



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LICENCIATURA EM QUÍMICA



JOSÉ GOUVEIA DA SILVA NETO

**ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA OXIDAÇÃO E ELETROPOLIMERIZAÇÃO DA
ANILINA SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO**

Recife

2024

José Gouveia da Silva Neto

Estudo voltamétrico da oxidação e eletropolimerização da anilina sobre eletrodo de carbono vítreo

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira.

Recife

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N469e Neto, José Gouveia da Silva
 Estudo voltamétrico da oxidação e eletropolimerização da anilina sobre eletrodo de carbono vítreo / José Gouveia da
 Silva Neto. - 2024.
 75 f. : il.
- Orientador: Severino Carlos Bezerra de Oliveira.
 Inclui referências e apêndice(s).
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,
 Recife, 2024.
1. Eletrooxidação. 2. Voltametria. 3. Anilina. 4. Polianilina. 5. Eletrodo de Carbono Vítreo. I. Oliveira, Severino
 Carlos Bezerra de, orient. II. Título

José Gouveia da Silva Neto

Estudo voltamétrico da oxidação e eletropolimerização da anilina sobre eletrodo de carbono vítreo

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Aprovada em: 06 / 05 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira (Orientador)

DQ/UFRPE

Profa. Dra. Katia Cristina Silva de Freitas (1º Avaliador)

DQ/UFRPE

Prof. Dr. Marcilio Martins Moraes (2º Avaliador)

DQ/UFRPE

*“There's a change gonna come, I don't know where or when
But whenever it does, we'll be here for it” – Lana Del Rey.*

AGRADECIMENTOS

A minha família, especialmente às minhas tias Emília Gouveia e Érica Teles, por terem me apoiado e auxiliado durante essa longa jornada que foi a graduação, a todos os seus esforços eu agradeço profundamente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Severino Carlos, que me deu a oportunidade de participar do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), o que me possibilitou ter diversas experiências e grandes oportunidades, agradeço também pela orientação durante a elaboração do trabalho de conclusão de curso e por todos os ensinamentos, que contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica.

Aos meus amigos e colegas de turma da graduação Micherlane Maria e Ryan Henrique pelo apoio durante essa longa jornada, sempre escutando minhas indignações infundadas e aguentado meus pequenos surtos, e aos amigos que fiz durante o curso Maria Eduarda, Júlia Apolinário, Eugênio Viana, Rodrigo Tadeu e Susan Bastos, agradeço a todos os momentos bons e ruins que nós compartilhamos, toda conversa e risada valeu cada segundo, muito obrigado.

A todos os integrantes do Laboratório de Eletroanalítica e Bioeletroquímica (LEB), José Ailton, Maysa Lima, José Eudes, Alex Pedro, Welligton Enéias e Glória Sterfanny, e aos que já fizeram parte deste laboratório, Arthur Silva, Nathalia Lopez e Maycom Willams, por todos os momentos e aprendizados que foram compartilhados, sempre ajudando uns aos outros nas dificuldades encontradas.

Agradeço aos meus professores do departamento de química da UFRPE, em especial a Profa. Dra. Maria José, a Profa. Dra. Flávia Guinhos, a Profa. Dra. Ruth Firme, o Prof. Dr. Marcilio Martins, a Profa. Dra. Katia Freitas e o Prof. Dr. André Liesen, por toda paciência e conhecimentos construídos no decorrer do curso.

Aos órgãos de fomento FACEPE e CNPq, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho realizou um estudo voltamétrico para a oxidação e eletropolimerização da anilina (ANI) em eletrólitos aquosos sobre o eletrodo de carbono vítreo (GCE). Diferentes condições experimentais foram exploradas, tais como: diferentes técnicas voltamétricas, voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV), janela de potencial aplicada, velocidade de varredura, pré-tratamento da superfície do GCE, concentração da ANI, natureza e pH do eletrólito suporte. Em relação a oxidação da ANI, os dados eletroquímicos indicaram um mecanismo anódico controlado por difusão de várias etapas, todas dependentes do pH do eletrólito suporte. A oxidação ocorreu inicialmente no grupo anilínio com a retirada de um elétron e um próton e formação de um cátion radical intermediário. Esses cátions radicais eletrogerados formavam dímeros e outros subprodutos eletroativos. O mecanismo de oxidação da ANI sobre o GCE foi revisitado na literatura e discutido. O coeficiente de difusão da ANI foi estabelecido em ácido sulfúrico como $1,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e tampão fosfato como $7,82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A SWV foi explorada para detecção e quantificação da ANI e em condições otimizadas uma proposta analítica foi alcançada em tampão fosfato, em uma faixa de concentração 0,10 a 2,11 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limite de detecção (LOD) de 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de quantificação (LOQ) de 0,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os dados voltamétricos também demonstraram a eletropolimerização da ANI e a deposição do filme de polianilina (PANI) sobre o GCE, sobre diferentes condições experimentais, principalmente a partir da concentração 5,00 mmol L^{-1} do monômero e na janela de potencial estendida (- 0,20 até + 1,40 V). Os dados voltamétricos da ANI e do PANI aqui apresentados serão também explorados como um material didático para disciplinas de físico-química, eletroquímica e eletroanalítica do Departamento de Química da UFRPE e dois roteiros de aulas práticas foram também aqui desenvolvidos e apresentados.

Palavras-Chave: Eletrooxidação; Voltametria; Anilina; Polianilina; Eletrodo de Carbono Vítreo.

ABSTRACT

This work carried out a voltammetric study for the oxidation and electropolymerization of aniline (ANI) in aqueous electrolytes on the glassy carbon electrode (GCE). Different experimental conditions were explored, such as: different voltammetric techniques, cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (SWV), applied potential window, scanning speed, pre-treatment of the surface of the GCE, ANI concentration, nature and pH of the supporting electrolyte. Regarding the oxidation of ANI, the electrochemical data indicated an anodic mechanism controlled by diffusion of several steps, all dependent on the pH of the supporting electrolyte. Oxidation initially occurred in the anilinium group with the removal of an electron and a proton and the formation of an intermediate radical cation. These electrogenerated radical cations formed dimers and other electroactive byproducts. The oxidation mechanism of ANI on GCE was revisited in the literature and discussed. The diffusion coefficient of ANI was established in sulfuric acid as $1.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and phosphate buffer as $7.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. SWV was explored for detection and quantification of ANI and under optimized conditions an analytical proposal was achieved in phosphate buffer, in a concentration range 0.10 to 2.11 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limit of detection (LOD) of 0.12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and limit of quantification (LOQ) of 0.40 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The voltammetric data also demonstrated the electropolymerization of ANI and the deposition of the polyaniline film (PANI) on the GCE, under different experimental conditions, mainly from a concentration of 5.00 mmol L^{-1} of the monomer and in the extended potential window (- 0.20 to + 1.40 V). The voltammetric data from ANI and PANI presented here will also be explored as teaching material for physical-chemistry, electrochemistry and electroanalytical subjects at the Department of Chemistry at UFRPE and two practical class scripts were also developed and presented here.

Keywords: Electrooxidation; Voltammetry; Aniline; Polyaniline; Glassy Carbon Electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas da ANI e da polianilina.....	14
Figura 2 – Protonação da ANI e estruturas dos contribuintes de ressonância da ANI.....	18
Figura 3 – Síntese do MDI pela reação entre MDA e fosgênio.....	19
Figura 4 – Síntese de compostos azo a partir de reações de acoplamento.....	20
Figura 5 – Síntese do corante azo alaranjado de metila.....	21
Figura 6 – Síntese da acetanilida.....	21
Figura 7 – Proposta de mecanismo de formação da fenilhidroxilamina.....	22
Figura 8 – Diferentes formas da polianilina em meio ácido.....	23
Figura 9 – Eletropolimerização da ANI e formação do filme de polianilina na superfície do GCE.....	24
Figura 10 – Célula eletroquímica convencional de três eletrodos.....	25
Figura 11 – Sinal de excitação na voltametria cíclica.....	27
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos esquemáticos para processos redox de sistemas reversíveis e quasi-reversíveis.....	28
Figura 13 – Sinal de excitação na DPV e voltamograma esquemático de DP.....	29
Figura 14 – Sinal de excitação na SWV e voltamograma esquemático de SW.....	30
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da ANI em pH = 0,30 e 4,00.....	37
Figura 16 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da ANI em pH = 7,05 e 12,18.....	38
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos do ferricianeto sob diferentes velocidades de varredura.....	39
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos da ANI em pH = 0,30 sob diferentes velocidades de varredura	41
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos da ANI em pH = 7,05 sob diferentes velocidades de varredura	42
Figura 20 – Voltamogramas de DP sucessivos da ANI em pH = 0,30 e 4,00	43
Figura 21 – Voltamogramas de DP sucessivos da ANI em pH = 7,05 e 12,18.....	44
Figura 22 – Voltamogramas de DP da ANI em eletrólitos com diferentes valores de pH.....	46
Figura 23 – Diagrama de distribuição de espécies em função do <i>pH</i> para um sistema com comportamento ácido-base de Brønsted com pKa igual a 4,60.....	47
Figura 24 – Voltamogramas de SW sucessivos da ANI em pH = 0,30 e 4,00.....	48

Figura 25 – Voltamogramas de SW sucessivos da ANI em pH = 7,05 e 12,18.....	49
Figura 26 – Mecanismo de eletrooxidação da ANI.....	51
Figura 27 – Voltamogramas de SW obtidos aumentando a concentração de ANI em pH = 7,05 e curva analítica.....	52
Figura 28 – Espectros absorção molecular na região UV da ANI	53
Figura 29 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da deposição da ANI 10,00 mmol L ⁻¹ sobre o GCE em diferentes janelas de potencial.....	55
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da PANI10 sobre o GCE em diferentes janelas de potencial.....	56
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da deposição da ANI 5,00 mmol L ⁻¹ sobre o GCE em diferentes janelas de potencial.....	57
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da deposição da ANI 1,00 mmol L ⁻¹ sobre o GCE em diferentes janelas de potencial.....	57
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da PANI5 sobre o GCE em diferentes janelas de potencial.....	58
Figura 34 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da PANI1 sobre o GCE em diferentes janelas de potencial.....	59
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos da ANI, 20 ^a varredura, em diferentes concentrações e em diferentes janelas de potencial. Voltamogramas cíclicos da PANI10, PANI5 e PANI1 e fotografia da superfície do GCE com cada PANI, em diferentes janelas de potencial.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substâncias utilizadas e seus respectivos fornecedores.....	31
Tabela 2 - Composição das soluções eletrólitos suporte.....	32
Tabela 3 - Potenciais e correntes de pico da ANI obtidos por CV, em diferentes meios sob a superfície do GCE.....	38
Tabela 4 - Potenciais e correntes de pico da ANI obtidos por DPV, em diferentes meios sob a superfície do GCE.....	44
Tabela 5 - Potenciais e correntes de pico da ANI obtidos por SWV, em diferentes meios sob a superfície do GCE.....	49
Tabela 6 – Comparação de métodos eletroanalíticos para a detecção e quantificação da ANI reportados na literatura e a deste trabalho.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADPA - *p*-aminodifenilamina.

Ag/AgCl – Eletrodo de referência prata / cloreto de prata em KCl 3,00 mol L⁻¹.

AMP – Amperometria.

ANI – Anilina.

BDDE – Eletrodo de diamante dopado com boro (do inglês “*Boron-doped diamond electrode*”).

CV – Voltametria Cíclica (do inglês “*Cyclic Voltammetry*”).

CSV – Voltametria de decapagem catódica (do inglês “*Cathodic stripping Voltammetry*”).

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”).

E_{pa} – Potencial do pico anódico.

E_{pc} – Potencial do pico catódico.

GCE – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês “*Glassy Carbon Electrode*”).

I_b – Corrente reversa.

I_c – Corrente capacitiva.

I_f – Corrente direta.

I_F – Corrente faradaica.

I_{pa} – Corrente do pico anódico.

I_{pc} – Corrente do pico catódico.

I_t – Corrente total.

MDA – Metileno difenil diamina.

MDI - Metileno difenil diisocianato.

NPG – Ouro nanoporoso (do inglês “*Nanoporous gold*”).

PANI - Filme de polianilina.

PANI5 – Polianilina preparada a partir de uma solução de anilina 5,00 mmol L⁻¹.

PANI10 – Polianilina preparada a partir de uma solução de anilina 10,00 mmol L⁻¹.

PANI1 – Polianilina preparada a partir de uma solução de anilina 1,00 mmol L⁻¹.

PBQ - *N*-fenil-1,4-benzoquinonediimina.

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês “*Square Wave Voltammetry*”).

$W_{1/2}$ – Largura do pico a meia altura.

SUMÁRIO

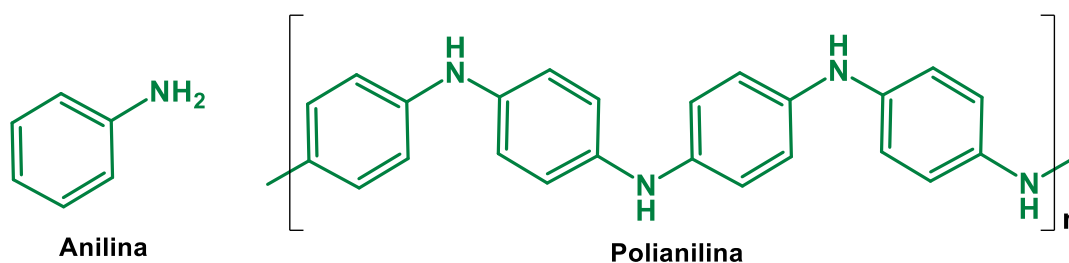
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL:.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 ANILINA	18
3.1.1 Propriedades e aplicações	18
3.1.2 Toxicidade e interação biológica	21
3.1.3 Polianilina	22
3.2 VOLTAMETRIA	24
3.2.1 Técnicas voltamétricas	24
3.2.2 Célula eletroquímica de três eletrodos	25
3.2.3 Voltametria cíclica	26
3.2.4 Voltametria de pulso diferencial	28
3.2.5 Voltametria de onda quadrada	29
4 METODOLOGIA	31
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	31
4.2 INSTRUMENTAÇÃO	32
4.3 LIMPEZA DO ELETRODO	32
4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ANILINA.....	33
4.5 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA.....	34
4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	34
4.7 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DA ANILINA.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ANILINA SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO	36
5.1.1 Voltametria cíclica	36
5.1.2 Voltametria de pulso diferencial	42
5.1.3 Voltametria de onda quadrada	47
5.1.4 Mecanismo de eletrooxidação da anilina	50
5.2 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DA ANILINA	51
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	53

5.4 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DA ANILINA SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.....	54
5.4.1 Influência da janela de potencial.....	54
5.4.2 Influência da concentração da ANI na formação do PANI sobre o GCE	56
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICES	70
1 ROTEIROS DE AULAS PRÁTICAS DESENVOLVIDOS	70

1 INTRODUÇÃO

A anilina (ANI; **Figura 1**) é um composto orgânico, aromático e nitrogenado muito utilizado na indústria química de corantes, farmacêutica e outras (Anjalín; Kanagathara; Suganthi, 2020; Ghosh *et al.*, 2022). Destacasse o uso da ANI como matéria prima e auxiliar na produção de diversos corantes, tais como os azo corantes e o corante indigo (Cordin; Bechtold; Pham, 2021; Zhang *et al.*, 2021). Devido ao seu uso contínuo, a ANI é constantemente liberada no meio ambiente, por meio de efluentes e águas residuais industriais, o que a torna uma das mais significantes aminas aromáticas poluentes que se encontram em águas ambientais (Conto *et al.*, 2015; Mohammed *et al.*, 2020; Sharma; Chadha, 2024).

Figura 1 – Estruturas químicas da ANI e da polianilina.



Fonte: O autor (2024).

Uma vez no meio ambiente, a ANI se acumula principalmente no solo e em lençóis freáticos (Shi; Zhang, 2022). A ANI apresenta alta toxicidade, e as suas principais vias de entrada no organismo são via contato com a pele, via respiratória e via digestória (Shi; Zhang, 2022; Wang *et al.*, 2024). No organismo, a ANI é oxidada em fenilhidroxilamina podendo causar a formação de metemoglobina, anemia hemolítica, danos ao fígado, danos aos eritrócitos, efeitos adversos no baço e até alguns cânceres (Mitadera; Spataru; Fujishima, 2004; Nascimento *et al.*, 2008; Shi; Zhang, 2022; Tao *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2005). Dessa forma, diferentes estudos foram realizados para entender os mecanismos de interação da ANI com o organismo e sua toxicidade (Khan *et al.*, 1997; Khan *et al.*, 1993; Khan; Ansari, 2000; Makhdoumi *et al.*, 2019; Sharma; Chadha, 2024; Singh; Purnell; Smith, 2007).

Khan e colaboradores (1997) estudaram a exposição de ratos a uma dose de 2,00 mmol kg⁻¹ de ANI, o estudo demonstrou que após 5h de exposição os níveis de metemoglobina aumentaram em 37%, demonstrando alterações no sangue causadas pela ANI, além disso após 24h os níveis de peroxidação lipídica cresceram em 39%, o que sugere um possível mecanismo

da toxicidade esplênica da ANI via radicalar. Já Sharma e Chadha (2024), estudaram os efeitos da exposição prolongada da ANI em peixes de água doce, os resultados demonstraram altos níveis de danos e anormalidades nos tecidos do fígado, rins e brânquias após uma exposição de 96h em concentrações de 4,19 e 8,39 mg L⁻¹. Contudo, lacunas sobre a interação da ANI com o organismo fazem com que seu mecanismo de interação ainda permaneça incompletamente compreendido.

Além disso, diferentes métodos analíticos para detecção e quantificação da ANI, foram propostos na literatura (Chai, *et al.*, 2007; Cordin; Bechtold; Pham, 2021; Jen; Chang; Yang, 2001; Liu *et al.*, 2012; Shi; Zhang, 2022; Zhu; Aikawa, 2004), muitos deles utilizando métodos cromatográficos. Jen, Chang e Yang (2001) desenvolveram um método para quantificação de ANI utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência com microdiálise on-line, o método proposto utilizou uma faixa de trabalho de 0,10 a 10,00 mg mL⁻¹, alcançando um limite de detecção de 10,00 mg L⁻¹. Shi e Zhang (2022), propuseram um método para a detecção e quantificação da ANI utilizando a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, com uma faixa de 0,50 a 20,00 µg mL⁻¹ e um limite de detecção de 0,01 mg kg⁻¹.

Técnicas eletroquímicas também foram utilizadas para estudar a ANI, visando estabelecer seu mecanismo redox, bem como para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos de detecção e quantificação (Jannakoudakis *et al.*, 1993; Lee *et al.*, 2017; Matsushita; Kuramitz; Tanaka, 2005; Mitadera; Spataru; Fujishima, 2004; Quynh; Byun; Kim, 2014; Spătaru; Spătaru; Fujishima, 2007; Wan *et al.*, 2023), devido a essas técnicas apresentarem vantagens, como alta sensibilidade e alta frequência analítica (Brett; Oliveira-Brett, 1993; Oliveira-Brett *et al.*, 2019). Matsushita, Kuramitz e Tanaka (2005) estudaram a oxidação da ANI sobre um eletrodo de carbono vítreo (GCE) utilizando a voltametria cíclica (CV) em H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹, os resultados demonstraram que nesse meio a ANI oxida em + 1,00 V, com a formação de um produto que foi eletroreduzido reversivelmente em + 0,50 V. Entretanto, até o momento não detectamos na literatura um estudo mais exaustivo em relação ao mecanismo redox da ANI investigando a influência de diferentes condições experimentais, tais como utilização de técnicas eletroquímicas, variação da composição do eletrólito suporte e pH, concentração e outras.

