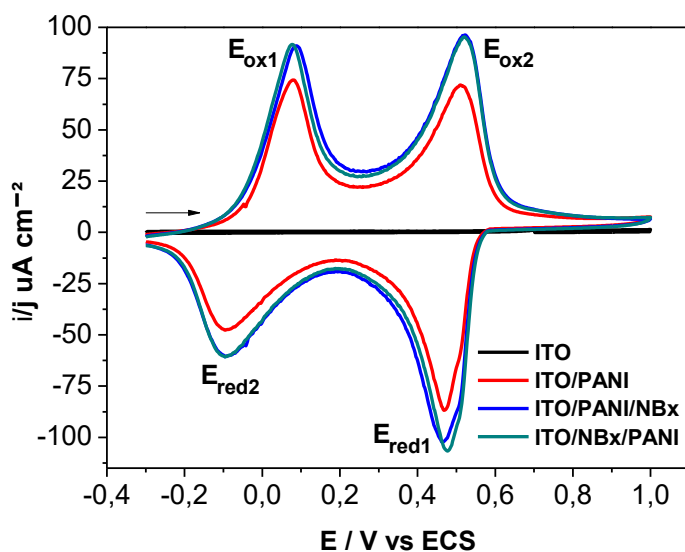


A Figura 10A mostra as respostas eletroquímicas do eletrodo de ITO não modificado e modificado com uma monocamada de NBx. Nas condições experimentais empregadas, o ITO não mostra qualquer eletroatividade, sendo assim, podemos atribuir os processos irreversíveis de oxidação observados em +0,57 V e +0,73 V vs ECS, ao corante imobilizado sobre o ITO, onde o segundo processo de oxidação é dependente do primeiro. (Figura 10B). Na Figura 10C foi observado um aumento nos valores de densidade de corrente, para os processos de oxidação, em função do aumento do número de monocamadas depositadas.

Posteriormente, foram preparados filmes bicamadas de PANI e NBx a partir da adsorção alternada destes materiais, uma vez que interações eletrostáticas são possíveis

devido as características aniônicas da NBx associadas ao caráter de polieletrólito catiônico da PANI. Duas seqüências de deposição foram propostas sendo que em uma delas a NBx constituía a camada mais externa do filme, ITO/PANI/NBx, enquanto na outra, a camada mais interna, ITO/NBx/PANI. As respostas eletroquímicas destes filmes são mostradas na Figura 11, juntamente com a resposta do filme de PANI na ausência de NBx e do eletrodo de ITO não modificado.

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes bicamada, preparados em duas seqüências distintas de deposição: ITO/PANI/NBx e ITO/NBx/PANI. Os voltamogramas foram obtidos em solução de H₂SO₄ pH 2,80, a 50 mVs⁻¹.



Com exceção do voltamograma obtido para o ITO não modificado, os demais apresentados na Figura 11, mostram processos redox característicos da PANI os quais são bem descritos na literatura (Huang et al., 1986; Mattoso, 1996; Kang et al., 1998; Song & Choi, 2013). Durante a varredura anódica, dois processos de oxidação são observados. Em +0,08 V (E_{ox1}) ocorre a transição da PANI de sua forma de sal leucoesmeraldina (SLE) para sal de esmeraldina (SE), já em +0,51 V (E_{ox2}) ocorre a conversão da forma de SE para a base

pernigranilina (BPG). Na varredura catódica, dois processos de redução são observados, sendo o primeiro, definido em +0,47 V (E_{red1}), resultante da transição de BPG em SE, enquanto o segundo refere-se a transição da forma SE para SLE em -0,09 V (E_{red2}).

Além do comportamento característico da PANI, Figura 11, nota-se que a NBx não suprime a eletroatividade da PANI, quando presente na estrutura bicamada. Além disso, os valores de densidade de corrente, para as duas sequencias de deposição, foram os mesmos. No entanto, cabe ressaltar que a presença da NBx no filme promove um aumento na corrente da PANI quando comparados aos valores obtidos para o filme de PANI na ausência do corante.

Ainda na Figura 11, para a sequência ITO/PANI/NBx, foi observado um pequeno deslocamento no valor do E_{ox1} , de +0,08 V para +0,09 V e do E_{red1} , de +0,47 V para +0,46 V, provavelmente devido às interações em nível molecular entre a PANI e a NBx. Diante destas observações a sequência de deposição ITO/NBx/PANI foi selecionada para as etapas de estudos posteriores.