Wan e colaboradores (2023) desenvolveram um método eletroanalítico para a detecção da ANI utilizando a CV e um GCE modificado com filmes de ouro nanoporoso, o método utilizou uma faixa linear de 5,00 a 50,00 µmol L⁻¹, alcançando um limite de detecção de 0,50 µmol L⁻¹, contudo a CV é uma técnica voltamétrica de maior caráter qualitativo, técnicas de pulso como a voltametria de onda quadrada (SWV) e de pulso diferencial (DPV), são mais

sensíveis e poderiam proporcionar melhores resultados (Compton; Banks, 2018). Em análises eletroquímicas, diferentes tipos de eletrodos de trabalho são utilizados, em suas fabricações são comuns materiais sólidos, como o carbono vítreo, que apresenta boa condutividade, estabilidade eletroquímica, larga janela de potencial e reprodutibilidade (Swain, 2007).

A ANI pode ser polimerizada formando a polianilina (**Figura 1**), um dos polímeros condutores mais estudados devido às suas propriedades únicas, como alta estabilidade e diferentes formas estruturais, além de apresentar fácil síntese, o que possibilita seu uso em diferentes aplicações (Goswami *et al.*, 2023). Atassi e Tally (2013) estudaram a eletropolimerização da ANI sobre um eletrodo de platina a partir da CV para a formação de um filme de polianilina em sua superfície, verificando o efeito do pH do meio e da velocidade de varredura no processo de eletropolimerização. O estudo demonstrou que a eletropolimerização da ANI ocorre de maneira mais eficaz em meio fortemente ácido e com um aumento da corrente gerada nos processos de redox do filme quando aplicado uma velocidade de varredura mais elevada.

Este trabalho investigou a eletrooxidação da ANI bem como sua polimerização sobre o GCE, utilizando técnicas voltamétricas como CV, DPV e SWV. Nesses estudos voltamétricos diferentes condições experimentais foram exploradas, como composição e pH do eletrólito suporte, janela de potencial aplicada, velocidade de varredura, difusão e adsorção da ANI e dos produtos sobre a superfície do GCE. As propriedades redox da ANI foram também exploradas para aplicações analíticas quali e quantitativas utilizando técnicas voltamétricas de pulso. Os dados eletroquímicos também serão utilizados para a construção de um material didático para a disciplina de eletroquímica e eletroanalítica do Departamento de Química da UFRPE.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

Estudar a oxidação e polimerização da anilina (ANI) sobre eletrodo de carbono vítreo (GCE), em eletrólitos aquosos, utilizando voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Investigar a resposta eletroquímica da ANI em diferentes eletrólitos suporte em larga faixa de pH sobre o GCE, utilizando CV, DPV e SWV, explorando diferentes condições experimentais, como concentração, natureza e pH do meio, janela de potencial aplicada, velocidade de varredura e adsorção.
- Estabelecer a área eletroativa do GCE utilizado a partir da CV e da equação de Randles-Sevcik para sistemas redox reversíveis.
- Investigar por voltametria cíclica se a eletrooxidação da ANI sobre o GCE é controlada por transporte de massa difusional ou via adsorção;
- Estabelecer dados termodinâmicos e eletroquímicos como valores de potenciais dos picos, coeficientes de transferência de carga, números de elétrons transferidos dos processos redox identificados da ANI sobre o GCE.
- Revisitar com os dados eletroquímicos da ANI sobre o GCE e dados da literatura o seu mecanismo de oxidação.
- Investigar as respostas eletroquímicas da ANI por SWV e DPV, sobre o GCE, para explorar possibilidades da sua detecção e quantificação com alta sensibilidade e frequência analítica.
- Investigar a eletropolimerização da ANI por CV, sobre GCE, explorando diferentes variáveis, como concentração do monômero e a janela de potencial aplicada.
- Confeccionar um material didático (duas aulas práticas), explorando diferentes tópicos como voltametria, dados e mecanismos eletroquímicos de moléculas, curva analítica, quantificação e eletropolimerização e adsorção de filmes finos sobre eletrodos, para auxiliar na parte experimental de disciplinas de eletroquímica e eletroanalítica, ofertadas pelo Departamento de Química da UFRPE.

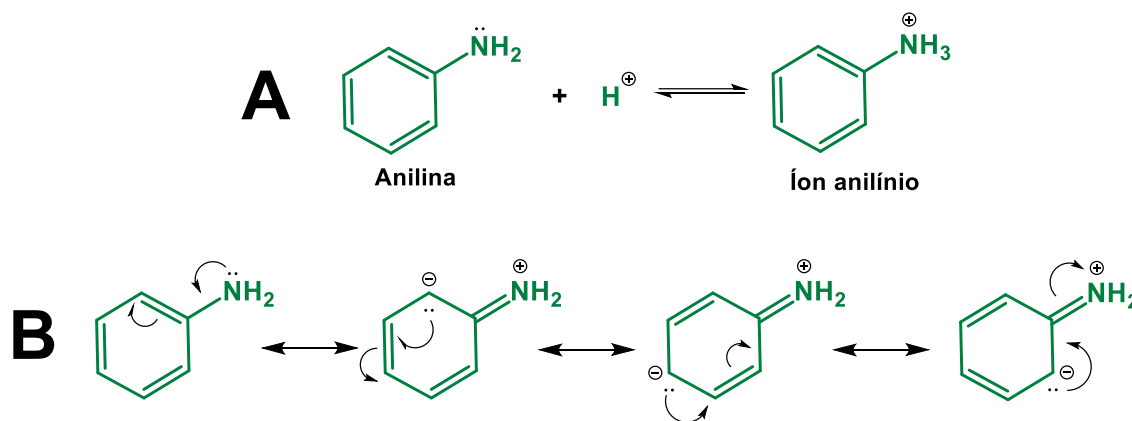
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ANILINA

3.1.1 Propriedades e aplicações

A anilina ($C_6H_5NH_2$; ANI) é uma amina aromática, que apresenta solubilidade em água de $36,00 \text{ g L}^{-1}$, devido a sua estrutura apresentar um anel benzênico com maior caráter hidrofóbico, apresenta ponto de fusão de $-6 \text{ }^\circ\text{C}$ e de ebulição de $184 \text{ }^\circ\text{C}$ (Clayden; Greeves; Warren, 2012; Forezi, 2011). Em meio ácido a ANI atua como base de Bronsted-Lowry, recebendo prótons do meio formando o íon anilínio (**Figura 2A**), que é um composto altamente solúvel em água (Clayden; Greeves; Warren, 2012; Solomons; Fryhle; Snyder, 2018). A ANI possui um $pK_a = 4,60$, valor devido a influência do nitrogênio estar ligado a um carbono sp^2 causando a deslocalização do seu par de elétrons livre na conjugação do anel benzênico, apresentando assim ressonância em sua estrutura (**Figura 2B**) (Clayden; Greeves; Warren, 2012; Pavia *et al.*, 2010).

Figura 2 – (A) Protonação da ANI e (B) estruturas dos contribuintes de ressonância da ANI.

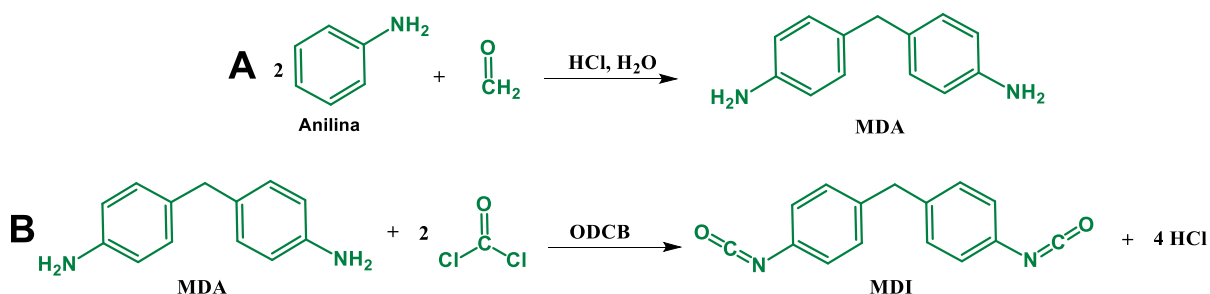


Fonte: Adaptado de Clayden; Greeves; Warren (2012) e Pavia *et al.* (2010).

A ANI é um óleo incolor e pode ser sintetizada industrialmente a partir de diferentes tipos de reações, algumas reações comuns para a síntese da ANI são: hidrogenação catalítica do nitrobenzeno, redução de Bechamp e amonólise do clorobenzeno (Ahdan *et al.*, 2024; Forezi, 2011; Werner, 1948; Navarra *et al.*, 2023; Wisniak; Klein, 1984). A produção mundial de ANI em 2022 foi de 9,4 milhões de toneladas e espera-se que em 2027 a produção de ANI alcance um total de 12,14 milhões de toneladas, o que evidencia seu grande uso e aplicações em diversas áreas (Ahdan *et al.*, 2024).

A ANI é uma matéria prima utilizada para a produção de diversas substâncias, tais como espumas, tintas e corantes, herbicidas e explosivos (Forezi, 2011). Um dos produtos que é responsável pelo consumo da maior parte da ANI produzida é o metileno difenil diisocianato (MDI), um material utilizado na síntese de poliuretano, que por sua vez é amplamente usado na produção de elastômero, fibras elásticas, couros sintéticos e outros (Boros *et al.*, 2018; Forezi, 2011; Zhao *et al.*, 2002). Uma das rotas sintéticas mais utilizadas para a obtenção do MDI é via fosgenação do metileno difenil diamina (MDA) (**Figura 3B**), formado pela reação da ANI e formaldeído (**Figura 3A**), catalisada por meio ácido (**Figura 3**) (Boros *et al.*, 2018a; Boros *et al.*, 2018b).

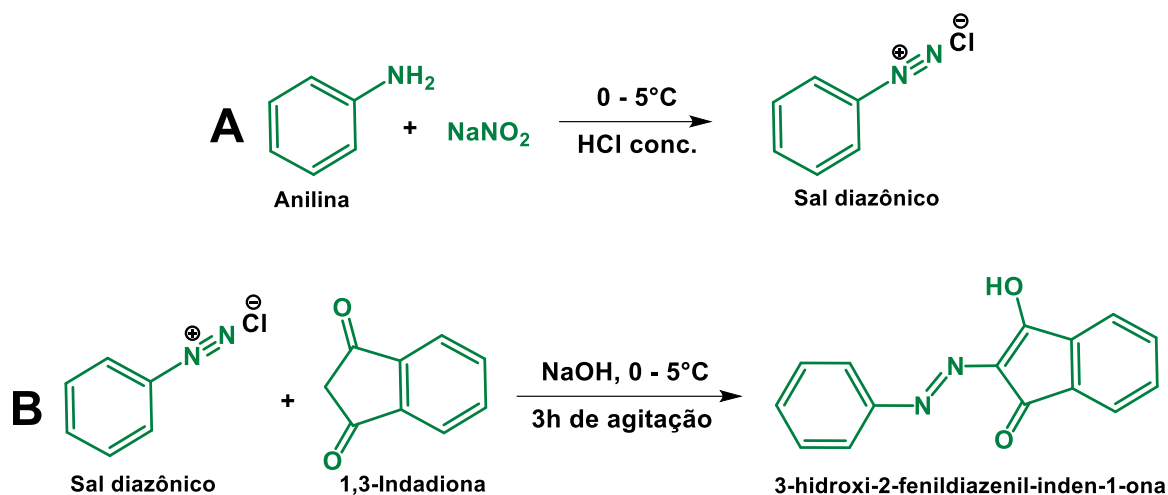
Figura 3 - Síntese do MDI pela reação entre MDA e fosgênio.



Fonte: Adaptado de Boros *et al.* (2018a) e Boros *et al.* (2018b).

Uma das indústrias que mais utiliza ANI é a indústria de compostos azoicos, tais como os azo corantes (Zhang *et al.*, 2021). A alta produção e uso dos compostos azoicos é devido a sua alta versatilidade de aplicações, não apenas como corantes, mas também como antifúngicos, antibactericidas e outros (Shah *et al.*, 2021). Uma via de obtenção de compostos azoicos é pela reação da ANI com nitrito de sódio (NaNO_2) em meio ácido, em baixas temperaturas, para a formação do sal de diazônio, reação chamada de diazotização, que serve como composto de partida para a obtenção de compostos azoicos (**Figura 4A**) (Ahmad *et al.*, 2019; Forezi, 2011). Um exemplo de rota para a obtenção de azo compostos via sal diazônio é a reação desses sais com compostos metilenos ativos como a 1,3-Indandiona sob agitação, a reação segue conforme a **Figura 4B** (Ahmad *et al.*, 2019; Shah *et al.*, 2021).

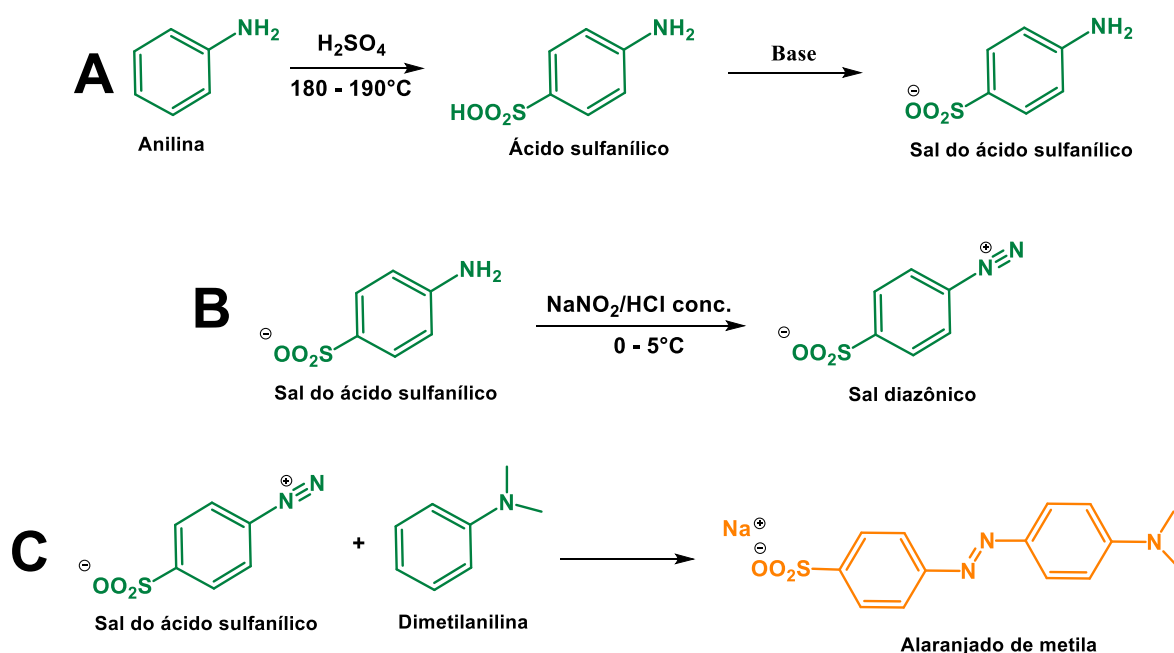
Figura 4 - Síntese de compostos azo a partir de reações de acoplamento.



Fonte: Adaptado de Ahmad *et al.* (2019) e Shah *et al.* (2021).

Os corantes azo, como o alaranjado de metila, pode ser sintetizado inicialmente com a reação de sulfonação da ANI para a formação do ácido sulfanílico, que pode formar um sal na presença de uma base (**Figura 5A**), em seguida realiza-se a diazotização do sal ácido sulfanílico, formando um sal interno (**Figura 5B**), este sal reage com a dimetilanimilina a partir de uma substituição eletrofílica, onde o nucleófilo ataca o nitrogênio final do sal diazônio, o que resulta na formação do azo corante (**Figura 5C**) (Clayden; Greeves; Warren, 2012). Diferentes rotas sintéticas de compostos azos a partir da ANI foram reportadas, tais como a síntese de compostos alfa naftol livre de solvente pela reação da ANI com ácido periódico suportado por nano-sílica e outras (Bamoniri; Pourali; Nazifi, 2013; Shah *et al.*, 2021).

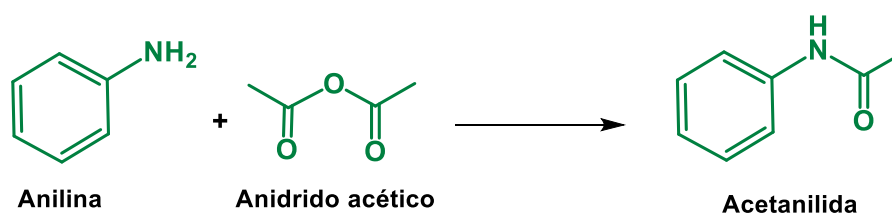
Figura 5 – Síntese do corante azo alaranjado de metila.



Fonte: Adaptado de Clayden; Greeves; Warren (2012).

Outra importante aplicação da ANI é a síntese de compostos com ação farmacológica, tais como a sulfanilamida, substância que possui ação antibactericida e bacteriostática, derivados de fenazina, quinonas e acetanilidas, todas substâncias bioativas (Forezi, 2011; Kramer *et al.*, 2023). A acetanilida é uma amida que possui ação analgésica, antipirética, anti-inflamatória, antibactericida e antifúngica (Bhupathi *et al.* 2016). Uma rota sintética de obtenção da acetanilida é a reação da ANI com o anidrido acético, na presença do ácido acético glacial com aquecimento, onde um ataque nucleofílico do nitrogênio da ANI nos orbitais antiligantes do carbono da carbonila do anidrido acético ocorre, formando a acetanilida (**Figura 6**) (Bhupathi *et al.* 2016; Clayden; Greeves; Warren, 2012).

Figura 6 – Síntese da acetanilida.



Fonte: Adaptado de Bhupathi *et al.* (2016) e Clayden; Greeves; Warren (2012).

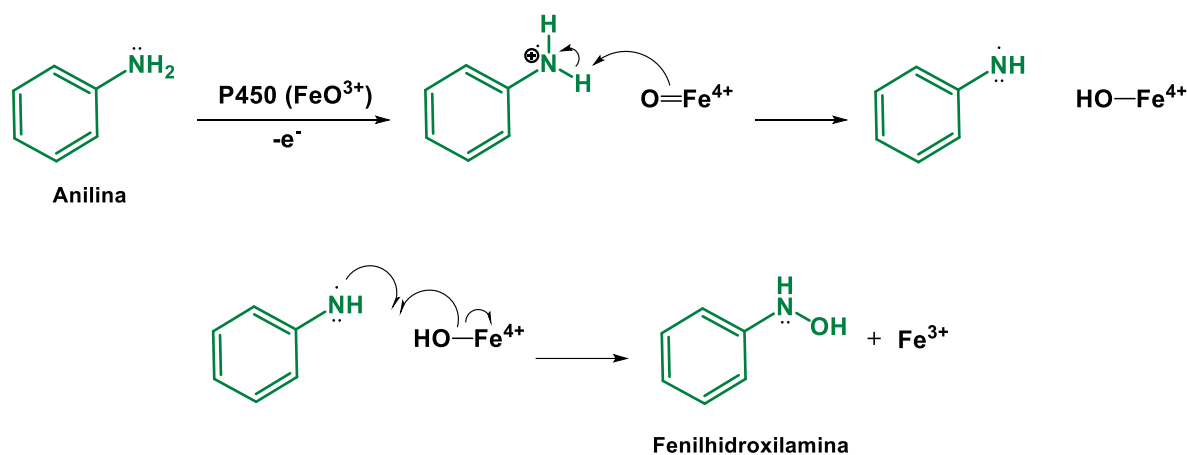
3.1.2 Toxicidade e interação biológica

Todo ano são descartadas cerca de 30 mil toneladas de ANI no meio ambiente em todo o planeta, dessa forma as águas residuais de ANI apresentam alto teor de ANI e de seus derivados, apresentando altas concentrações em massa desses compostos (Shang *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2023). Devido a sua alta toxicidade, a exposição prolongada a altas concentrações de ANI podem causar diversos problemas ao organismo, como danos ao fígado, baço e sangue, provocando mutações e que podem levar ao desenvolvimento de cânceres (Fu *et al.*, 2024; Totsuka; Wakabayashi, 2020).

No fígado a ANI é oxidada pelas enzimas da família citocromo P450 causando a hidroxilação da amina formando a fenilhidroxilamina (**Figura 7**) (Guengerich, 2002; Guengerich *et al.*, 1997). A fenilhidroxilamina é captada pelos eritrócitos do sangue, que reage com a hemoglobina oxidando o íon Fe^{2+} de sua estrutura a Fe^{3+} , formando a metemoglobina, que é incapaz de combinar-se reversivelmente com o oxigênio, diminuindo a oxigenação do sangue, o que leva ao desenvolvimento da metemoglobinemia doença referente a uma

concentração superior a 2% de metemoglobina no sangue, causando também danos aos eritrócitos (Forezi, 2011; Singh; Purnell; Smith, 2007).

Figura 7 – Proposta de mecanismo de formação da fenilhidroxilamina.



Fonte: Adaptado de Guengerich (2002).

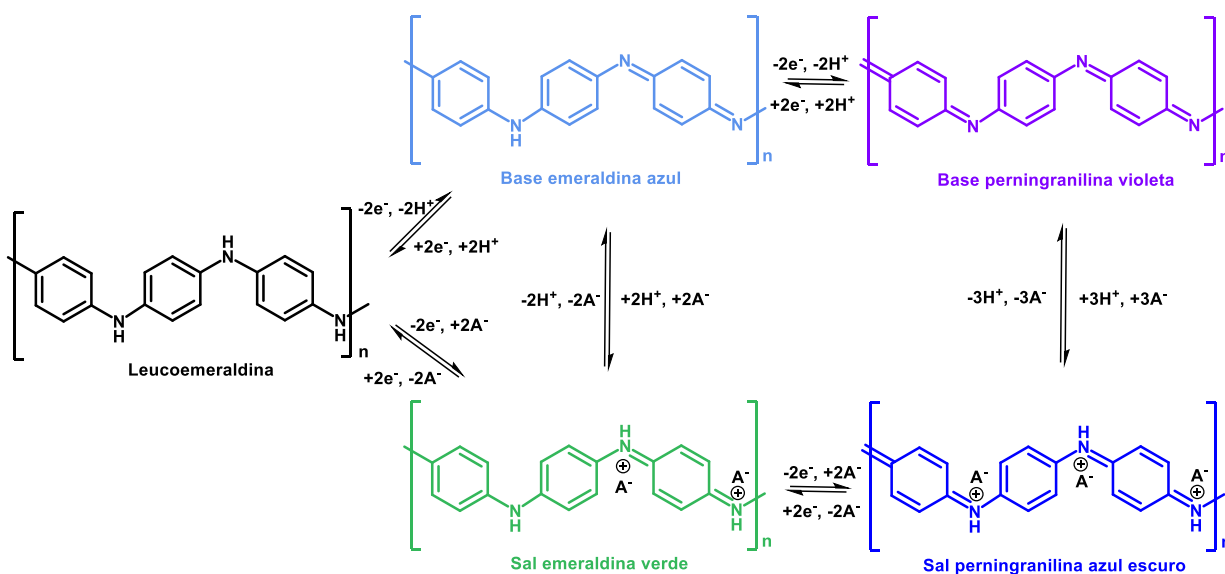
Os danos aos eritrócitos causam um aumento positivo da atividade da enzima heme oxigenase-1, que aumenta a geração de ferro no organismo (Wu *et al.*, 2005). O ferro gerado em excesso se acumula no baço, causando danos nesse órgão, além disso o aumento de ferro no baço causa a geração de espécies reativa de oxigênio, que aumenta o estresse oxidativo causando várias consequências ao organismo, como oxidação de proteínas, peroxidação lipídica, dano oxidativo ao DNA e outras (Makhdoumi *et al.*, 2019; Singh; Purnell; Smith, 2007; Wu *et al.*, 2005).

3.1.3 Polianilina

A polianilina é um polímero condutor, a sua condutividade deve-se a conjugação em sua cadeia polimérica, que permite a deslocalização de elétron pela sua estrutura, essa propriedade atribui uma série de propriedades a polianilina, tais como semicondução, fácil oxidação e redução, além de doping molecular, o que causa um aumento da condutividade do polímero (Goswami *et al.*, 2023). As unidades estruturais da polianilina se baseiam em aminas e iminas, que permitem o efeito de conjugação, além disso a polianilina apresenta diferentes estados de oxidação, as formas: leucoemeraldina, totalmente reduzida, emeraldina, parcialmente oxidada, e perningranilina, totalmente oxidada (**Figura 8**) (Goswami *et al.*, 2023; Gvozdenović *et al.*, 2011).

A dopagem da polianilina ocorre a partir da protonação dos átomos de nitrogênio da sua estrutura com ácidos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido perclórico e outros, formando sais com os respectivos ânions, A^- , (**Figura 8**) dos ácidos utilizados para se manter a eletroneutralidade do polímero, atribuindo maior condutividade a sua estrutura (Goswami *et al.*, 2023; Gvozdenović *et al.*, 2011).

Figura 8 – Diferentes formas da polianilina em meio ácido.



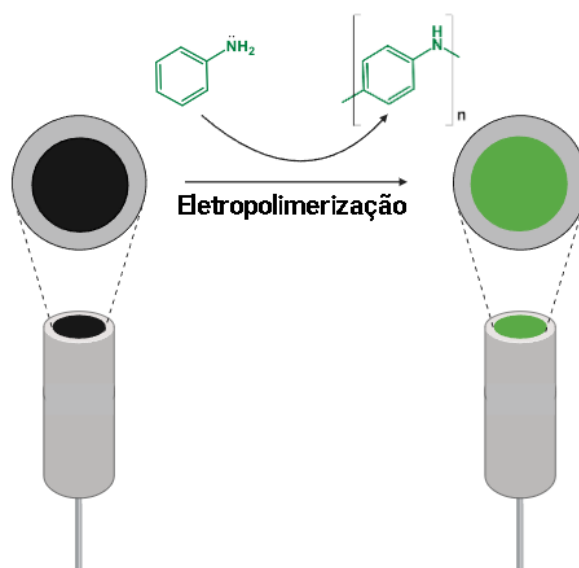
Fonte: Adaptado de Gvozdenović *et al.* (2011).

Esses diferentes estados de oxidação da polianilina, e a possibilidade do controle e alternância entre essas formas a partir de simples processos químicos, que por sua vez dão a polianilina diferentes propriedades físicas e químicas, atribuindo a ela um amplo mecanismo elétrico condutor, de isolante a semicondutor e a condutor, é que torna a polianilina muito estudada e utilizada em diferentes aplicações (Goswami *et al.*, 2023; Stejskal; Sapurina; Trchová, 2010). Muitas aplicações da polianilina são reportadas na literatura, tais como em biossensores (Kazemi *et al.*, 2021), sensores de gás (Liu *et al.*, 2021), sensores de umidade (Anisimov *et al.*, 2021), sensores de temperatura (Hong *et al.*, 2016), fotoluminescência (Alipour; Lakouraj; Tashakkorian, 2021), anticorrosão (Hu *et al.*, 2021), transistores (Mello; Faleiros; Mulato, 2022), LEDs (Langers *et al.*, 2021), telas eletrocromáticas (Huang *et al.*, 2021), supercapacitores (Chen *et al.*, 2017) e outras.

A polianilina pode ser sintetizada via oxidação química ou eletroquímica (Jangid; Jadoun; Kaur, 2020). A síntese via oxidação química é realizada utilizando agentes oxidantes e dopantes em meio ácido, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido

fosfórico, os agentes oxidantes mais utilizados são: persulfato de sódio, peróxido de hidrogênio, cloreto férrico, ferricianeto de potássio (Goswami *et al.*, 2023). A síntese eletroquímica é realizada utilizando técnicas eletroquímicas, como a voltametria, onde o polímero sintetizado é depositado na superfície do eletrodo de trabalho utilizado, formando um filme fino condutor a partir da eletrooxidação da ANI (**Figura 9**).

Figura 9 – Eletropolimerização da ANI e formação do filme de polianilina na superfície do GCE.



Fonte: O autor (2024).

3.2 VOLTAMETRIA

3.2.1 Técnicas voltamétricas

Dentre as técnicas eletroanalíticas mais utilizadas, encontram-se as técnicas voltamétricas, onde informações sobre o analito como a concentração são obtidas a partir da medida da corrente elétrica em função da aplicação de um potencial, sinal de excitação (Skoog *et al.*, 2021). Na voltametria o potencial é aplicado sobre um eletrodo de trabalho, promovendo uma polarização de concentração o que permite a obtenção de informações do analito (Skoog *et al.*, 2021).

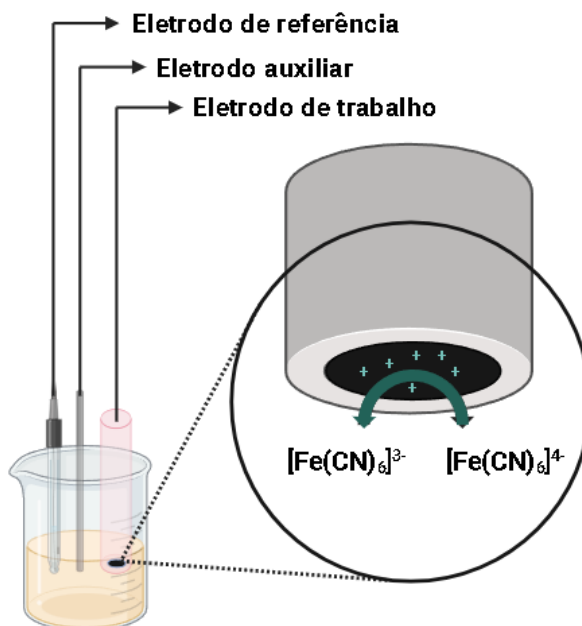
Ao aplicar um potencial no eletrodo, uma corrente faradaica (I_F) é gerada devido à transferência de carga na superfície do eletrodo, além disso uma corrente capacitiva (I_C) também é gerada devido alterações de carga da dupla camada interfacial do eletrodo (Brett; Oliveira-Brett, 1993). As duas correntes geradas são proporcionais ao aumento da velocidade de varredura do sinal aplicado, uma corrente total (I_t) é medida no voltamograma a partir da

soma das duas correntes geradas: $I_t = I_F + I_C$ (Brett; Oliveira-Brett, 1993). Dentre as técnicas voltamétricas existentes, a voltametria cíclica (CV) se destaca no estudo de propriedades termodinâmicas e dos mecanismos das reações redox, a voltametria de pulso diferencial (DPV) e a voltametria de onda quadrada (SWV) são indicadas em eletroanálises uma vez que apresentam maior sensibilidade (Compton; Banks, 2018).

3.2.2 Célula eletroquímica de três eletrodos

As técnicas voltamétricas utilizam geralmente uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, a célula se constitui dos três eletrodos imersos em uma solução (**Figura 10**) que contém o analito junto a um eletrólito suporte (Skoog *et al.*, 2021). O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho que varia linearmente com o tempo em relação ao eletrodo de referência, que permanece com um potencial constante, a corrente elétrica gerada flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (Brett; Oliveira-Brett, 1993; Compton; Banks, 2018; Skoog *et al.*, 2021).

Figura 10 – Célula eletroquímica convencional de três eletrodos.



Fonte: O autor (2024).

Os eletrodos de trabalho utilizados nas análises voltamétricas podem apresentar diversas formas, sólidos, líquidos e impressos, e serem produzidos a partir de diferentes materiais condutores, como platina, ouro, carbono vítreo, diamante, grafite, pasta de carbono, mercúrio e

outros (Skoog *et al.*, 2021; Swain, 2007). Os eletrodos sólidos de trabalhos são, normalmente os mais utilizados, pois além de boa condutividade apresentam estabilidade química, impermeabilidade e dureza física elevada, o que permite diferentes tipos de análises em diferentes condições e meios aquosos (Skoog *et al.*, 2021; Swain, 2007).

Os eletrodos de trabalho de carbono são muito utilizados, podendo ser encontrados com diferentes microestruturas como o grafite, carbono vítreo, fibra de carbono, nanotubos, diamante e em eletrodos impressos (Paimard; Ghasali; Baeza, 2023; Swain, 2007). Dentre os eletrodos de carbono, o GCE é um dos mais utilizados, no qual o carbono encontra-se microestruturalmente isotrópico apresentando hibridização sp^2 (Swain, 2007). As principais vantagens do GCE são sua impermeabilidade para gases e líquidos, sua dureza mecânica, o que permite o polimento da sua superfície, além de apresentar uma larga faixa de potencial (Zittel; Miller, 1965).

Devido a porosidade de alguns materiais utilizados na fabricação de eletrodos sólidos, tais como no GCE, se faz necessário determinar a área eletroativa (A_e) da sua superfície para verificar a resposta eletroquímica do eletrodo em análises (Queiroz *et al.*, 2023). Para o cálculo da A_e da superfície do GCE utiliza-se a equação de Randles–Sevcik para sistemas reversíveis:

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_e D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \text{ (Equação 1),}$$

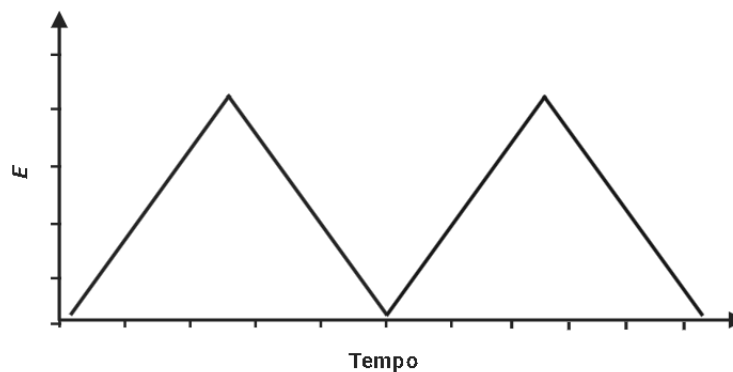
onde I_{pa} é a corrente do pico anódico em ampere (A), n é o número de elétrons envolvidos na reação, A_e é a área eletroativa da superfície do GCE em cm^2 , D_0 é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $cm^2 s^{-1}$, C_0 é a concentração da espécie em $mol cm^{-3}$ e v é a velocidade de varredura em $V s^{-1}$ (Brett; Oliveira-Brett, 1993).

3.2.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroanalítica amplamente utilizada em análises qualitativas e nos estudos de mecanismos das reações redox e de propriedades termodinâmicas (Compton; Banks, 2018). Na CV o potencial é aplicado em uma onda triangular, onde inicialmente a varredura potencial é feita de maneira linear com o tempo em um sentido direto, a partir de um potencial inicial até um potencial final, em seguida a varredura é feita no sentido inverso, voltando ao potencial inicial (**Figura 11**) (Skoog *et al.*, 2021). A corrente gerada entre as varreduras direta e inversas são medidas permitindo a aquisição de informações cinéticas e eletroquímicas do analito, como a reversibilidade das reações e o

transporte de massas, bem como na identificação de produtos formados na superfície do eletrodo (Brett; Oliveira-Brett, 1993; Skoog *et al.*, 2021).

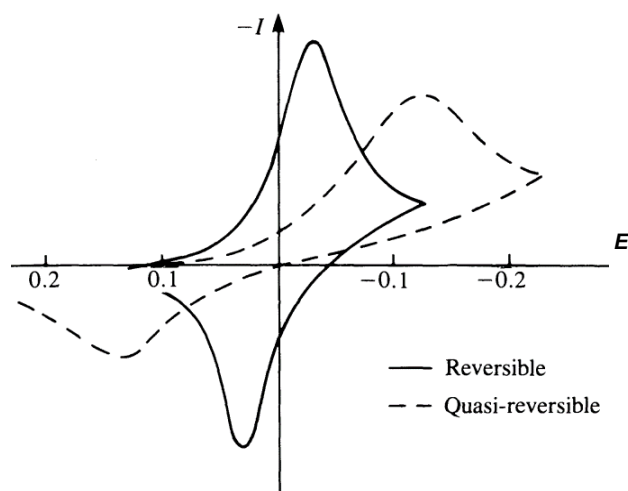
Figura 11 – Sinal de excitação na voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de Skoog *et al.* (2021).

As reações redox podem ser reversíveis, irreversíveis ou quasi-reversíveis (Brett; Oliveira-Brett, 1993). O processo reversível se caracteriza quando a espécie eletroativa apresenta um pico anódico, oxidando, e um pico catódico, reduzindo, a razão das correntes dos dois picos é igual a um e a diferença entre o potencial do pico catódico (E_{pc}) e o potencial do pico anódico (E_{pa}) é cerca de 59,00 mV (**Figura 12**) (Brett; Oliveira-Brett, 1993; Compton; Banks, 2018). Em sistemas quasi-reversíveis a diferença entre o E_{pc} e E_{pa} é maior que os sistemas reversíveis, 59,00 mV, e as correntes de pico são menores (**Figura 12**), a extensão da irreversibilidade desses sistemas aumenta com a velocidade de varredura aplicada (Brett; Oliveira-Brett, 1993). Já os sistemas irreversíveis apresentam apenas um processo redox, anódico ou catódico (Brett; Oliveira-Brett, 1993).

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos esquemáticos para processos redox de sistemas reversíveis e quasi-reversíveis.



Fonte: Adaptado de Brett; Oliveira-Brett (1993).