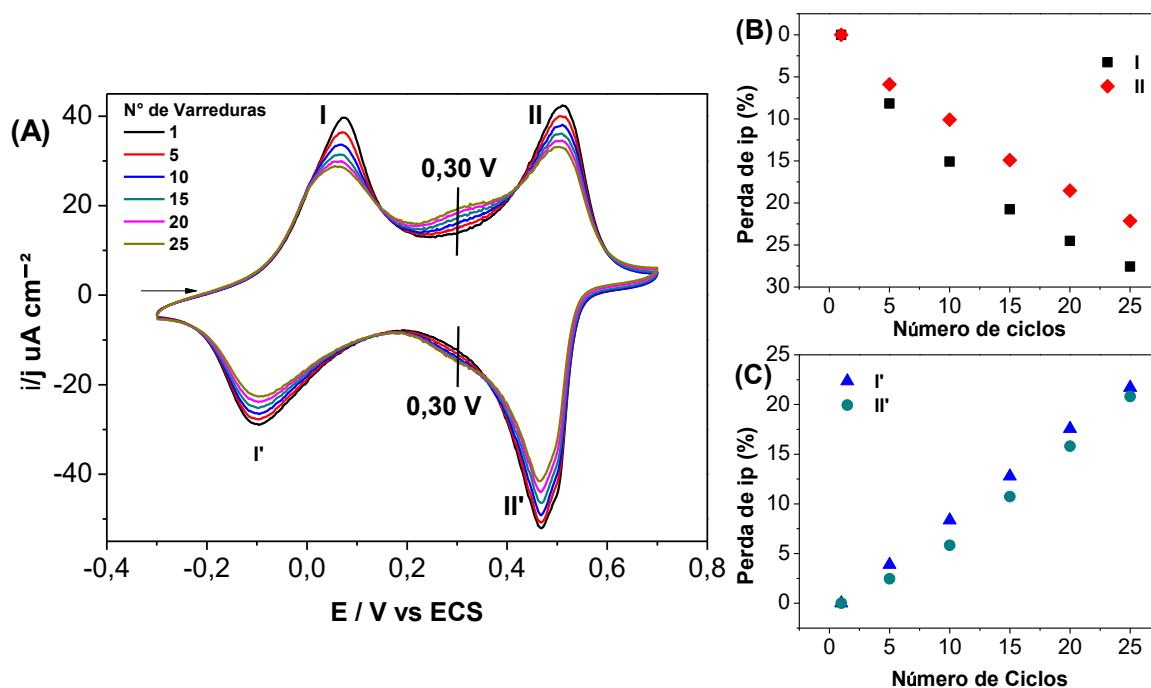
Uma propriedade importante a ser investigada em sistemas eletroquímicos refere-se a sua estabilidade, a qual terá implicações diretas na reprodutibilidade e na usabilidade dos dispositivos, como por exemplo, para a construção de um sensor eletroquímico (Farias et al., 2015). No estudo da estabilidade do filme de NBx/PANI, foram realizados 25 ciclos de varredura e as respostas eletroquímicas são mostradas na Figura 12A.

Após a realização de vários ciclos de varredura, em meio ácido, do filme *LbL* houve o aparecimento de um par redox intermediário na região de 0,30 V vs ECS, indicando a presença dos grupos benzoquinona e hidroquinona correspondentes aos produtos de degradação ácida e irreversível da PANI (MacDiarmid, 2001; Dhand et al., 2011).

Com o objetivo de se realizar uma investigação de caráter quantitativo em relação à estabilidade dos filmes produzidos, foram construídos gráficos mostrando o percentual da perda de intensidade dos picos de corrente para cada processo do filme de ITO/NBx/PANI,

presente no filme estudado, em função do número de ciclos de varredura, Figuras 12B e 12C. Foi observado que a medida que o filme *LbL* é submetido a várias varreduras sucessivas, totalizando 25 varreduras, a densidade de corrente de pico dos processos redox diminuem, mostrando uma redução de corrente de 28% para o processo I, de 22% para os processos II e I' e de 21% para o processo II'.

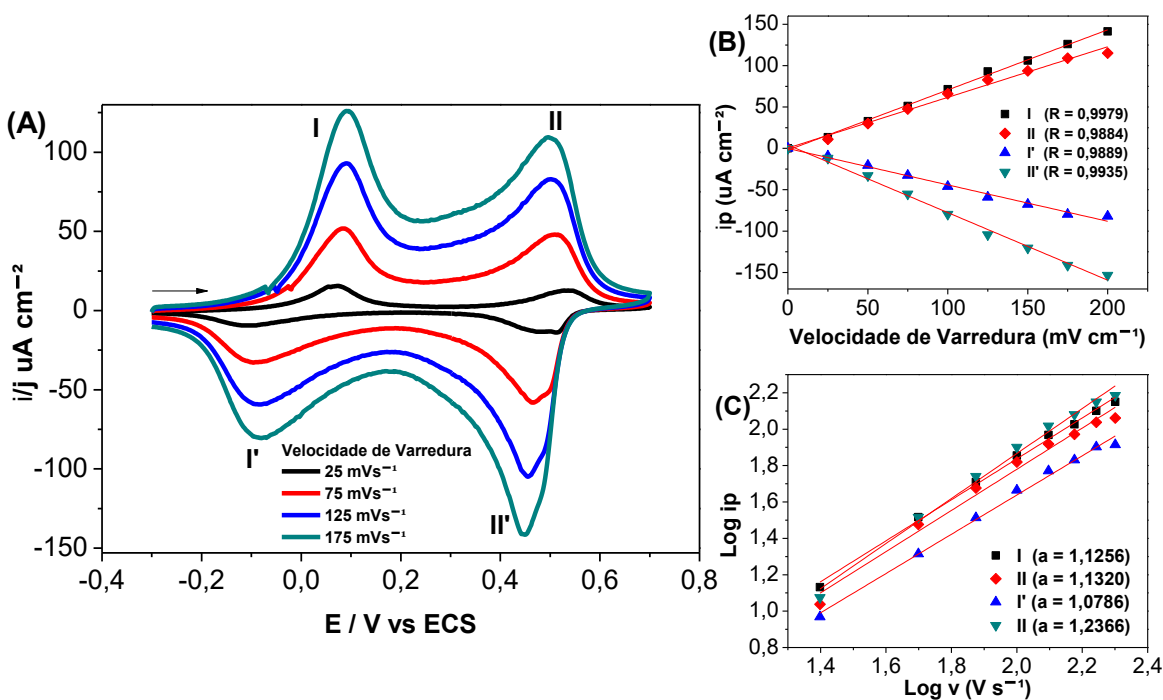
Figura 12 – (A) Estudo de estabilidade eletroquímica do filme ITO/NBx/PANI. Os voltamogramas foram obtidos durante ciclos sucessivos de varredura em solução de H₂SO₄ pH 2,80, a 50 mVs⁻¹. Estudo da perda de densidade de corrente de pico (ip) em função do número de ciclos para os processos (B) anódicos e (C) catódicos do filme.



A influência da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do filme ITO/NBx/PANI foi avaliada e é mostrada na Figura 13A. Já a relação linear entre a velocidade de varredura e a corrente de pico para cada processo redox do filme é mostrado na Figura 13B. A linearidade observada confirma a estabilidade termodinâmica do filme *LbL* dentro das condições experimentais empregadas (Kelly et al., 2007). Esta correlação sugere

ainda que a propagação de cargas na interface eletrodo/solução acontece de forma homogênea e que os processos eletroquímicos são governados principalmente por transferência de cargas, uma vez que a relação de i_p vs v mostrou um coeficiente de correlação linear de $R = 0,9979$ (I), $R = 0,9884$ (II), $R = 0,9889$ (I') e $R = 0,9935$ (II') (Prunean et al., 1999; Xie et al., 2008; Benabdellah et al., 2011). Os resultados apresentados na Figura 13C, sugerem que o filme está fortemente adsorvido na superfície do eletrodo, uma vez que a relação entre $\log v$ vs $\log i_p$ revelou um coeficiente angular com valores de 1,1256 (I); 1,1320 (II); 1,0786 (I') e 1,2366 (II') (Bard & Faulkner, 2001).