Na CV a corrente gerada pelos processos redox é proporcional a concentração do analito, essa relação pode ser observada pela equação de Randles–Sevcik, que apresenta a corrente em função da concentração, tanto para sistemas reversíveis, **Equação 1**, quanto para sistemas irreversíveis:

$$I_{pa} = 2,99 \times 10^5 n (\alpha_c n')^{1/2} A_e D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \text{ (Equação 2),}$$

onde I_{pa} é a corrente do pico anódico em ampere (A), n é o número de elétrons envolvidos na reação, A_e é a área eletroativa da superfície do GCE em cm^2 , D_0 é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_0 é a concentração da espécie em mol cm^{-3} , v é a velocidade de varredura em V s^{-1} , n' é o número de elétrons na etapa determinante e α_c é o coeficiente de transferência de carga (Brett; Oliveira-Brett, 1993; Compton; Banks, 2018). O coeficiente de transferência de carga (α_c) pode ser calculado utilizando a equação:

$$|E_{p1a} - E_{p1a/2}| = 47,7 / (\alpha_c n') \text{ (Equação 3),}$$

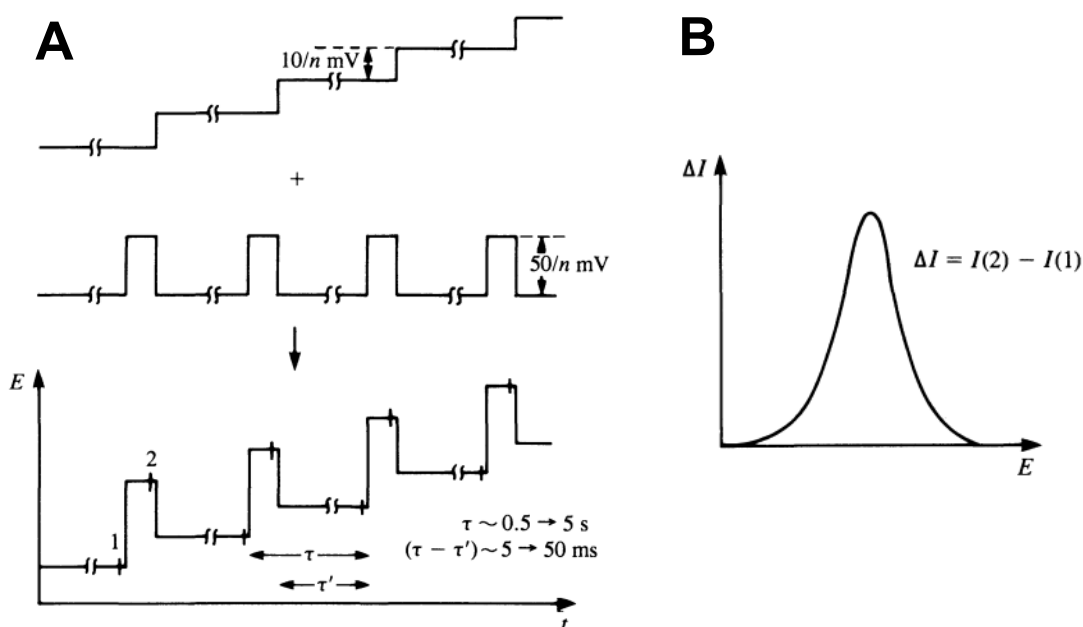
onde $|E_{p1a} - E_{p1a/2}|$ é a diferença entre o potencial de pico E_{p1a} e o potencial à meia altura do pico $E_{p1a/2}$ (Oliveira *et al.*, 2007).

3.2.4 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é uma técnica de pulso onde o potencial é aplicado em pulsos com valores iguais de amplitude (ΔE_p) numa rampa linear ou em escada de potencial com um incremento de potencial (ΔE_s) em determinados intervalos de tempo (**Figura**

13A), onde a duração do pulso, o tempo τ , determina a largura do pulso e o intervalo entre a aplicação de pulsos sucessivos, o tempo τ' , é definido em conjunto com o valor de ΔE_s e determina a velocidade de varredura $v = \tau \Delta E_s$, que varia entre 1,00 e 10,00 mV s^{-1} (Brett; Oliveira-Brett, 1993). A corrente é medida pela subtração das correntes antes do pulso ser aplicado ($I_{(1)}$) e imediatamente após o pulso ($I_{(2)}$), o que minimiza o efeito da corrente capacitiva na corrente total, resultando no voltamograma de DP conforme podemos observar na **Figura 13B**, que para pequenas amplitudes, a largura à meia altura ($W_{1/2}$) do pico de corrente é inversamente proporcional ao número de elétrons transferidos, onde se estabelece a seguinte relação: $W_{1/2} = 90 n^{-1}$ (**Equação 4**), onde n é o número de elétrons transferidos na reação (Brett; Oliveira-Brett, 1993).

Figura 13 - (A) Sinal de excitação na DPV e (B) voltamograma esquemático de DP.



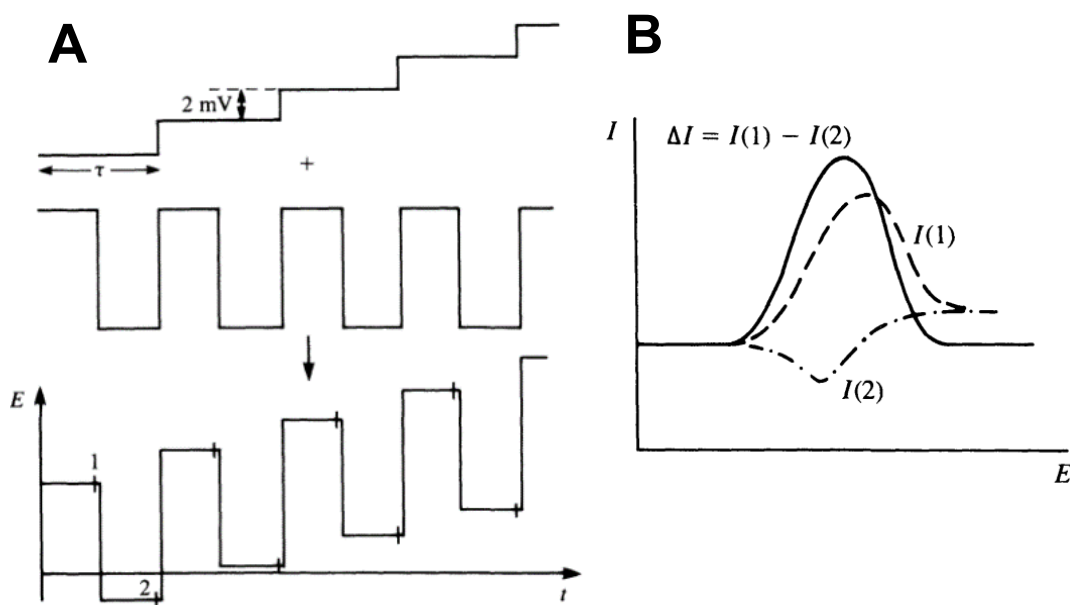
Fonte: Adaptado de Brett; Oliveira-Brett (1993).

3.2.5 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma técnica de pulso onde é aplicado uma onda quadrada de amplitude (ΔE_p) em uma rampa de potencial na forma de escada com incremento de potencial (ΔE_s) e um período τ de tempo (**Figura 14A**) (Brett; Oliveira-Brett, 1993; Pacheco *et al.*, 2013). A corrente é medida no final do pulso direto, na direção direta da varredura, e no final do pulso na direção reversa da varredura, o que permite assim como na DPV uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total, além disso é possível verificar a reversibilidade dos processos pela separação das correntes reversas e

diretas (**Figura 14B**) ((Brett; Oliveira-Brett, 1993; Pacheco *et al.*, 2013). Na SWV é possível aplicar uma frequência de 1,00 a 100,00 ciclos de onda quadrada, o que eleva a velocidade de análise significativamente, variando entre 100,00 a 1000,00 mV s^{-1} , uma velocidade bem maior comparada a DPV, que varia entre 1,00 e 10,00 mV s^{-1} (Brett; Oliveira-Brett, 1993).

Figura 14 - (A) Sinal de excitação na SWV e (B) voltamograma esquemático de SW.



Fonte: Adaptado de Brett; Oliveira-Brett (1993).

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes que foram utilizados neste trabalho (**Tabela 1**) possuem pureza analítica e foram utilizados sem qualquer tipo de tratamento adicional. As soluções estoques e os eletrólitos suporte foram todas preparadas com água ultrapura (resistividade $\geq 18,00 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) de Millipore / Milli-Q® (Bedford, EUA).

Tabela 1 - Substâncias utilizadas e seus respectivos fornecedores.

Reagente	Fornecedor
Anilina (99,00%)	Sigma-Aldrich (EUA)
Ferricianeto de potássio (99,00%)	Dinâmica® (Brasil)
Ácido sulfúrico (98,00%)	Química Moderna (Brasil)
Ácido clorídrico (37,00%)	Química Moderna (Brasil)
Ácido acético (100,00%)	VWR International, LLC (EUA)
Acetato de sódio (99,00%)	Anidrol (Brasil)
Cloreto de potássio (100,00%)	Química Moderna (Brasil)
Fosfato de sódio bibásico (98,10%)	Neon (Brasil)
Fosfato de sódio monobásico (99,80%)	Neon (Brasil)
Hidróxido de sódio (97%)	Anidrol (Brasil)
Tetraborato de sódio decahidratado (99,50%)	VETEC (Brasil)

Fonte: O autor (2024).

As soluções estoques da ANI foram preparadas em uma capela, diluindo microvolumes do reagente para análises, densidade = $1,02 \text{ g mL}^{-1}$, em água ultrapura, para uma concentração de $20,00 \text{ mmol L}^{-1}$. As soluções estoques de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram preparadas dissolvendo o sólido no eletrólito suporte $\text{KCl } 0,50 \text{ mol L}^{-1}$, para uma concentração final de $4,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Diluições utilizando os eletrólitos de suporte, foram realizadas para atingir as concentrações específicas utilizadas dos reagentes. A composição dos eletrólitos suporte que foram utilizados estão descritas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Composição das soluções eletrólitos suporte.

Eletrólito Suporte	pH
H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹	0,30
0,20 mol L ⁻¹ KCl (25,00 mL) + 0,20 mol L ⁻¹ HCl (6,50 mL)	1,69
0,20 mol L ⁻¹ NaOAc (3,07 mL) + 0,20 mol L ⁻¹ HAcO (46,30 mL)	3,10
1,00 mol L ⁻¹ NaOAc (7,20 mL) + 1,00 mol L ⁻¹ HAcO (12,50 mL)	4,00
0,20 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ (30,50 mL) + 0,20 mol L ⁻¹ NaH ₂ PO ₄ (19,50 mL)	7,05
0,20 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ (47,35 mL) + 0,20 mol L ⁻¹ NaH ₂ PO ₄ (2,65 mL)	8,45
0,03 mol L ⁻¹ Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O (50,00 mL) + 0,10 mol L ⁻¹ NaOH (3,00 mL)	9,33
0,20 mol L ⁻¹ KCl (25,00 mL) + 0,20 mol L ⁻¹ NaOH (6,00 mL)	12,18

Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2007).

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os experimentos foram realizados utilizando um eletrodo de carbono vítreo (GCE) (Metrohm, Brasil) com diâmetro de 3,00 mm e área geométrica de 0,071 cm². Para todos os experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, um eletrodo de referência (Ag/AgCl – KCl 3,00 mol L⁻¹), um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo sólido de trabalho, GCE. A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato da Autolab Electrochemical Instruments PGSTAT 302 N (Utrecht, Holanda), sempre no modo potenciostato. Para o controle e manipulação dos dados foram utilizados os softwares: NOVA 2.10, da EcoChemie (Utrecht, Holanda) e GPES 4.9 da Metrohm/Autolab (Utrecht, Holanda). O pH das soluções utilizadas como eletrólito suporte foram medidos utilizando um medidor de pH modelo 827 Metrohm (Suíça).

4.3 LIMPEZA DO ELETRODO

Antes de ser submetida a qualquer tipo de análise eletroquímica a superfície do GCE foi polida fisicamente com spray de diamante, partículas de 1,00 µm (Kement, Kent, Reino Unido), e em seguida enxaguada com água ultrapura para a remoção de possíveis resíduos. Na sequência a superfície do eletrodo era submetida a um pré-condicionamento anódico, no qual varreduras voltamétricas sucessivas, na faixa de potencial utilizada nas respectivas análises.

4.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ANILINA

Para a CV foram utilizados os seguintes parâmetros: degrau de potencial: $\Delta E = 6,00$ mV e velocidade de varredura: $100,00$ mV s⁻¹, para o estudo de diferentes velocidades utilizou-se as seguintes velocidades de varredura: $10,00$, $20,00$, $30,00$, $40,00$, $50,00$, $60,00$, $70,00$, $80,00$, $90,00$ e $100,00$ mV s⁻¹. Para a DPV os parâmetros foram: degrau de potencial: $\Delta E = 5,00$ mV, largura do pulso: $\Delta t = 70,00$ ms, amplitude do pulso: $\Delta E = 50,00$ mV e velocidade de varredura: $5,00$ mV s⁻¹. Para a SWV os parâmetros foram: amplitude de pulso $\Delta E = 20,00$ mV, frequência de $10,00$ Hz e incremento potencial de $5,00$ mV, correspondendo a uma velocidade de varredura de $50,00$ mV s⁻¹.

Para as análises da CV da ANI foi utilizada uma janela de potencial de $-0,20$ a $+1,40$ V em pH = $0,30$ e $4,00$, de $-0,20$ a $+1,30$ V em pH = $7,05$ e de $-0,30$ a $+1,20$ V em pH = $12,18$. Para a análise do $K_3[Fe(CN)_6]$ foi utilizada uma janela de potencial de $-0,20$ a $+0,80$ V. Para as análises da ANI utilizando a DPV ANI foi utilizada uma janela de potencial de $-0,20$ a $+1,40$ V em pH = $0,30$, de $0,00$ a $+1,40$ V em pH = $4,00$, de $0,00$ a $+1,30$ V em pH = $7,05$ e de $-0,30$ a $+1,20$ V em pH = $12,18$. Para as análises de ANI na SWV foi utilizada uma janela de potencial de $-0,20$ a $+1,40$ V em pH = $0,30$, de $-0,10$ a $+1,40$ V em pH = $4,00$, de $-0,10$ a $+1,30$ V em pH = $7,05$ e de $-0,3$ a $1,20$ V em pH = $12,18$.

As varreduras sucessivas de cada técnica utilizada foram realizadas sem limpeza do eletrodo durante as medidas, com exceção da última varredura de cada análise, onde o eletrodo era enxaguado com água ultrapura e a solução era homogeneizada. Os experimentos foram realizados em triplicata, inter e intra-dia, para garantir repetibilidade e reprodutibilidade dos dados eletroquímicos observados. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($25,00$ °C).

Para o cálculo da área eletroativa (A_e) da superfície do GCE foi utilizada a equação de Randles–Sevcik para sistemas reversíveis: $I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_e D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$ (**Equação 1**). Para o cálculo da porcentagem real da área eletroativa ($\%A_{real}$) do GCE utilizou-se a seguinte equação: $\%A_{real} = (A_e / A_{ge}) 100$ (**Equação 5**), onde A_{ge} é a área geométrica do GCE em cm² (Queiroz *et al.*, 2023). Para o cálculo do coeficiente de difusão da ANI foi utilizada a equação de Randles–Sevcik para sistemas irreversíveis: $I_{pa} = 2,99 \times 10^5 n (\alpha_{cn'})^{1/2} A_e D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$ (**Equação 2**). Para o cálculo do coeficiente de transferência de carga (α_c) foi utilizada a seguinte equação: $|E_{p1a} - E_{p1a/2}| = 47,7 / (\alpha_{cn'})$ (**Equação 3**). Para o cálculo do número de elétrons transferidos na reação foi utilizada a equação: $W_{1/2} = 90 n^{-1}$ (**Equação 4**).

4.5 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA

A curva analítica da ANI foi obtida com limpeza do GCE entre as varreduras de cada concentração. As concentrações padrões foram obtidas com adições sucessivas da solução estoque em um mesmo béquer. A curva foi obtida em pH = 7,05 utilizando a SWV com uma janela de potencial de + 0,38 a + 0,91 V. A curva foi obtida em triplicata para garantir repetibilidade dos dados. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25,00°C). O limite de detecção (LOD) do método proposto foi calculado utilizando a seguinte equação: $LOD = 3SD/B$ (**Equação 6**), onde SD é o desvio padrão do branco e B a sensibilidade de calibração. O limite de quantificação (LOQ) do método foi calculado utilizando a seguinte equação: $LOQ = 10SD/B$ (**Equação 7**).

4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Espectros de absorbância na região ultravioleta foram registrados por um espectrofotômetro com um detector de matriz de fotodiodos Agilent 8453 (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EUA). O controle dos parâmetros, a aquisição e tratamento dos dados, foram efetuados por intermédio do software UV-Visible ChemStation. Foi utilizada uma janela de comprimento de onda de 190 a 320 nm.

4.7 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DA ANILINA

A eletropolimerização da ANI para a formação do PANI foi realizada utilizando a CV, foram utilizados os seguintes parâmetros: $\Delta E = 9,00$ mV e velocidade de varredura de 50,00 mV s⁻¹. Foram realizados 20 ciclos sucessivos aplicando diferentes janelas de potencial, - 0,20 a + 1,40 V, + 0,20 a + 1,20 V e + 0,30 a + 1,10 V. Em seguida foram variadas as concentrações da ANI utilizadas na formação do filme em 1,00 (PANI1), 5,00 (PANI5) e 10,00 mmol L⁻¹ (PANI10), todos realizados em meio fortemente ácido, pH = 0,30 (H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹). Os experimentos foram realizados em triplicata, inter e intra-dia, para garantir repetibilidade e reprodutibilidade dos dados eletroquímicos observados. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25,00°C).

Após a realização da eletropolimerização da ANI, onde cada filme de polianilina, PANI1, PANI5 e PANI10, foi adsorvido na superfície do GCE, o GCE/PANI era transferido ao

eletrólito suporte e varreduras cíclicas sucessivas foram realizadas, em diferentes janelas de potencial: - 0,20 a + 1,40 V, + 0,20 a + 1,20 V e + 0,30 a + 1,10 V, com uma velocidade de varredura de 100,00 mV s⁻¹. Fotografias da superfície do GCE foram tiradas utilizando um smartphone Motorola moto g9 power, aplicando uma ampliação de x4,50, aplicando uma luz led.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

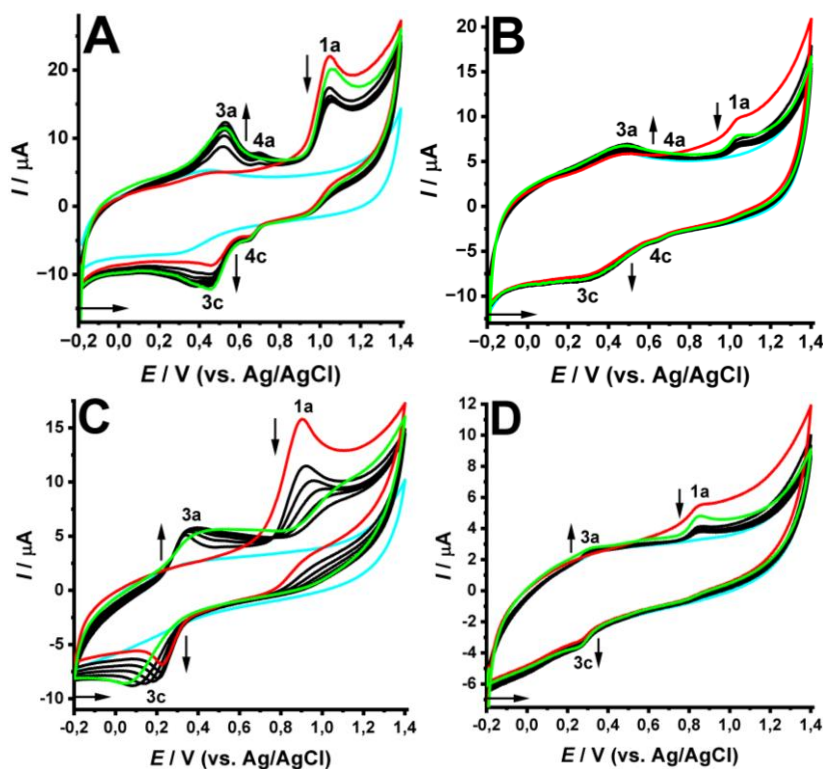
5.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ANILINA SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

5.1.1 Voltametria cíclica

Inicialmente a oxidação da ANI foi investigada por CV em diferentes meios aquosos com pH = 0,30, 4,00, 7,05 e 12,18. Para a ANI 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 0,30, o primeiro voltamograma registrado, no sentido direto, detectou um pico anódico principal, o pico 1a em $E_{p1a} = + 1,04 \text{ V}$ e $I_{p1a} = 8,55 \mu\text{A}$ e na varredura reversa dois processos catódicos, pico 4c em $E_{p4c} = + 0,66 \text{ V}$ e pico 3c em $E_{p3c} = + 0,47 \text{ V}$. A partir da segunda varredura de potencial foram identificados dois novos processos anódicos, o pico 3a em $E_{p3a} = + 0,51 \text{ V}$ e o pico 4a em $E_{p4a} = + 0,70 \text{ V}$ (**Figura 15A**). Esses resultados indicaram que a oxidação da ANI é complexa, ocorrendo em um grupo eletroativo da molécula e com formação de dois produtos que foram eletroreduzidos reversivelmente, em concordância com resultados anteriores da literatura (Mahalakshmi; Sridevi, 2021). Para a ANI 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 0,30, os voltamogramas registrados também detectaram sua oxidação a partir do pico 1a em $E_{p1a} = + 1,03 \text{ V}$ (**Figura 15B**), além disso também foi possível detectar a formação dos seus produtos eletroativos, picos 4a/4c e 3a/3c.