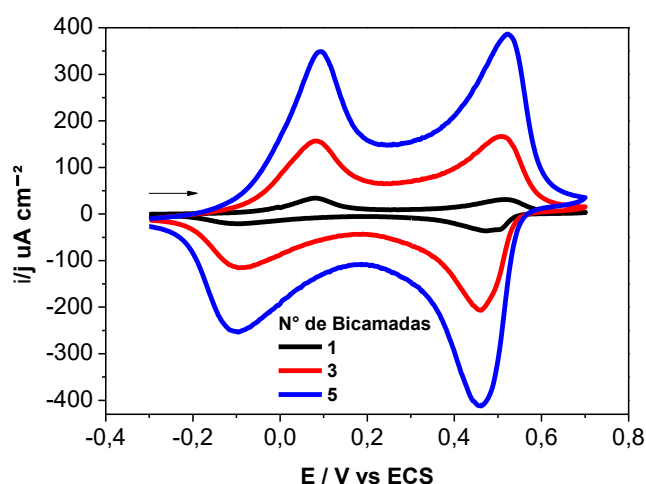
Figura 13 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme ITO/NBx/PANI em diferentes velocidades de varredura e (B) correlação linear (R^2) observada para os valores da densidade de corrente de pico em função das velocidades estudadas ($v = 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 \text{ mV s}^{-1}$). (C) Mostra a relação linear entre $\log i_p$ e $\log v$ ($a =$ Coeficiente angular). Os voltamogramas foram obtidos em solução de H_2SO_4 pH 2,80, a 50 mVs^{-1} .



Até o momento, todos os resultados foram descritos para filmes contendo apenas uma

única bicamada automontada. Desta forma, a próxima etapa de estudo, foi avaliar a influência do número de bicamadas na resposta eletroquímica do filme ITO/NBx/PANI, Figura 14, e foi observado um aumento nos valores de densidade de corrente, para os processos redox, em função do aumento do número de bicamadas depositadas. A Tabela 3 demonstra que o aumento do número de bicamadas do filme de ITO/NBx/PANI faz com que ocorram mudanças nos potenciais de oxidação ou de redução do filme, podendo está relacionado com o reajustamento da interface filme/eletrólito a medida que ocorre a deposição de cada bicamada.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de ITO/NBx/PANI com diferentes bicamadas. Os voltamogramas foram obtidos em solução de H₂SO₄ pH 2,80, a 50 mVs⁻¹.



Quadro 3 – Potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) dos filmes de ITO/NBx/PANI com diferentes bicamadas.

Nº de Bicamadas	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{red1}	E_{red2}
1	+0,08 V	+0,51 V	+0,47 V	-0,09 V
3	+0,08 V	+0,50 V	+ 0,46 V	-0,09 V
5	+0,09 V	+0,52 V	+ 0,46 V	-0,09 V

Fonte: Autoria Própria (2016).