Em pH = 4,00, a oxidação da ANI foi investigada em dois níveis de concentração 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (**Figura 15C**) e 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (**Figura 15D**). Em ambas as concentrações os voltamogramas sucessivos registrados da ANI identificaram o pico anódico principal 1a em $E_{p1a} \sim + 0,90 \text{ V}$ e o processo reversível 3c/3a. Os valores dos potenciais e das correntes dos picos redox estão descritos na **Tabela 3** e foi possível observar que na menor concentração todos ocorreram com valores de correntes bem inferiores. Esses resultados também já indicaram uma forte influência da composição do eletrólito e do seu pH na oxidação da ANI, uma vez que em relação ao meio ácido sulfúrico, os potenciais e as correntes dos processos redox sofreram variações significativas, bem como o processo reversível 4c/4a não foi identificado no pH = 4,00.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos sucessivos da ANI: (A) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 0,30, (C) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (D) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 4,00. (—) Linha de base, (—) 1ª varredura e (—) 7ª varredura após enxague da superfície do GCE e homogeneização da solução.

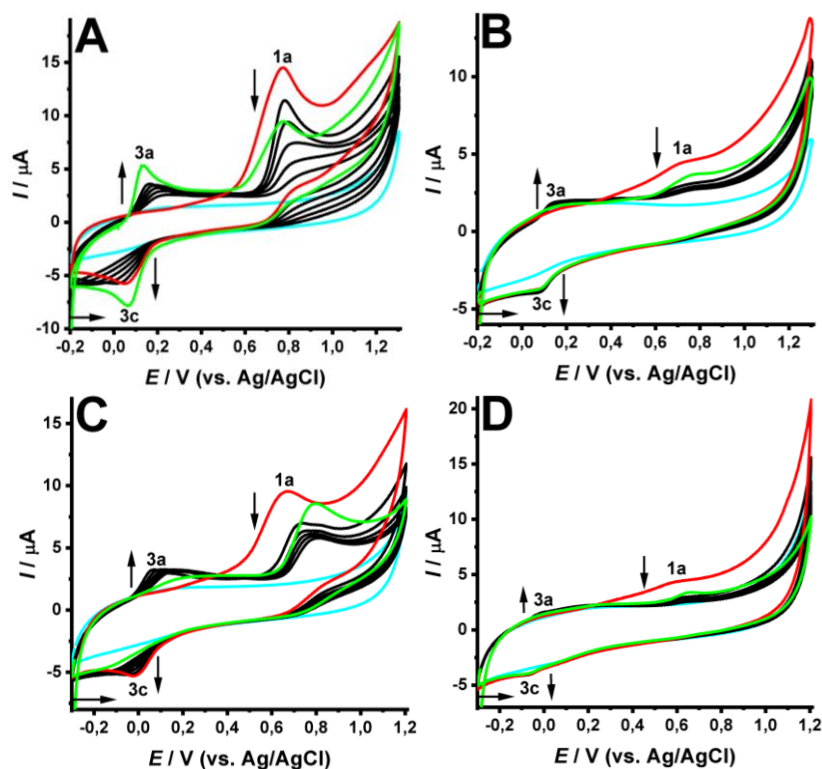


Fonte: O autor (2024).

Em $\text{pH} = 7,05$, para a ANI $500,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ (**Figura 16A**) os voltamogramas registrados detectaram na primeira varredura o pico anódico 1a em $E_{p1a} = +0,76 \text{ V}$ com $I_{p1a} = 7,39 \mu\text{A}$ e o pico catódico 3c, em $E_{p3c} = +0,03 \text{ V}$, já a partir da segunda varredura foi possível detectar o pico 3a em $E_{p3a} = +0,16 \text{ V}$. Para a ANI $50,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, em $\text{pH} = 7,05$ (**Figura 16B**), os voltamogramas registrados também detectaram sua oxidação a partir do pico 1a, e também foram detectados os picos 3a/3c. Já em $\text{pH} = 12,18$ (**Figuras 16C e 16D**), os voltamogramas registrados da ANI detectaram a etapa de oxidação principal 1a e a etapa reversível 3c/3a, todas as etapas ocorreram com valores de potenciais e das correntes de pico inferiores em relação ao meio ácido e neutro (**Tabela 3**).

Esses resultados demonstraram uma forte influência da composição e do pH do eletrólito suporte aquoso utilizado na eletrooxidação da ANI, uma vez foram observadas variações significativas, nos potenciais e das correntes dos processos identificados, bem como a ausência do processo redox reversível 4c/4a no meio neutro e alcalino. A influência observada do pH sobre a oxidação da ANI demonstraram que a reação eletródica foi ocorrendo mais facilmente aumentando o pH, devido ao grupo eletroativo da ANI, o grupo amino, ser uma base de Brønsted-Lowry (Liberato *et al.*, 2021), o que resulta em uma forte influência do cátion H^+ sobre sua eletrooxidação (Compton; Banks, 2018; Nascimento, 2019).

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos sucessivos da ANI: (A) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 7,05, (C) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (D) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 12,18. (—) Linha de base, (—) 1ª varredura e (—) 7ª varredura após enxague da superfície do GCE e homogeneização da solução.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 3 – Potenciais e correntes de pico da ANI obtidos por CV, em diferentes meios sob a superfície do GCE.

Meio	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Potencial de pico (E / V (vs. Ag/AgCl))			Corrente de pico ($I / \mu\text{A}$)		
		Pico 1a	Pico 3a/3c	Pico 4a/4c	Pico 1a	Pico 3a/3c	Pico 4a/4c
pH = 0,30	500,00	+ 1,04	+ 0,51/0,47	+ 0,70/0,66	8,55	3,80/- 3,98	0,25/- 0,75
	50,00	+ 1,03	+ 0,45/0,31	+ 0,70/0,64	0,55	3,51/- 1,68	0,05/- 0,11
pH = 4,00	500,00	+ 0,90	+ 0,34/0,23	-	7,44	3,21/- 3,64	-
	50,00	+ 0,85	+ 0,32/0,26	-	0,55	0,62/- 0,34	-
pH = 7,05	500,00	+ 0,76	+ 0,16/0,03	-	7,39	2,70/- 2,19	-
	50,00	+ 0,70	+ 0,15/0,09	-	0,28	0,97/- 0,64	-
pH = 12,18	500,00	+ 0,64	+ 0,06/- 0,01	-	3,51	2,08/- 1,57	-
	50,00	+ 0,57	- 0,01/- 0,06	-	0,30	1,56/- 0,30	-

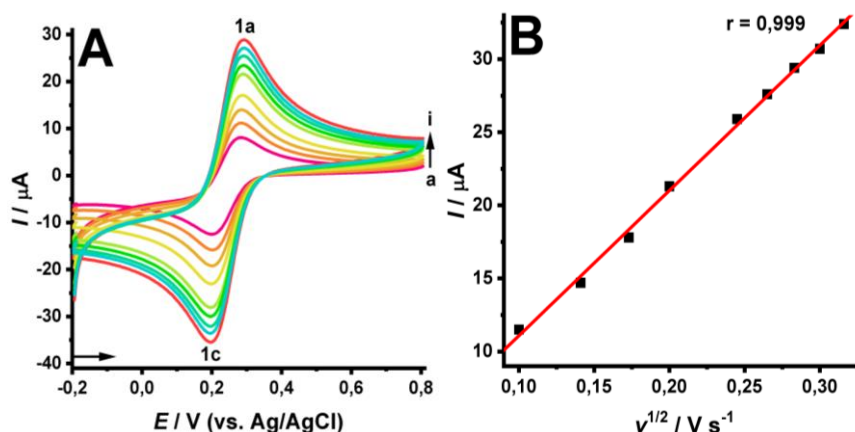
Fonte: O autor.

Após sexta varredura consecutiva de cada análise feita nos diferentes meios, pH = 0,30 e 4,00 (**Figura 15**) e pH = 7,05 e 12,18 (**Figura 16**), foi realizado um teste de adsorção dos produtos da oxidação da ANI, onde o GCE foi enxaguado e a solução da célula homogeneizada, em seguida uma sétima varredura foi performada, os resultados demonstraram que em todos os meios estudados a corrente do pico 1a permaneceu abaixo da corrente obtida na primeira varredura, por outro lado as correntes dos produtos eletroativos reversíveis (3c/3a e 4c/4a) foram facilmente identificadas em relação as varreduras anteriormente registradas, indicando a forte adsorção desses produtos sobre o GCE.

A área eletroativa (A_e) do GCE foi estabelecida utilizando a CV e com o analito, o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em KCl 0,50 mol L⁻¹ (Bertana *et al.*, 2020; Oliveira; Oliveira-Brett, 2010). Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades foram registrados para uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 2,00 mmol L⁻¹ (**Figura 17A**) e identificaram o par redox reversível 1a/1c referente à reação do Fe^{2+/3+} (Bertana *et al.*, 2020; Oliveira; Oliveira-Brett, 2010).

Os CVs do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ indicaram um aumento linear da raiz quadrada da velocidade de varredura em relação a corrente do pico anódico 1a (**Figura 17B**), o qual baseado pela equação de Randles–Sevcik para sistemas reversíveis (**Equação 1**) estabelece que o transporte de massa do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ocorreu do seio da solução para a superfície do GCE, por um mecanismo difusional, concordando com Bertana *et al.* (2020), que verifica o mesmo comportamento. Esses resultados demonstraram a boa performance da superfície do GCE. Além disso, foi possível estabelecer a A_e da superfície do GCE, utilizando a **Equação 1**, que apresentou uma $A_e = 0,068$ cm². Com a A_e do GCE e sua área geométrica, 0,071 cm², foi possível calcular a porcentagem real (%Areal) da A_e pela **Equação 4**, temos que a %Areal = 95,89%, demonstrando uma excelente resposta do eletrodo.

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos do (A) ferricianeto 2,00 mmol L⁻¹ em KCl 0,50 mol L⁻¹ sob diferentes velocidades de varredura, (a) 10,00, (b) 20,00, (c) 30,00, (d) 40,00, (e) 60,00, (f) 70,00, (g) 80,00, (h) 90,00 e (i) 100,00 mV s⁻¹. (B) Relação $v^{1/2}$ vs. I_{p1a} .

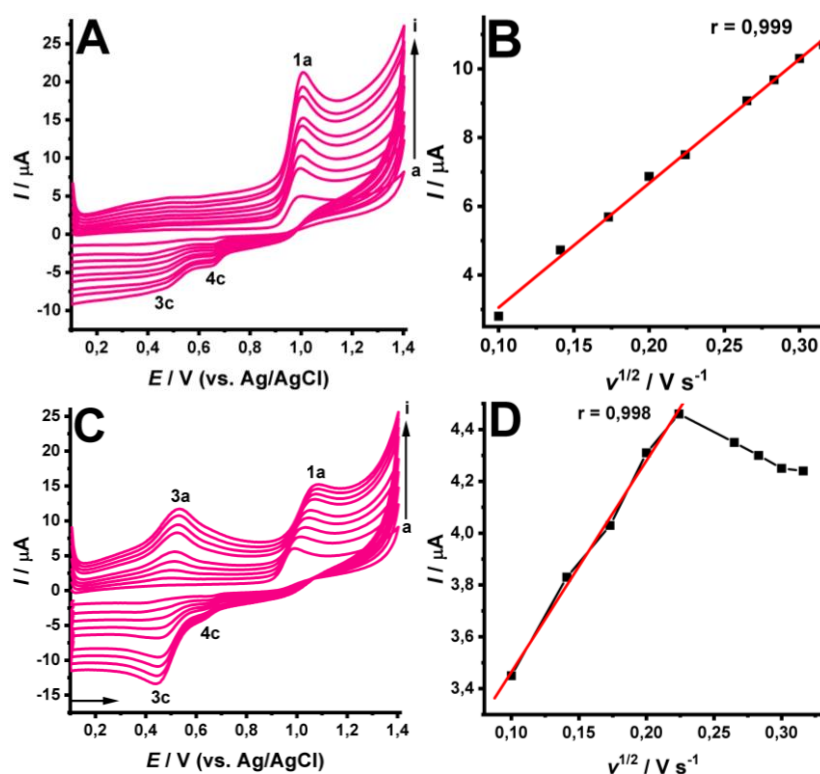


Fonte: O autor (2024).

Para estabelecer se a eletrooxidação da ANI ocorre a partir de um transporte de massa adsorptivo ou difusional sobre o GCE, voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura entre 10,00 e 100,00 mV s^{-1} em uma solução aquosa da ANI $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 0,30$ (**Figura 18**). Os voltamogramas foram registrados com e sem limpeza do GCE entre as varreduras registradas. Para os voltamogramas obtidos com limpeza do GCE, seção 4.3, entre as varreduras (**Figura 18A**), os resultados demonstraram um aumento linear da corrente do pico 1a da ANI com a raiz quadrada da velocidade de varredura (**Figura 18B**), apresentando um coeficiente de correlação linear (r) de 0,999, em concordância com a **Equação 2** estabelecendo que o transporte de massas da ANI em $\text{pH} = 0,30$ ocorreu do seio da solução para a superfície do GCE por difusão.

Já para os voltamogramas obtidos sem limpeza do GCE entre as varreduras registradas (**Figura 18C**), os resultados demonstram um comportamento similar, apresentando um transporte de massas por difusão, contudo a partir da sexta varredura, houve uma queda da corrente do pico 1a (**Figura 18D**), a assim sucessivamente com as varreduras seguintes, indicando a forte adsorção de produtos da oxidação da ANI na superfície do GCE, essa observação foi confirmada pelo aparecimento do pico 3a, indicando a oxidação de um produto adsorvido na sua superfície, comportamento distinto as análises realizadas com limpeza do eletrodo entre as varreduras.

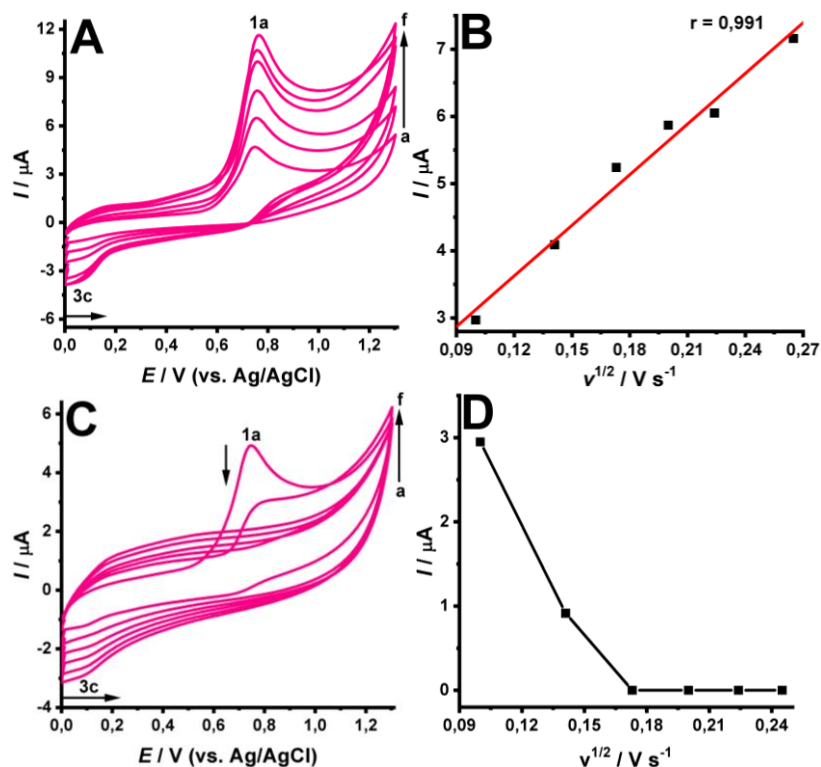
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da ANI $500,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 0,30$ sob diferentes velocidades de varredura, (a) 10,00, (b) 20,00, (c) 30,00, (d) 40,00, (e) 50,00, (f) 70,00, (g) 80,00, (h) 90,00 e (i) 100,00 mV s^{-1} , (A) com limpeza entre as varreduras e (C) sem limpeza entre as varreduras. Relação $v^{1/2}$ vs. I_{p1a} , (B) com limpeza entre as varreduras e (D) sem limpeza entre as varreduras.



Fonte: O autor (2024).

O mesmo teste de transporte de massas foi realizado em $\text{pH} = 7,05$ (**Figura 19**), para os voltamogramas obtidos com limpeza do GCE entre as varreduras registradas (**Figura 19A**), também foi observado, assim como o resultado em $\text{pH} = 0,30$, um aumento linear da corrente do pico anódico 1a com a raiz quadrada da velocidade de varredura, apresentando um $r = 0,991$ (**Figura 19B**), o que indica que neste meio a eletrooxidação da ANI também foi controlada por um transporte de massa difusional, corroborando com Wan e colaboradores (2023) que obtiveram o mesmo resultado em um GCE modificado com ouro nanoporoso. Os resultados obtidos sem limpeza entre as varreduras (**Figura 19C**), assim como no $\text{pH} = 0,30$, evidenciaram a alta adsorção de produtos da oxidação da ANI sobre a superfície do GCE, além disso, diferentemente dos resultados obtidos em meio ácido, a queda da corrente do pico 1a ocorreu imediatamente após a primeira varredura (**Figura 19D**), demonstrando uma maior adsorção em meio neutro, que em meio ácido dos produtos. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos para as análises sucessivas de CV numa mesma velocidade (**Figuras 15 e 16**), onde também foi possível observar a passivação da superfície do GCE com as varreduras sucessivas.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos da ANI $500,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,05$ sob diferentes velocidades de varredura, (a) 10,00, (b) 20,00, (c) 30,00, (d) 40,00, (e) 50,00 e (f) 60,00 mV s^{-1} , (**A**) com limpeza entre as varreduras e (**C**) sem limpeza entre as varreduras. Relação $v^{1/2}$ vs. I_{p1a} , (**B**) com limpeza entre as varreduras e (**D**) sem limpeza entre as varreduras.



Fonte: O autor (2024).

Sabendo-se que o processo de oxidação da ANI é controlado pelo transporte de massa difusional, e que como foi calculada anteriormente, a área eletroativa do GCE é $0,068 \text{ cm}^2$, foi possível calcular o seu coeficiente de difusão nos eletrólitos suporte aquosos em $\text{pH} = 0,30$ e $\text{pH} = 7,05$. Utilizando os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades (**Figuras 18 e 19**), foram obtidos os respectivos declives da relação I_{p1a} versus $v^{1/2}$ em $\text{pH} = 0,30$ e $\text{pH} = 7,05$: $3,61 \times 10^{-5}$ e $2,51 \times 10^{-5} \text{ A (V s}^{-1})^{-1/2}$. Com os mesmos resultados os coeficientes de transferência de carga (αc) da ANI em $\text{pH} = 0,30$ e $\text{pH} = 7,05$ foram calculados pela **Equação 3**, obteve-se que $(\alpha c n) = 1,05$ e $0,78$ respectivamente. Dessa forma, utilizando a equação de Randles–Sevcik para sistemas irreversíveis (**Equação 2**), o coeficiente da ANI em $\text{pH} = 0,30$ foi estabelecido como $1,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e em $\text{pH} = 7,05$ como $7,82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, indicando que uma maior difusão da ANI em meio ácido $\text{pH} = 0,30$.