3.5 Cinética de Crescimento do Filme

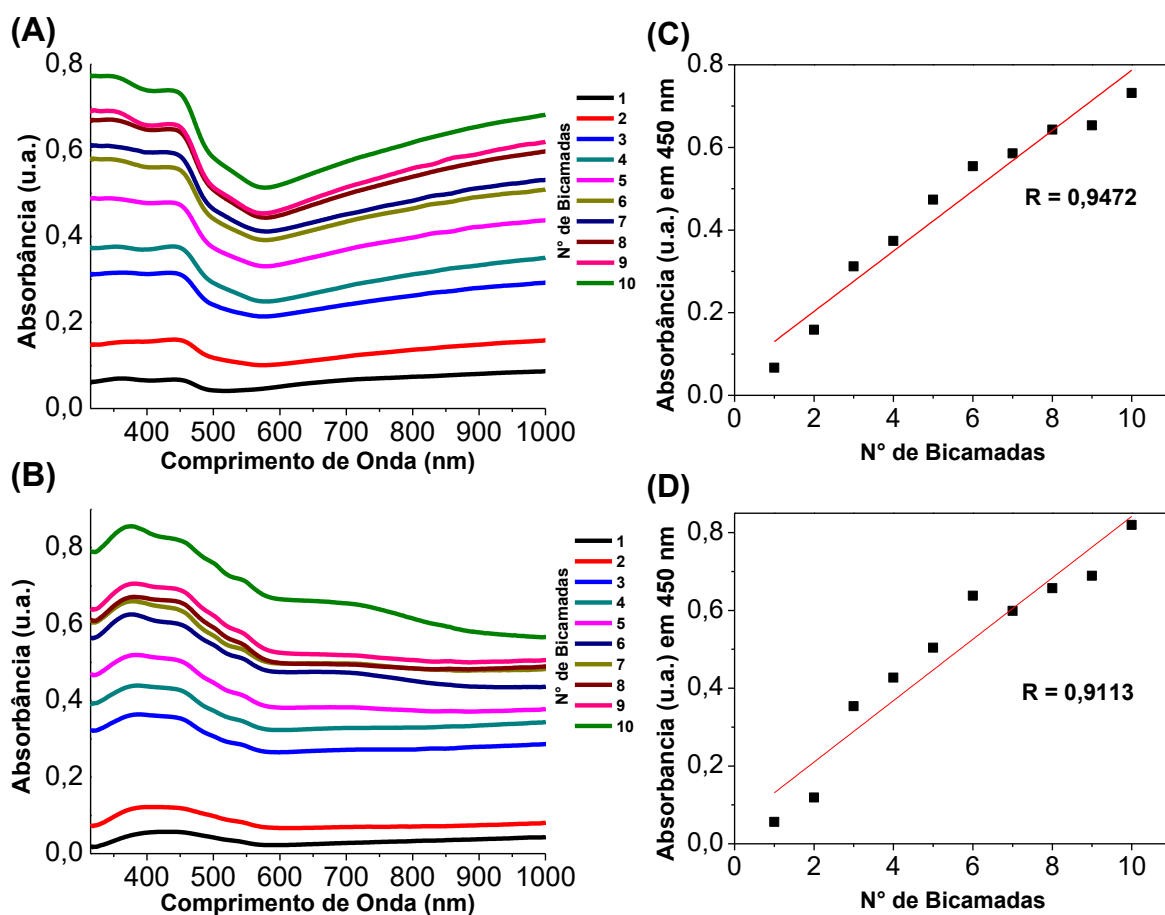
O estudo da cinética de crescimento do filme, NBx/PANI ou PANI/NBx depositado em lâmina de vidro comum, foi realizado empregando-se a técnica de absorção na região do UV-VIS, Figura 15A e 15B, por permitir o acompanhamento da formação de filmes automontados, relacionando o valor máximo de absorbância, que ocorre no comprimento de onda característico das moléculas absorvedoras presentes no filme, com a espessura do mesmo (lei Beer-Lambert), indicando a continuidade do processo de adsorção a cada etapa de deposição (Skoog et. al., 2006).

Na Figura 15A, são observadas três bandas principais de absorção para os filmes de NBx/PANI, as quais encontram-se em torno de 350, 450 e 900 nm. A banda observada em 350 nm é atribuída às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem nos segmentos benzênicos existentes na estrutura química da PANI, enquanto que as bandas em 450 e 900 nm se devem às transições polarônicas do polímero, confirmando assim, sua condutividade (Bhat et al., 2002; Kavitha et al., 2012). Observa-se ainda que ocorre sobreposição de bandas em 450 nm referentes a NBx e PANI.

A Figura 15B mostram cinco bandas de absorção para os filmes de PANI/NBx, duas bandas em torno de 375 e 730 nm são atribuídas, respectivamente, às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, que ocorrem nos segmentos benzênicos, e as transições polarônicas ambas da PANI e outras bandas em 450, 500 e 550 nm são características da NBx.

A banda em 450 nm foi utilizada, para a construção do gráfico de absorbância em função do número de bicamadas depositadas do filme de NBx/PANI (Figura 15C) com coeficiente linear 0,9472, descrevendo duas linearidades ao sistema, a primeira ocorre da 1º a 6º bicamada e a segunda ocorre da 6º a 10º bicamada, e do filme de PANI/NBx (Figura 15C) com coeficiente de correlação linear 0,9113 que descreve a não linearidade do sistema.

Figura 15 – Espectros de UV-Vis para a formação do filme de (A) NBx/PANI e (B) PANI /NBx em lâminas de vidro com 1 a 10 bicamadas. Correlação linear entre os valores de absorbância obtidos em 450 nm e o número de bicamadas do filme de (C) NBx/PANI e (D) PANI /NBx.



4 CONCLUSÃO

A NBx foi extraída a partir da hidrólise alcalina da bixina. O difratograma de DRX e o espectro de FTIR do composto confirmaram, respectivamente, a semicristalinidade e a presença das formas *cis* e *trans* da NBx. Já o espectro de UV-VIS mostrou que a banda em 465 nm, apresentou absorbância máxima, e é atribuída transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da NBx.

A NBx foi imobilizada na forma de filme monocamada na superfície do ITO para as caracterizações eletroquímicas, quando foi observado um comportamento irreversível para a NBx com a definição de dois processos de oxidação em +0,57 V e +0,73 V vs ECS, os quais ainda não foram elucidados. Posteriormente, filmes bicamadas de NBx e PANI em duas sequencias distintas foram propostos (ITO/PANI/NBx e ITO/NBx/PANI) e, a presença da NBx na estrutura do filme não inibiu as propriedades condutoras da PANI. O filme NBx/PANI foi selecionado para uma sequência de testes, buscando-se conhecer melhor o material formado, o qual mostrou-se tratar de um sistema estável, após 25 ciclos de varreduras sucessivas, com processos eletroquímicos governados por transferência de carga. Já os estudos da cinética de formação dos filmes estudados mostraram que a deposição das bicamadas ocorre de forma linear para o sistema NBx/PANI e não linear para o sistema PANI/NBx.

O estudo destaca-se por seu caráter inovador, uma vez que a literatura não relata o uso da NBx como agente formador de filmes ou mesmo qualquer estudo a respeito de seu comportamento eletroquímico. Desta forma, este estudo cria subsídios para novas aplicações desse material, que incluem a aplicação como sensor.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abalyaeva, V. V.; Efimov, O. N. (2011). Synthesis and Electrochemical Behavior of Polyaniline Doped by Electroactive Anions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 47 (11), 1299-1306.

Alves, R. W. (2001). Extração e Purificação de Corantes de Urucum. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Alves, R. W. (2005). Extração de Corantes de Urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal e gás aprotônicos. Dissertação de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

Araújo, I. M. S.; Zampa, M. F.; Moura, J. B.; Santos Jr., J. R.; Eaton, P.; Zucolotto, V.; Veras, L. M. C.; Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Leite, J. R. S. A.; Eiras, C. (2012). Contribution of the cashew gum (*Anacardium occidentale* L.) for development of layer-by-layer films with potential application in nanobiomedical devices. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1588-1593.

Bard, A. J.; Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons.

Barros, S. B. A.; Leite, C. M. S.; Brito, A. C. F.; Santos Jr., J. R.; Zucolotto, V.; Eiras, C. (2012). Multilayer films electrodes consisted of cashew gum and polyaniline assembled by the layer-by-layer technique: electrochemical characterization and its use for dopamine determination. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 1-10.

Batista, C. L. L. C. (1994). Produção e avaliação de estabilidade de corante hidrossolúvel de urucum. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa.

Bautista, A. R. P. L.; Moreira, E. L. T.; Batista, M. S.; Miranda, M. S.; Gomes, I. C. S. (2004). Subacute toxicity assessment of annatto in rat. *Food and Chemical Toxicology*, 42, 625–629.

Benabdellah, A.; Ilikti, H.; Belarbi, H.; Fettouhi, B.; Amer, A. A.; Hatti, M. (2011). Effects of the synthesis temperature on electrical properties of polyaniline and their electrochemical characteristics onto silver cavity microelectrode Ag/C-EM. *Internacional Journal of Electrochemical Science*, 6, 1747-1759.

Bhat, N. V.; Seshadri, D. T.; Phadke, R. S. (2002). Simultaneous polymerization and crystallization of aniline. *Synthetic Metals*, 130, 185-192.

Blythe, T.; Bloor, D. (2002). *Electrical Properties of Polymers*. (2nd ed.). New York: Cambridge University Press.

Collins, P. (1992). The Role of Annatto in Food Colouring. *Food Ingredients and Processing*

International, 23-27.

Costa, C. L. S.; Chaves, M. H. (2005). Extração de pigmentos das sementes de *Bixa orellana* L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. *Química Nova*, 28 (1), 149-152.

Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. N.; Nart, F. C. (2006). Electrochemistry of layer-by-layer films: a review. *International Journal of Electrochemical Science*, 1, 194–214.

Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Siqueira Jr., J. R.; Carvalho, A. J. F.; Nart, F. C.; Oliveira Jr., O. N. (2006). Using electrochemical data to obtain energy diagrams for Layer-By-Layer films from metallic phthalocyanines. *International Journal of Electrochemical Science*, 1, 151–159.

Da Roz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N. (2015). *Nanoestruturas: princípios e aplicações*. Coleção Nanociência e Nanotecnologia, vol. 1. (1st ed.). Rio de Janeiro: Elsevier.