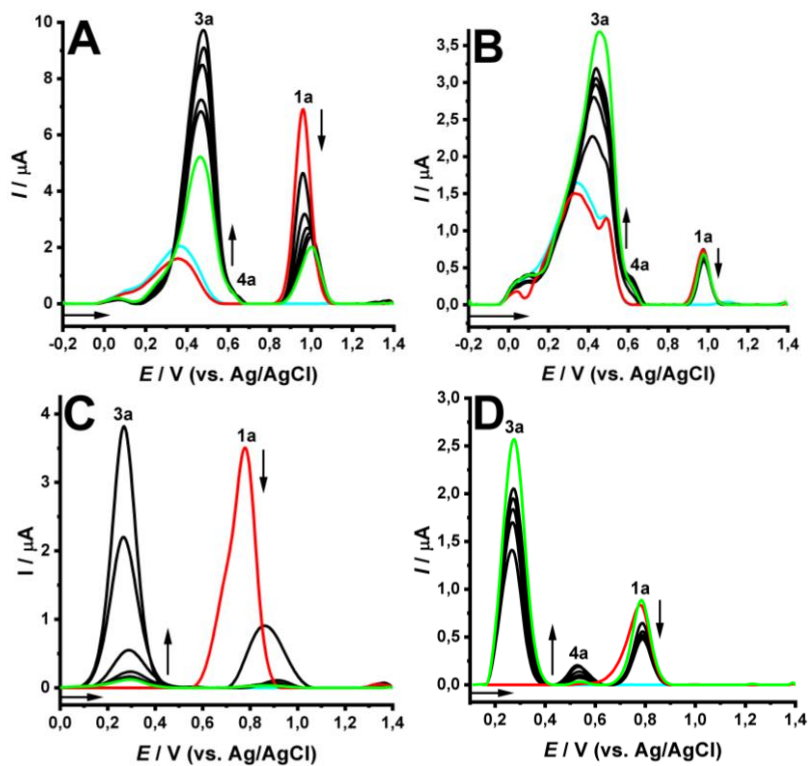
5.1.2 Voltametria de pulso diferencial

A oxidação da ANI foi investigada pela DPV. Em $\text{pH} = 0,30$, o primeiro voltamograma registrado da ANI $500,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ (**Figura 20A**) detectou o pico anódico principal 1a, em $E_{p1a} = +0,96 \text{ V}$ com $I_{p1a} = 6,91 \mu\text{A}$. A partir do segundo voltamograma foram detectados dois novos picos, pico 3a ($E_{p3a} = +0,48 \text{ V}$) e pico 4a ($E_{p4a} = +0,64 \text{ V}$), todos associados como produtos

do pico anódico principal 1a. Os voltamogramas sucessivos também demonstraram uma queda da corrente do pico 1a já a partir da segunda varredura de potencial, enquanto as correntes dos processos 3a e 4a aumentaram, evidenciando esses processos como produtos da oxidação da ANI. Para a ANI 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 0,30$, os voltamogramas registrados também detectaram a oxidação da ANI a partir de um único processo anódico irreversível, o pico 1a em $E_{p1a} = + 0,98 \text{ V}$ com $I_{p1a} = 0,73 \mu\text{A}$ (**Figura 20B**), e também foram detectados os produtos eletroativos, os picos 3a e 4a.

Em $\text{pH} = 4,00$, os voltamogramas da ANI 500,00 e 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ identificaram na primeira varredura de potencial, o processo anódico principal, o pico 1a em $E_{p1a} = + 0,78 \text{ V}$ (**Figura 20C e 20D**) e a partir da segunda varredura a formação dos produtos eletroativos, pico 3a em $E_{p3a} = + 0,28 \text{ V}$, e pico 4a em $E_{p4a} = + 0,53 \text{ V}$, além disso, também foi possível verificar uma queda significativa da corrente do pico 1a, mostrando a alta adsorção de produtos nesse meio. Comportamento similar ao obtido em $\text{pH} = 0,30$, contudo com um deslocamento de potencial para valores menos positivos conforme também foi observado por CV.

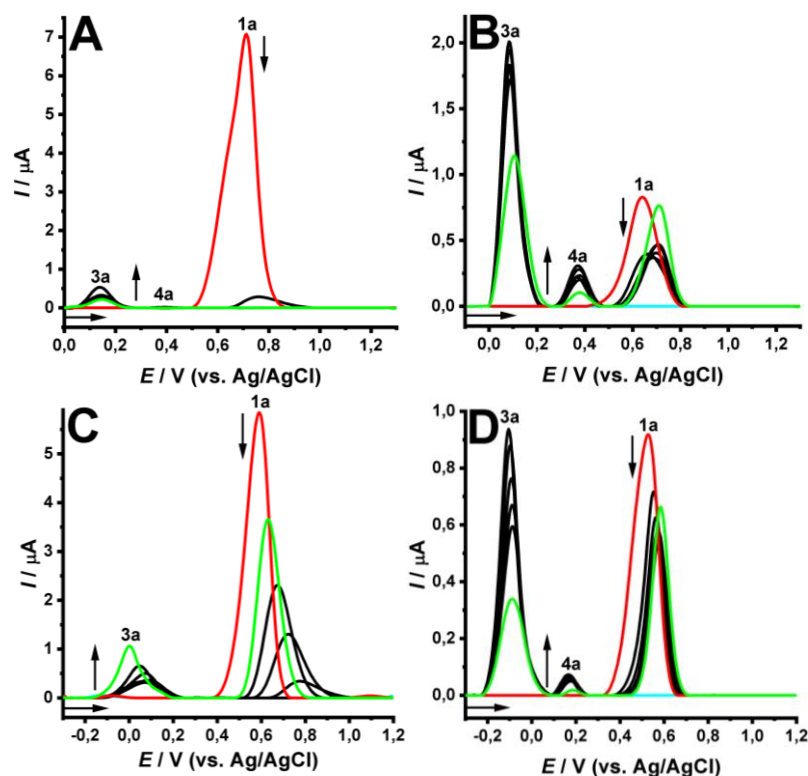
Figura 20 - Voltamogramas de DP sucessivos da ANI: (A) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 0,30$, (C) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (D) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 4,00$. (—) Linha de base, (—) 1ª varredura e (—) 7ª varredura após enxague da superfície do GCE e homogeneização da solução.



Fonte: O autor (2024).

Os experimentos de DP acima foram repetidos em meio neutro e alcalino (**Figura 21**), e em ambos os meios o comportamento eletroquímico foi similar aos eletrólitos ácidos (**Figura 20**), o aparecimento de um pico de oxidação 1a da ANI com formação de dois produtos eletroativos (picos 3a e 4a), os dados eletroquímicos estão todos descritos na **Tabela 4**.

Figura 21 - Voltamogramas de DP sucessivos da ANI: (A) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 7,05, (C) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (D) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 12,18. (—) Linha de base, (—) 1ª varredura e (—) 7ª varredura após enxague da superfície do GCE e homogeneização da solução.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 4 – Potenciais e correntes de pico da ANI obtidos por DPV, em diferentes meios sob a superfície do GCE.

Meio	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Potenciais de pico (E / V (vs. Ag/AgCl))			Correntes de pico ($I / \mu\text{A}$)		
		Pico 1a	Pico 3a	Pico 4a	Pico 1a	Pico 3a	Pico 4a
pH = 0,30	500,00	+ 0,96	+ 0,48	+ 0,64	6,91	9,10	0,28
	50,00	+ 0,98	+ 0,42	+ 0,63	0,73	2,80	0,30
pH = 4,00	500,00	+ 0,78	+ 0,28	-	5,90	5,19	-
	50,00	+ 0,78	+ 0,27	+ 0,53	0,84	1,41	0,20
pH = 7,05	500,00	+ 0,71	+ 0,14	+ 0,40	6,94	0,50	0,02

	50,00	+ 0,64	+ 0,08	+ 0,37	0,83	1,92	0,23
pH = 12,18	500,00	+ 0,59	0,00	-	5,85	1,06	-
	50,00	+ 0,53	- 0,01	+ 0,16	0,92	0,94	0,07

Fonte: O autor.

Após sexta varredura consecutiva de cada análise feita nos diferentes meios, pH = 0,30 e 4,00 (**Figura 20**) e pH = 7,05 e 12,18 (**Figura 21**), também foi realizado um teste de adsorção dos produtos da oxidação da ANI por DPV, onde o GCE foi enxaguado e a solução da célula homogeneizada, em seguida uma sétima varredura foi performada, os resultados demonstraram que com exceção do pH = 4,00 para a ANI 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em todos os meios estudados a corrente do pico 1a permaneceu abaixo da corrente obtida na primeira varredura, indicando assim como na CV, a ocorrência da adsorção de produtos da oxidação da ANI na superfície do GCE, que dificulta novos processos anódicos em sua superfície, além disso em meio ácido, pH = 0,30 e pH = 4,00 (**Figuras 20B e 20D**), a corrente do pico 3a aumentou em relação a varredura anterior, evidenciando a adsorção do produto 3a sobre o GCE.

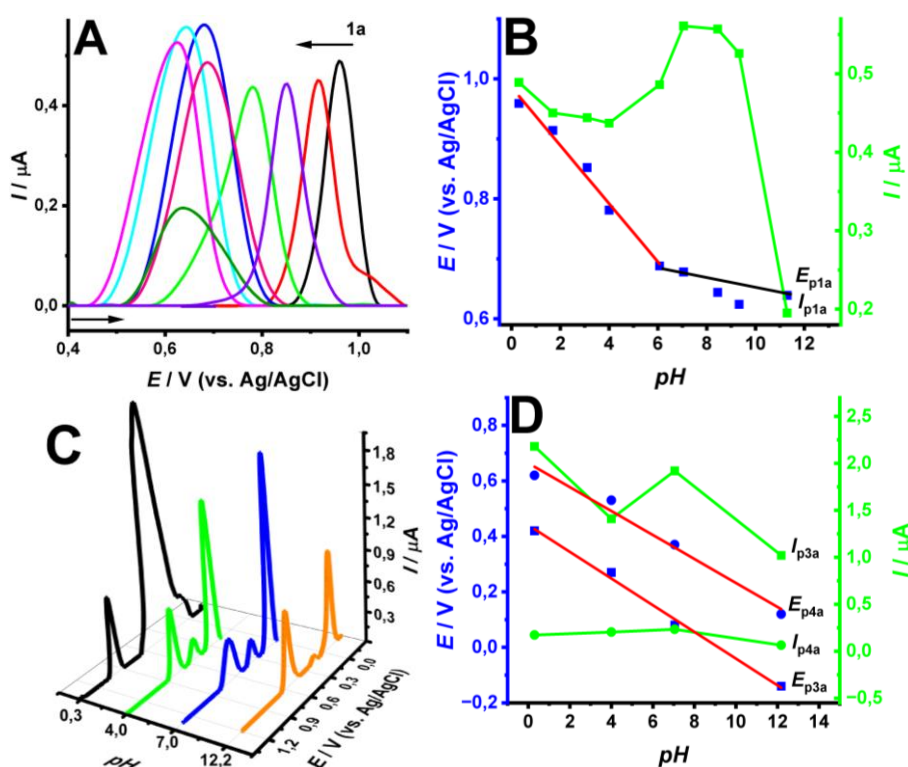
Experimentos de DPV foram efetuados aqui objetivando estabelecer quantos elétrons foram retirados do grupo amino da ANI e provocando sua oxidação. Voltamogramas de DP foram então registrados em soluções da ANI 25,00 e 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes eletrólitos suporte aquosos com diferentes valores de pH (**Figura 22A e 22C**). A primeira varredura de potencial registrada na ANI 25,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico pH = 0,30 um único pico anódico 1a foi identificado (**Figura 22A**).

Apenas o pico 1a referente a etapa principal da oxidação da ANI foi detectado na primeira varredura de DP em todos os eletrólitos e seu potencial de pico foi deslocado para valores menos positivos com o aumento do pH (**Figura 22A**) com uma inclinação de - 43,08 mV pH^{-1} (**Figura 22B**). Essa influência é observada apenas para valores de pH menores que 4,60, onde a forma que predomina da ANI no meio é a totalmente protonada, para valores maiores que 4,60 observa-se uma menor interferência de prótons na oxidação da ANI, uma vez que sua forma predominante é a totalmente desprotonada (**Figura 23**).

Já o segundo voltamograma registrado na solução da ANI 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico pH = 0,30 dois novos picos anódicos foram detectados (pico 3a e 4a) e ambos foram identificados e deslocados para valores de potenciais menos positivos com aumento do pH do eletrólito de suporte (**Figura 22B e 22D**). O gráfico da **Figura 22D** indica a inclinação da reta de - 48,08 mV pH^{-1} para o pico 3a e de - 43,20 mV pH^{-1} para o processo 4a.

Considerando a teoria DPV (Brett; Oliveira-Brett, 1993.) e os voltamogramas e dados eletroquímicos da **Figura 22**, que indicaram que todos os processos anódicos da ANI detectados foram dependentes do pH e eletrooxidados mais facilmente em valores de pHs mais elevados, com inclinações próximas dos $-59,00 \text{ mV pH}^{-1}$, pode se concluir que todos ocorreram com participações de íons H^+ influenciado no valor do potencial na retirada de elétrons e com uma relação de elétron para um próton. O número de elétrons de cada processo foi estabelecido pela **Equação 4** e pelas médias dos valores de $W_{1/2}$ para cada reação 1a, 2a e 3a e conclui-se finalmente que cada reação de oxidação observada ocorreu com a retirada de um elétron e um próton.

Figura 22 - Voltamogramas de DP da ANI (A) $25,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, 1ª varredura, e (C) $50,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, 2ª varredura, em eletrólitos com diferentes valores de pH, (—) 0,30, (—) 1,69, (—) 3,10, (—) 4,00, (—) 6,07, (—) 7,05, (—) 8,45, (—) 9,33, (—) 11,30 e (—) 12,18. Gráfico da relação do (—) E_{pa} vs. pH e (—) I_{pa} vs. pH , (B) pico 1a, (D) (■) pico 3a e (●) pico 4a.

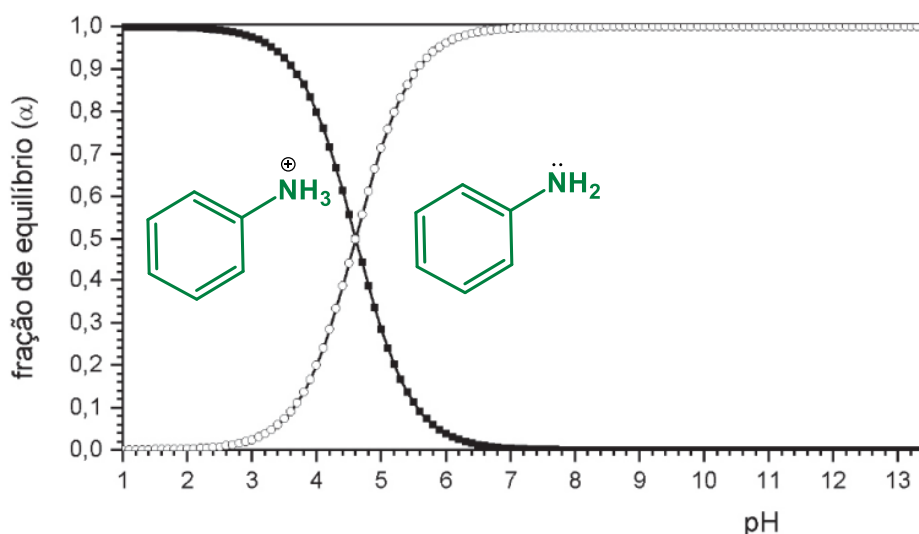


Fonte: O autor (2024).

Além disso, pelo gráfico I_{p1a} vs. pH (**Figura 22B**) observou-se que a corrente do pico 1a decresceu do $\text{pH} = 0,30$ ao $\text{pH} = 4,00$, contudo em $\text{pH} = 6,07$, a corrente aumenta significativamente e em seguida volta a cair, o que pode ser explicado devido o valor do pK_a da ANI, $\text{pK}_a = 4,60$, ou seja, até o $\text{pH} = 4,00$ a ANI predominava em sua forma protonada, o íon anilínio, com o aumento do pH , para $\text{pH} = 7,05$, a forma da ANI que predomina é passa a

ser a desprotonada, o que pode ser observado pelo diagrama de distribuição das espécies em função do pH para a uma espécie com $pK_a = 4,60$ (**Figura 23**), o que gerou maiores correntes anódicas. Já para os produtos (**Figura 22D**), observou-se uma estabilidade da corrente do pico 4a e uma maior corrente do pico 3 a em $pH = 0,30$.

Figura 23 – Diagrama de distribuição de espécies em função do pH para um sistema com comportamento ácido-base de Brønsted com pK_a igual a 4,60.



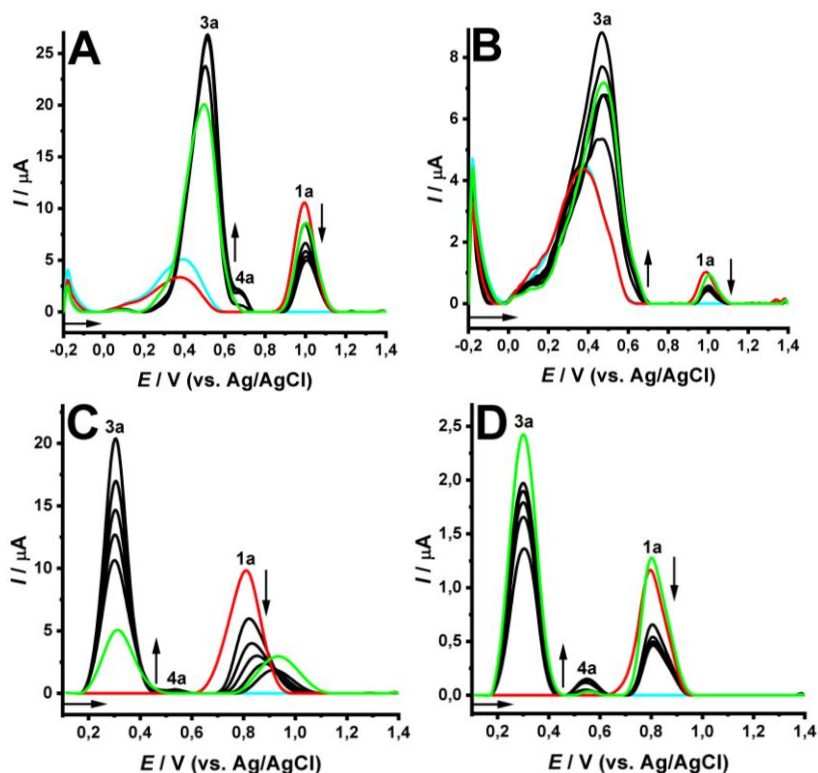
Fonte: Adaptado de Liberato *et al.* (2021).

5.1.3 Voltametria de onda quadrada

Voltamogramas sucessivos de SW da ANI $500,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $pH = 0,30$ foram registrados e identificaram os processos de oxidação 1a em $E_{p1a} = + 0,99 \text{ V}$ com $I_{p1a} = 10,57 \mu\text{A}$, associado com a oxidação da ANI, e os picos 3a e 4a em $E_{p3a} = + 0,50 \text{ V}$ e $E_{p4a} = + 0,69 \text{ V}$, referente a oxidação dos seus produtos da oxidação (**Figura 24A**). Para a ANI $50,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $pH = 0,30$, os voltamogramas registraram um comportamento similar, onde foi possível verificar a oxidação da ANI, pico 1a, e a oxidação de produtos eletroativos (**Figura 24B**).

Os voltamogramas da ANI $500,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $pH = 4,00$, apresentaram os picos anódicos 1a, 3a e 4a em valores mais negativos, respectivamente em $E_{p1a} = + 0,81 \text{ V}$, $E_{p3a} = + 0,29 \text{ V}$ e $E_{p4a} = + 0,53 \text{ V}$ (**Figura 24C**), demonstrando mais uma vez a influência do pH sobre esses processos anódicos, o mesmo comportamento foi verificado para a ANI $50,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $pH = 4,00$ (**Figura 24D**), onde verifica-se a oxidação da ANI, pico 1a, e produtos eletroativos. Esses resultados também foram concordantes com os resultados obtidos pela DPV para a oxidação da ANI, seção 5.1.2.

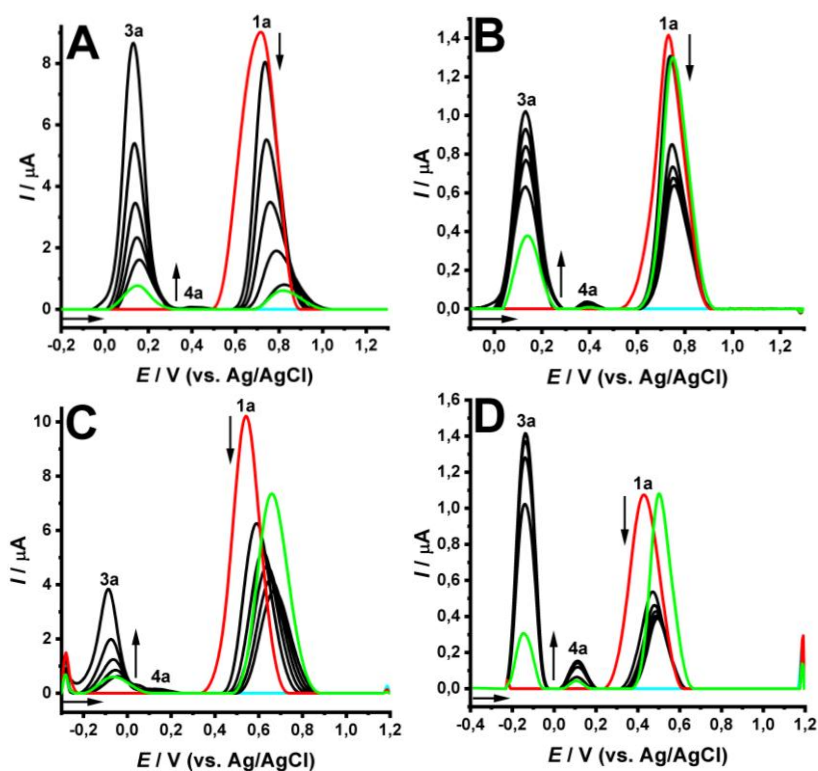
Figura 24 - Voltamogramas de SW sucessivos da ANI: (A) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 0,30, (C) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (D) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 4,00. (—) Linha de base, (—) 1ª varredura e (—) 7ª varredura após enxague da superfície do GCE e homogeneização da solução.



Fonte: O autor (2024).

A oxidação da ANI também foi investigada por SWV em valores de pH mais altos, pH = 7,05 e pH = 12,18. Para a ANI 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 7,05, os voltamogramas também apresentaram os picos anódicos 1a e 3a e 4a, contudo em valores mais negativos, o que já era esperado conforme foi visto nos resultados anteriores, respectivamente em $E_{p1a} = + 0,72 \text{ V}$, $E_{p3a} = + 0,13 \text{ V}$ e $E_{p4a} = + 0,39 \text{ V}$ (**Figura 25A**), o mesmo comportamento foi verificado para a ANI 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 4,00 (**Figura 25B**), demonstrando baixa influência da concentração da ANI no seu mecanismo de oxidação. Em pH = 12,18, os voltamogramas obtidos para a ANI 500,00 e 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (**Figuras 25C e 25D**), também detectaram a oxidação da ANI, pico 1a, e produtos eletroativos gerados pela sua oxidação, picos 3a e 4a. A **Tabela 5** apresenta os valores dos potenciais e das correntes de pico dos processos verificados por SWV para a oxidação da ANI.

Figura 25 - Voltamogramas de SW sucessivos da ANI: (A) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 7,05, (C) 500,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (D) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 12,18. (—) Linha de base, (—) 1ª varredura e (—) 7ª varredura após enxague da superfície do GCE e homogeneização da solução.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 5 - Potenciais de pico da ANI obtidos por SWV, em diferentes meios sob a superfície do GCE.

Meio	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Potenciais de pico (E / V vs. Ag/AgCl)			Correntes de pico ($I / \mu\text{A}$)		
		Pico 1a	Pico 3a	Pico 4a	Pico 1a	Pico 3a	Pico 4a
pH = 0,30	500,00	+ 0,99	+ 0,50	+ 0,70	10,57	23,77	0,24
	50,00	+ 0,99	+ 0,47	-	1,03	5,35	-
pH = 4,00	500,00	+ 0,81	+ 0,31	+ 0,54	9,83	20,69	0,26
	50,00	+ 0,79	+ 0,30	+ 0,54	1,16	1,46	0,05
pH = 7,05	500,00	+ 0,72	+ 0,13	+ 0,39	9,02	8,94	0,07
	50,00	+ 0,73	+ 0,13	+ 0,38	1,41	0,91	0,02
pH = 12,18	500,00	+ 0,54	- 0,09	+ 0,06	10,21	3,84	0,27
	50,00	+ 0,43	- 0,14	+ 0,11	1,07	1,02	0,06

Fonte: O autor.

O teste para verificar a adsorção realizado na CV e DPV, também foi feito na SWV, após sexta varredura sucessiva de cada análise feita nos diferentes meios, pH = 0,30 e 4,00

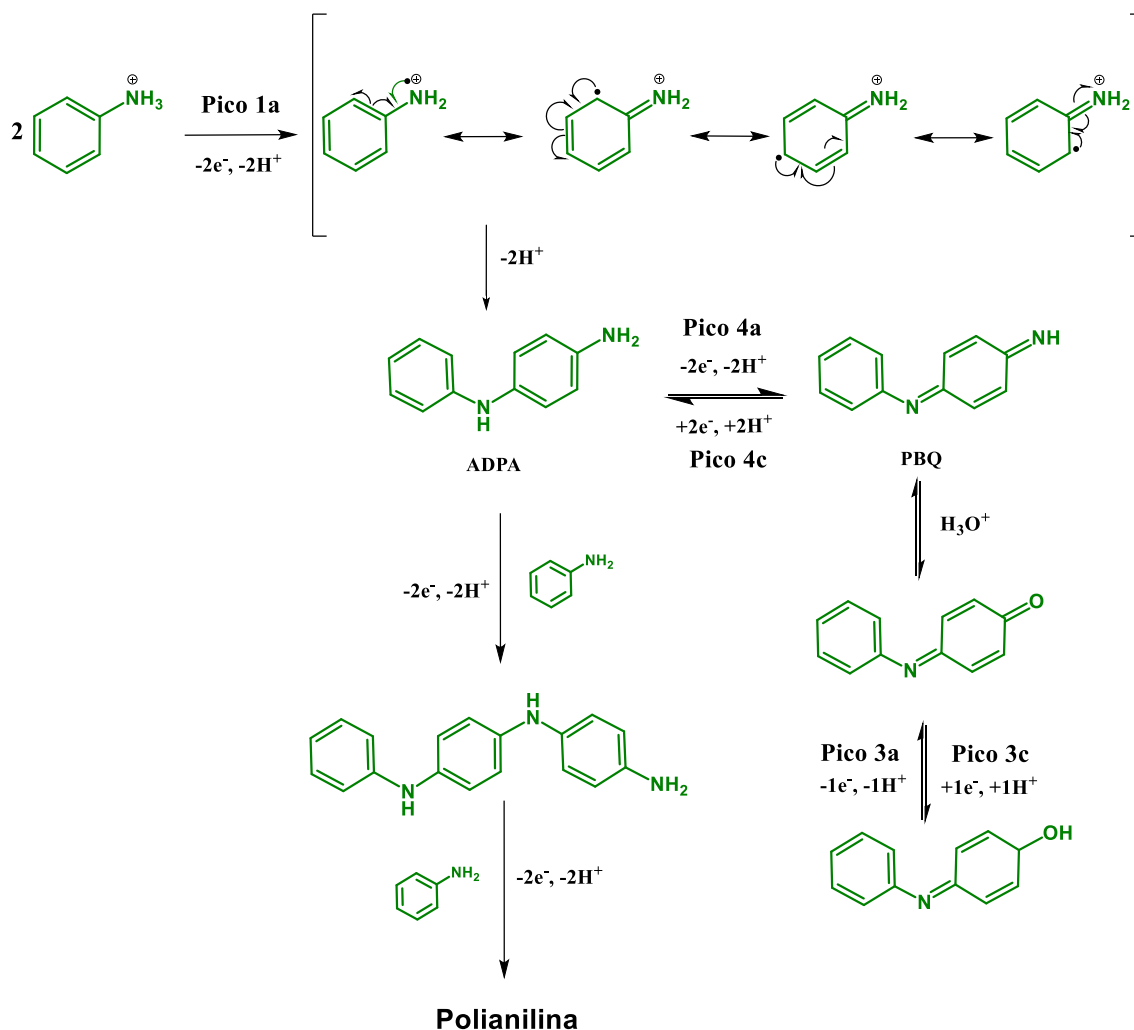
(Figura 24) e pH = 7,05 e 12,18 (Figura 25), o GCE foi enxaguado e a solução da célula homogeneizada, em seguida uma sétima varredura foi performada, os resultados demonstraram que com exceção do pH = 4,00 e pH = 12,18, ambos para a ANI 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em todos os meios estudados a corrente do pico 1a permaneceu abaixo da corrente obtida na primeira varredura, indicando assim como na CV e na DPV, a ocorrência da adsorção de produtos da oxidação da ANI na superfície do GCE, que dificulta novos processos anódicos em sua superfície.

5.1.4 Mecanismo de eletrooxidação da anilina

A eletrooxidação da ANI é bastante explorada na literatura, alguns trabalhos reportam o seu mecanismo de oxidação (Goswami *et al.*, 2023; Gvozdenović *et al.*, 2011; Jannakoudakis *et al.*, 1993; Matsushita; Kuramitz; Tanaka, 2005; Korent *et al.*, 2020; Wang; Tang; Wang, 1987). Inicialmente a ANI foi eletrooxidada na superfície do GCE a partir da retirada de um elétron e um próton (Figura 26) formando um cátion radical, esta etapa é referente ao processo anódico principal (pico 1a) identificado pelos voltamogramas anteriormente, seções 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 (Wang; Tang; Wang, 1987).

O cátion radical formado reage com outro cátion radical formando diferentes dímeros, que por sua vez sofrem oxidações na superfície do GCE, os resultados obtidos neste trabalho detectaram o par reversível 4c/4a referente a oxidação do *p*-aminodifenilamina (ADPA) formando *N*-fenil-1,4-benzoquinonediimina (PBQ) (Jannakoudakis *et al.*, 1993; Matsushita; Kuramitz; Tanaka, 2005), além disso também foi possível detectar o par reversível 3c/3a, referente a oxidação de produtos da hidrólise parcial dos dímeros de ANI, que formam quinonas, os dímeros formados na presença da ANI, seguem uma rota de polimerização para a formação da polianilina, conforme o esquema da Figura 27 (Jannakoudakis *et al.*, 1993; Mahalakshmi; Sridevi, 2021; Matsushita; Kuramitz; Tanaka, 2005).

Figura 26 – Mecanismo de eletrooxidação da ANI.

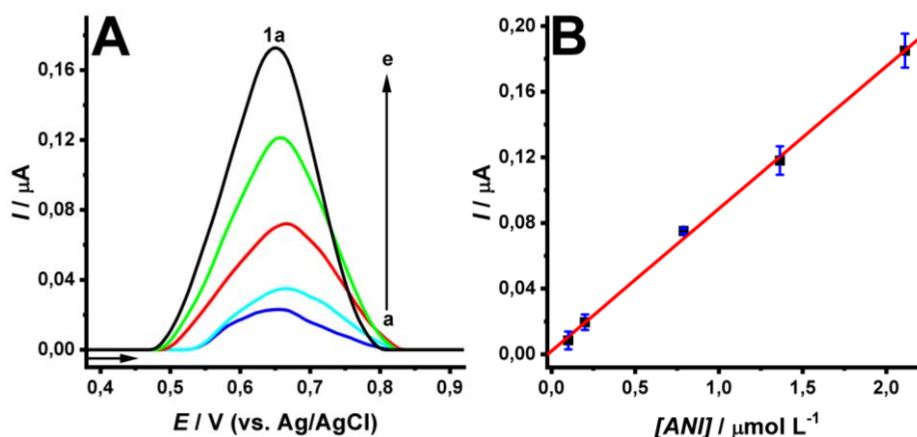


Fonte: Adaptado de Jannakoudakis *et al.* (1993), Matsushita, Kuramitz e Tanaka (2005) e Wang, Tang e Wang (1987).

5.2 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DA ANILINA

A resposta da eletrooxidação da ANI sobre a superfície do GCE foi explorada para sua análise quali e quantitativa a partir da SWV. As condições otimizadas para uma melhor definição e corrente do pico 1a objetivando melhor seletividade, sensibilidade e frequência analítica foram explorados a partir dos dados voltamétricos da ANI de CV, DPV e SWV, seção 5.1., no qual foi escolhida a SWV em pH = 7,05. Dessa forma, voltamogramas de SW da ANI em pH = 7,05 foram registrados em padrões preparados com diferentes concentrações da ANI, de 0,10 a 2,11 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 5$) (**Figura 27A**). A curva analítica obtida apresentou a seguinte equação da reta: $I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = 0,09 [\text{ANI}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 2,16 \times 10^{-9}$, com coeficiente de correlação (r) = 0,999 (**Figura 27B**), LOD = 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LOQ = 0,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, demonstrando ótima sensibilidade a detecção e quantificação da ANI.

Figura 27 – (A) Voltamogramas de SW obtidos aumentando a concentração de ANI em pH = 7,05, (a) 0,10, (b) 0,20, (c) 0,79, (d) 1,36 e (e) 2,11 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Curva analítica, $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,09 [ANI] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 2,16 \times 10^{-9}$. As barras de erro representam o desvio padrão para três medições independentes.



Fonte: O autor (2024).

A **Tabela 6** compara o método proposto neste trabalho com outros métodos eletroanalíticos disponíveis na literatura para a determinação da ANI (Lee *et al.*, 2017; Quynh; Byun; KiM, 2014; Spătaru; Spătaru; Fujishima, 2007; Wan *et al.*, 2023), o método proposto neste trabalho apresenta o menor limite de detecção, ($\text{LOD} = 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$) dentre os métodos disponíveis na literatura, evidenciando sua alta sensibilidade. Além disso, nos métodos já disponíveis os eletrodos utilizados não são convencionais e sim modificados, o que implica em mais etapas na análise, o presente trabalho apresenta um método rápido e sensível utilizando o GCE sem modificação, tornando-o mais simples sua aplicação.

Tabela 6 – Comparação de métodos eletroanalíticos para a detecção e quantificação da ANI reportados na literatura e a deste trabalho.

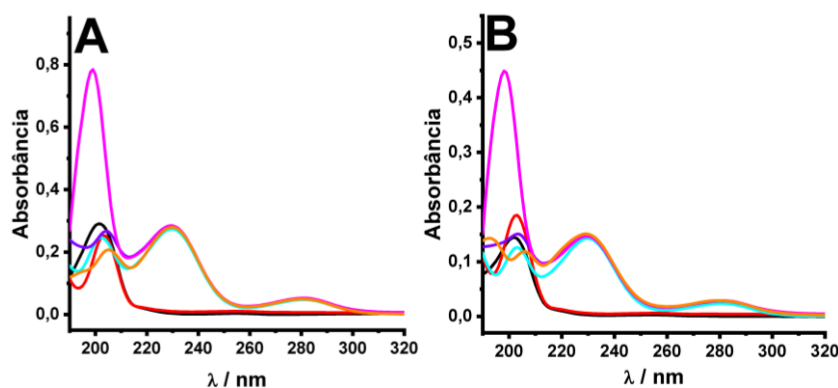
Eletrodo	Técnica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
BDDE	CSV	1,00 a 140,00	3,00	Spătaru; Spătaru; Fujishima, 2007.
NPG	AMP	0,50 a 30,00	0,50	Quynh; Byun; KiM, 2014.
NPG	AMP	0,50 a 60,00	0,50	Lee <i>et al.</i> , 2017.
NPG/GCE	CV	5,00 a 50,00	0,50	Wan <i>et al.</i> , 2023.
GCE	SWV	0,10 a 2,11	0,12	Este trabalho.

Fonte: O autor (2024).

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

A estrutura da ANI foi investigada utilizando a espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta em diferentes meios com diferentes valores de pH. Para a ANI 25,00 e 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, os resultados demonstraram uma banda de absorção em $\text{pH} = 0,30$ e 1,69 em 203 nm, para os valores de $\text{pH} = 7,05$ a $\text{pH} = 12,18$ houve três bandas de absorção, ~198, 230 e 280 nm (**Figuras 28A e 28B**). Os resultados, para os dois primeiros valores de pH a banda de absorção em 203 nm corresponde a banda de absorção primária que apresenta absortividade molar de $7500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ do íon anilínio, que é a espécie predominante em meio ácido (Pavia *et al.*, 2010). Essa banda é similar a banda de absorção do benzeno, uma vez que o nitrogênio quaternário dessa espécie não possui elétrons livres para interagir com o sistema π do anel benzênico, efeito que é observado para valores de pH mais altos (Pavia *et al.*, 2010).

Figura 28 - Espectros absorção molecular na região UV da ANI (**A**) 50,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (**B**) 25,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH: (—) 0,30, (—) 1,69, (—) 7,05, (—) 8,45, (—) 9,33 e (—) 12,18.



Fonte: O autor (2024).

Para os espectros que apresentaram 3 bandas de absorção, em $\text{pH} = 7,05$ a $\text{pH} = 12,18$, onde a ANI predomina em sua forma desprotonada, as duas primeiras bandas de absorção correspondem a bandas primárias, a primeira em ~198 nm, a segunda em 230 nm com absortividade molar de $8600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, já a terceira banda corresponde uma banda secundária, com absortividade molar de $1430 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, todas essas bandas são observadas no espectro do benzeno, contudo em valores menores de comprimento de onda, o grupo amino causa um efeito de deslocamento batocrômico no espectro, devido a interação dos elétrons livres do nitrogênio com os orbitais π do anel benzênico (Pavia *et al.*, 2010).

Esses resultados demonstraram a grande influência que o grupo amino causa no anel benzênico, além da influência do pH do meio na estrutura da ANI, o que corrobora com os

dados voltamétricos para a oxidação da ANI, que se inicia com a retirada de um elétron e um próton do grupo amina, levando a formação de um cátion radical, conforme visto na seção 5.1.4.