Da Silva, J. R. T.; Farias, E. A. O.; Filho, E. C. S.; Eiras, C. (2014). Development and characterization of composites based on polyaniline and modified microcrystalline cellulose with anhydride maleic as platforms for electrochemical trials. *Colloid and Polymer Science*, 293, 229-237.

Decher, G. F.; Hong, J. D.; Schmitt, J. (1992). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, 210/211, 831-835.

Dhand, C.; Das, M.; Datta, M.; Malhotra, B. D. (2011). Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 2811-2821.

Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. de. (2006). *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber Editora.

Dweck, A. C. (2002). Natural ingredients for colouring and styling. *International Journal Cosmetic Science*, 24, 287-302.

Farias, E. A. O.; Santos, M. C.; Dionísio, N. A.; Queleães, P. V.; Leite, J. R. S. A.; Eaton, P.; Silva, D. A.; Eiras, C. (2015). Layer-by-Layer films based on biopolymers extracted from red seaweeds and polyaniline for applications in electrochemical sensors of chromium VI. *Materials Science and Engineering B*, 200, 9-21.

Ferreira, M.; Huguenin, F.; Zucolotto, V.; Silva, J. E. P.; Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.; Oliveira Jr., O. N. (2003). Electroactive multilayer films of polyaniline and vanadium pentoxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8351–8354.

Ferreira, M.; Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Oliveira JR., O.N.; Wohnrath, K. (2004). Layer-by-Layer and Langmuir-Blodgett films from nanoparticles and complexes. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 441-466.

Galembeck, A. (1998). Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/polímero condutor. Dissertação de Doutorado em Química. Universidade de Estadual de Campinas.

Galiani, P. D.; Malmonge, J. A.; Santos, D.P.; Malmonge, L.F. (2007). Compósitos de borracha natural com polianilina. *Polímeros*, 17 (2), 93–97.

Gasparotto, L. H. S.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. N.; Siqueira Jr., J. R. (2011). Nanostructured films based on carbon nanotubes and cobalt for the electrocatalytic reduction of H₂O₂. *Electrochemical and Solid State Letters*, 14 (9), 21-23.

Giuliano, G.; Rosati, C.; Bramley, P. M. (2003). To dye or not to dye: biochemistry of annatto unveiled. *Trends in Biotechnology*, 21 (12), 513-516.

Gordon, M. H.; Sotírios, K. (2003). Antioxidant Properties of Annatto Carotenoids. *Food Chemistry*, 83, 523-529.

Graça, J. S.; Oliveira, R. F.; Moraes, M. L.; Ferreira, M. (2014). Amperometric glucose biosensor based on layer-by-layer films of microperoxidase-11 and liposome-encapsulated glucose oxidase. *Bioelectrochemistry*, 96, 37–42.

Guimarães, I. S.; Hidalgo, A. A.; Cunha, H. N.; Santos, L. M.; Santos, J. A. V.; Júnior, J. R. S. (2012). Thermal and morphological characterization of conducting, polyaniline/polystyrene blends. *Synthetic Metals*, 162, 705-709.

Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G.; (1986). Polyaniline, a novel conducting polymer-morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes. *Journal of the Chemical Society*, 82, 2385-2400.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2012). *Produção Agrícola Municipal: culturas temporárias e permanentes*, 39, 1-101.

Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A. (2006). Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synthetic Metals*, 156, 654–663.

Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L. (1998). Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science*, 23, 277-324.

Karim, M. R.; Lee, C. J.; Park, Y.-T.; Lee, M. S. (2005). SWNTs coated by conducting polyaniline: synthesis and modified properties. *Synthetic Metals*, 151, 131-135.

Kavitha, B.; Prabakar, K.; Kumar, K. S.; Srinivasu, D.; Srinivas, C.; Aswal, V. K.; Siriguri, V.; Narsimlu, (2012). *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2, 16-19.

Kelly, F. M.; Johnston, J. H.; Borrmann, T.; Richardson, M. J. (2007). Functionalised hybrid materials of conducting polymers with individual fibres of cellulose, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5571–5577.

Kohno, Y.; Asai, S.; Shibata, M.; Fukuhara, C.; Maeda, Y.; Tomita, Y.; Kobayashi, K.

(2014). Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 945-950.

Leonardo, S. B. (2007). Extração de pigmentos de urucum e estabilidade de seus extratos e de sementes. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

Luzny, W.; Sniechowski, M.; Laska, J. (2002). Structural properties of emeraldine base and the role of water content X-ray diffraction and computer modelling study, *Synthetic Metals*, 126, 27-35.

MacDiarmid, A. G. (2001). Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (14), 2581-2590.

Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G; Neves, S. (2000). Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química nova*, 23 (2), 204-215.

Mattoso, L. H. C. (1996). Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, 19 (4), 388-398.

Moreira, V. S. (2013). Atividade antioxidante e caracterização físico-química de variedades de urucueiros *in natura* e encapsulado. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Olad, A.; Nabavi, R. (2007). Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr(VI) in water. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (3), 845–851.

Oliveira Jr., O. N.; He, J. A.; Zucolotto, V.; Balasubramanian, S.; LI, L.; Nalwa, H. S.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. (2002). Layer-by-Layer polyelectrolyte-based thin films for electronic and photonic applications. *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, 1, 1-37.

Oueiny, C.; Berlioz, S.; Perrin, F. X. (2014). Carbon nanotube-polyaniline composites.

Progress in Polymer Science, 39, 707-748.

Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N. (2001). Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 24 (2), 228-235.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. (2001). *Introduction Spectroscopy*. (3rd ed.). Washington: Thomson Learning.

Pimentel, F. A.; Stringheta, P. C. (1999). Produção de corantes de urucum em pó, por meio de precipitação ácida, a partir de extratos obtidos em diferentes soluções extratoras. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, 3, 53-57.

Prunean, S.; Veress, E.; Marian, I.; Oniciu, L. (1999). Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV–Vis absorption spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 34, 2733-2739.

Scotter, M. (2009). The chemistry and analysis of annatto food colouring: a review. *Food Additives and Contaminants*, 26 (8), 1123–1145.

Senra, T. D. A. (2010). Termodinâmica e otimização da transferência de norbixina em sistemas aquosos bifásicos. Dissertação de Mestrado em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa.

Silva, G. S. (2006). Obtenção e avaliação dos parâmetros cinéticos do pigmento norbixina obtido das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) por termogravimetria. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal da Paraíba.

Silva, P. I. (2007). Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa orellana* L.). Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. (2002). *Princípios de análise instrumental*. (5ª ed.)

Porto Alegre, Bookman.

Song, E.; Choi, J. W. (2013). Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensors. *Nanomaterials*, 3, 498-523.

Stringheta, P. C.; Silva, P. I. (2008). *Pigmentos de urucum: extração, reações químicas, usos e aplicações*. (1st ed.). Vicoso: Grafica e Editora Suprema Ltda.

Teixeira, P. R.; Marreiro, A. S. N.; Farias, E. A. O.; Dionísio, N. A.; Silva Filho, E. C.; Eiras, C. (2015). Layer-by-layer hybrid films of phosphate cellulose and electroactive polymer as chromium (IV) sensors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, 2129-2139.

Ulman, A. (1991). Thermal stability of Langmuir-Blodgett and self-assembled films: a possible scenario for order-disorder transitions. *Advanced Materials*, 3, 298-303.

Vilela, S. O.; Soto-Oviedo, M. A.; Albers, A. P. F.; Faez, R. (2007). Polyaniline and mineral clay-based conductive composites. *Materials Research*, 10 (3), 297-300.

Xie, X.; Gan, T.; Sun, D.; Wu, K. (2008). Application of multi-walled carbon nanotubes/nafion composite film in electrochemical determination of Pb^{2+} . *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostructures*, 16, 103-113.

Zampa, M. F.; Brito, A. C. F.; Kitagawa, I. L.; Constantino, C. J. L.; Oliveira Jr., O. N.; Cunha, H. N.; Zucolotto, V.; Santos Jr., J. R.; Eiras, C. (2007). Natural Gum-Assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive Nanocomposites: Physicochemical Characterization and Sensing Applications. *Biomacromolecules*, 8, 3408-3413.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

O estudo prospectivo realizado sobre a produção de filme fino NBx/PANI pela técnica *LbL* aplicado em sensoriamento revelaram a inexistência de trabalhos, constatando-se a necessidade de estudos visando tal aplicação.

Os resultados da voltametria cíclica mostraram que a NBx interage com a PANI alterando a densidade de corrente dos picos redox da mesma.

De posse destes resultados descritos nessa dissertação, são levantadas algumas perspectivas para continuação do trabalho:

- Investigar as interações que ocorrem nos filmes finos formados por NBx e PANI;
- Avaliar aplicações destes filmes como sensores para metais ou moléculas.