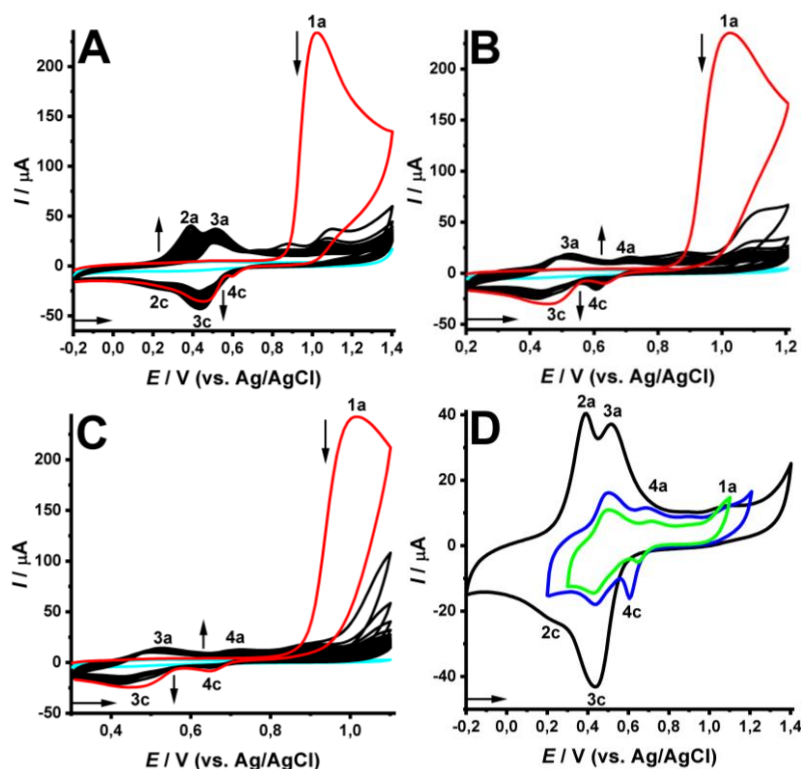
5.4 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DA ANILINA SOBRE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

5.4.1 Influência da janela de potencial

A eletropolimerização da ANI e a adsorção do filme de polianilina (PANI) sobre o GCE foi investigada em meio aquoso, ácido sulfúrico ($\text{pH} = 0,30$), meio descrito como ideal para a eletropolimerização da ANI (Goswami *et al.*, 2023; Gvozdenović *et al.*, 2011). Inicialmente foi investigado o efeito da janela de potencial sobre a eletropolimerização da ANI para a eletrodeposição do PANI na superfície do GCE. Voltamogramas sucessivos foram então registrados em uma solução de ANI $10,00 \text{ mmol L}^{-1}$, em diferentes janelas de potencial, $-0,20$ a $+1,40 \text{ V}$ (**Figura 29A**), $+0,20$ a $+1,20 \text{ V}$ (**Figura 29B**) e $+0,30$ a $+1,10 \text{ V}$ (**Figura 29C**). Nas três janelas de potencial utilizadas, é possível observar a oxidação da ANI em potenciais elevados pico 1a, $E_{p1a} \sim +0,99 \text{ V}$, e também é possível verificar processos redox em potenciais menos positivos, referentes a adsorção do PANI na superfície do GCE, sendo o par 2a/2c referente a conversão da polianilina entre as formas leucoemeraldina e emeraldina, o par 3a/3c referente a oxidação de produtos da degradação parcial da polianilina e o par 4a/4c referentes a conversão das forma emeraldina e perningranilina (Mahalakshmi; Sridevi, 2021; Saouti *et al.*, 2021).

Conduto, comparando a 20ª varredura de cada PANI, obtidos nas diferentes janelas de potencial (**Figura 29D**), foram observados claramente variações no comportamento eletroquímico destes filmes eletrodepositados. Na janela de potencial maior, $-0,20$ a $+1,40 \text{ V}$, apenas os pares redox 2a/2c e 3a/3c foram detectados, diferentemente para as outras janelas menores, onde foram detectados os pares 4a/4c e 3a/3c, indicando que nas janelas maiores há uma maior formação da polianilina na forma emeraldina/leucoemeraldina, enquanto que em janelas menores a maior formação da polianilina na forma emeraldina/perningranilina.

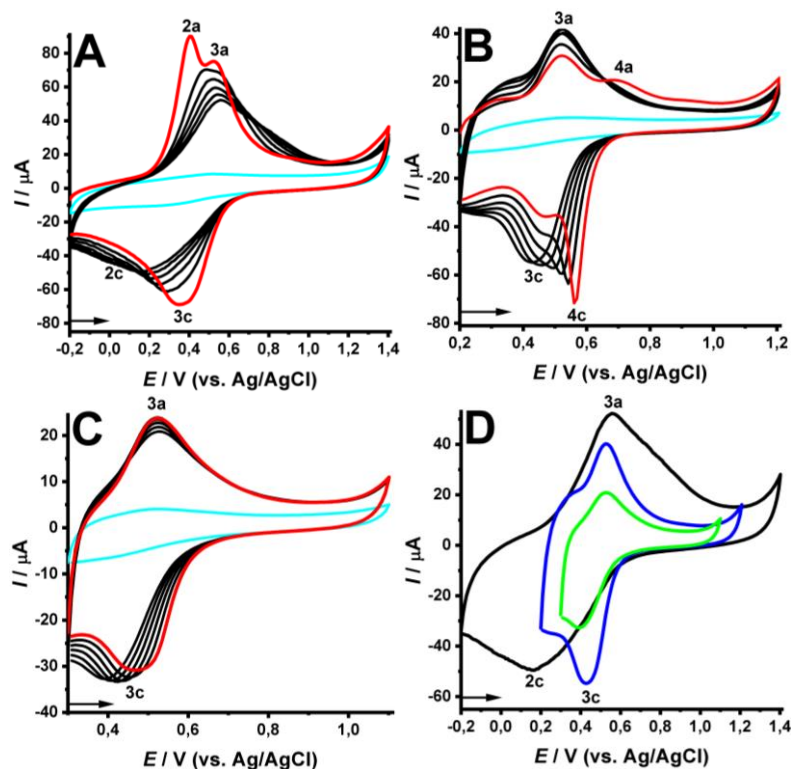
Figura 29 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da deposição da ANI $10,00 \text{ mmol L}^{-1}$ sobre o GCE em diferentes janelas de potencial: **(A)** $-0,20$ a $+1,40 \text{ V}$, **(B)** $+0,20$ a $+1,20 \text{ V}$ e **(C)** $+0,30$ a $+1,10 \text{ V}$. **(D)** 20ª varredura, (—) $-0,20$ a $+1,40 \text{ V}$, (—) $+0,20$ a $+1,20 \text{ V}$ e (—) $+0,30$ a $+1,10 \text{ V}$. $\nu = 50,00 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{pH} = 0,30$. (—) Linha de base e (—) 1ª varredura.



Fonte: O autor (2024).

Os eletrodos modificados foram transferidos para o eletrólito suporte e varreduras cíclicas sucessivas de cada filme já eletrodepositado foram registradas no eletrólito suporte (**Figura 30**). Os resultados comprovaram a adsorção do PANI10 na superfície do GCE em todas as janelas utilizadas, uma vez que são observados os processos redox característicos do PANI, na ausência da ANI (**Figuras 30A, 30B e 30C**). Comparando a adsorção ocorrida nas três janelas de potencial (**Figura 30D**), foi possível verificar uma maior adesão do PANI10 quando eletrodepositado com a janela de potencial maior de - 0,20 a + 1,40 V.

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da PANI10 sobre o GCE em diferentes janelas de potencial: **(A)** - 0,20 a + 1,40 V, **(B)** + 0,20 a + 1,20 V e **(C)** + 0,30 a + 1,10 V. **(D)** 6ª varredura, (—) - 0,20 a + 1,40 V, (—) + 0,20 a + 1,20 V e (—) + 0,30 a + 1,10 V. $\nu = 100,00 \text{ mV s}^{-1}$ em pH = 0,30. (—) Linha de base e (—) 1ª varredura.

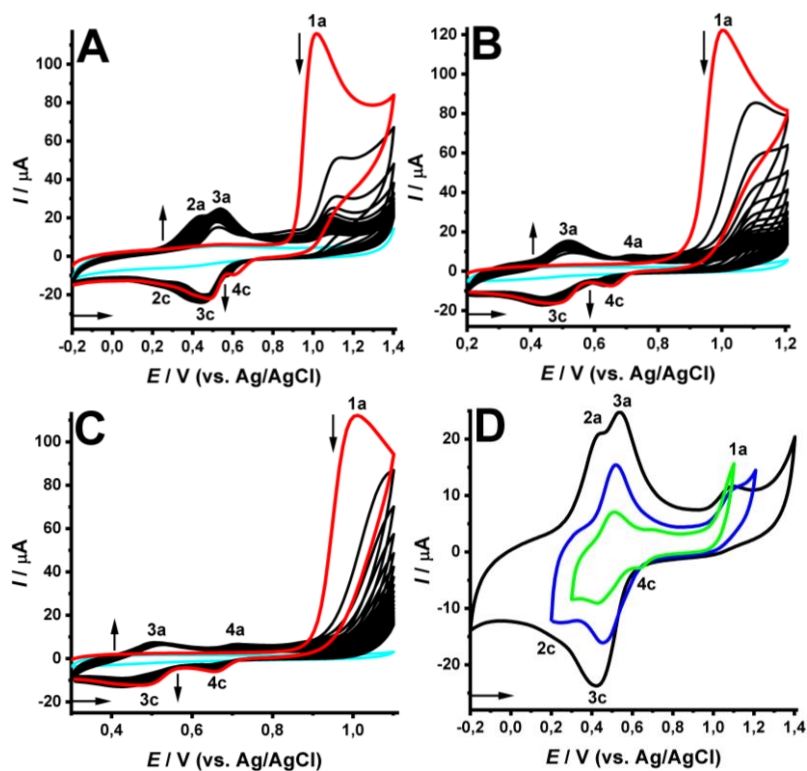


Fonte: O autor (2024).

5.4.2 Influência da concentração da ANI na formação do PANI sobre o GCE

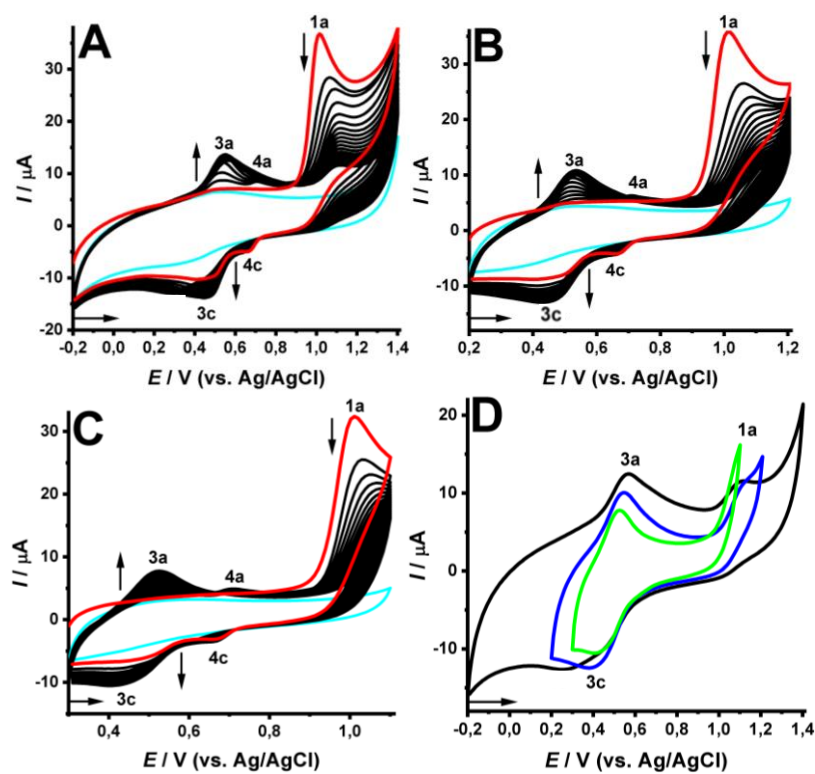
O mesmo teste da seção 5.4.1 foi repetido para formação do PANI sobre o GCE, entretanto agora a partir de uma solução de ANI 5,00 e 1,00 mmol L⁻¹. Para a ANI 5,00 mmol L⁻¹ (PANI5), os resultados foram similares aos obtidos na concentração de 10,00 mmol L⁻¹, onde foram verificados o pico 1a da oxidação da ANI, e os pares redox 2a/2c, 3a/3c e 4a/4c, contudo como esperado devido a menor concentração do monômero, os processos redox foram detectados com menores valores de corrente de pico (**Figura 31**). Já para a ANI 1,00 mmol L⁻¹ (PANI1) (**Figura 32**) os voltamogramas registrados não detectaram o par redox 2a/2c, uma influência da concentração no comportamento redox do PANI adsorvido na superfície do GCE.

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da deposição da ANI 5,00 mmol L⁻¹ sobre o GCE em diferentes janelas de potencial: **(A)** - 0,20 a + 1,40 V, **(B)** + 0,20 a + 1,20 V e **(C)** + 0,30 a + 1,10 V. **(D)** 20ª varredura, (—) - 0,20 a + 1,40 V, (—) + 0,20 a + 1,20 V e (—) + 0,30 a + 1,10 V. $\nu = 50,00 \text{ mV s}^{-1}$ em pH = 0,30. (—) Linha de base e (—) 1ª varredura.



Fonte: O autor (2024).

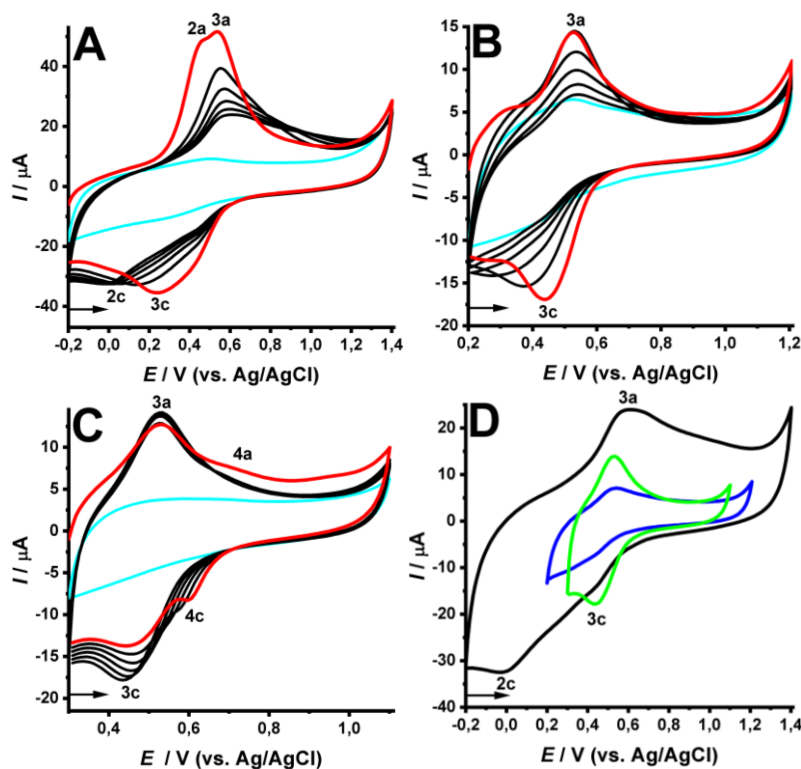
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da deposição da ANI 1,00 mmol L⁻¹ sobre o GCE em diferentes janelas de potencial: **(A)** - 0,20 a + 1,40 V, **(B)** + 0,20 a + 1,20 V e **(C)** + 0,30 a + 1,10 V. **(D)** 20^a varredura, (—) - 0,20 a + 1,40 V, (—) + 0,20 a + 1,20 V e (—) + 0,30 a + 1,10 V. $\nu = 50,00 \text{ mV s}^{-1}$ em pH = 0,30. (—) Linha de base e (—) 1^a varredura.



Fonte: O autor (2024).

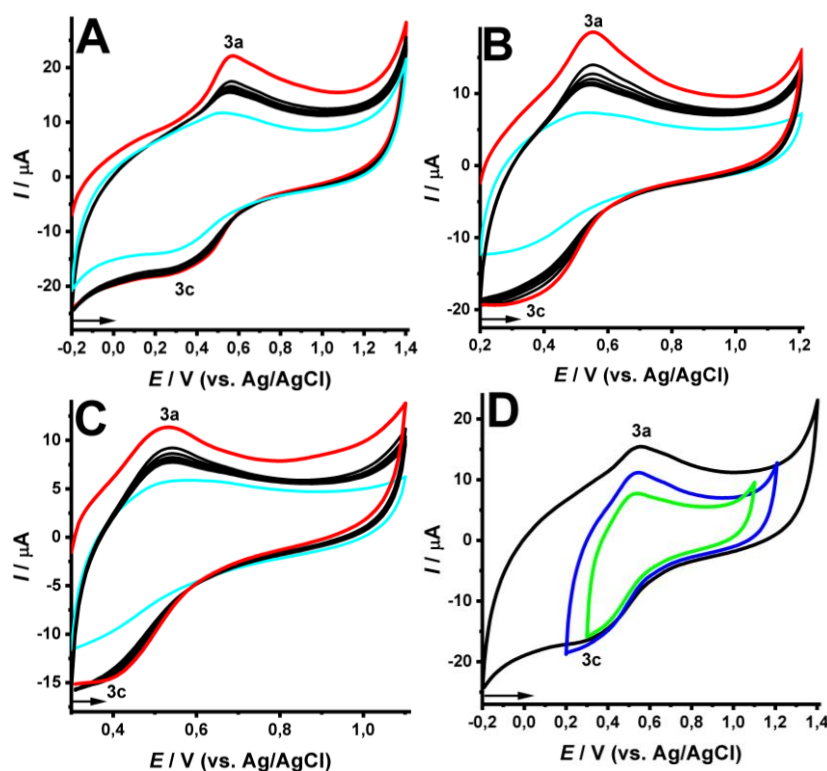
Para os voltamogramas dos PANI5 e do PANI1 no eletrólito suporte, os resultados demonstraram a adsorção do PANI em ambas as concentrações (**Figuras 33 e 34**), uma vez que seus processos redox foram detectados. Também se verificou que o PANI5 apresentou maiores correntes de pico que o PANI1, devido a maior quantidade do PANI aderido na superfície do GCE. Além disso, os filmes obtidos na janela de potencial maior, assim como para o PANI10, foram os que apresentaram maiores valores de corrente, evidenciando a maior adesão do filme na janela de $-0,20$ a $+1,40$ V.

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da PANI5 sobre o GCE em diferentes janelas de potencial: (A) - $0,20$ a $+1,40$ V, (B) $+0,20$ a $+1,20$ V e (C) $+0,30$ a $+1,10$ V. (D) 6ª varredura, (—) - $0,20$ a $+1,40$ V, (—) $+0,20$ a $+1,20$ V e (—) $+0,30$ a $+1,10$ V. $\nu = 100,00$ mV s^{-1} em $\text{pH} = 0,30$. (—) Linha de base e (—) 1ª varredura.



Fonte: O autor (2024).

Figura 34 – Voltamogramas cíclicos sucessivos da PANI1 sobre o GCE em diferentes janelas de potencial: (A) - $0,20$ a $+1,40$ V, (B) $+0,20$ a $+1,20$ V e (C) $+0,30$ a $+1,10$ V. (D) 6ª varredura, (—) - $0,20$ a $+1,40$ V, (—) $+0,20$ a $+1,20$ V e (—) $+0,30$ a $+1,10$ V. $\nu = 100,00$ mV s^{-1} em $\text{pH} = 0,30$. (—) Linha de base e (—) 1ª varredura.

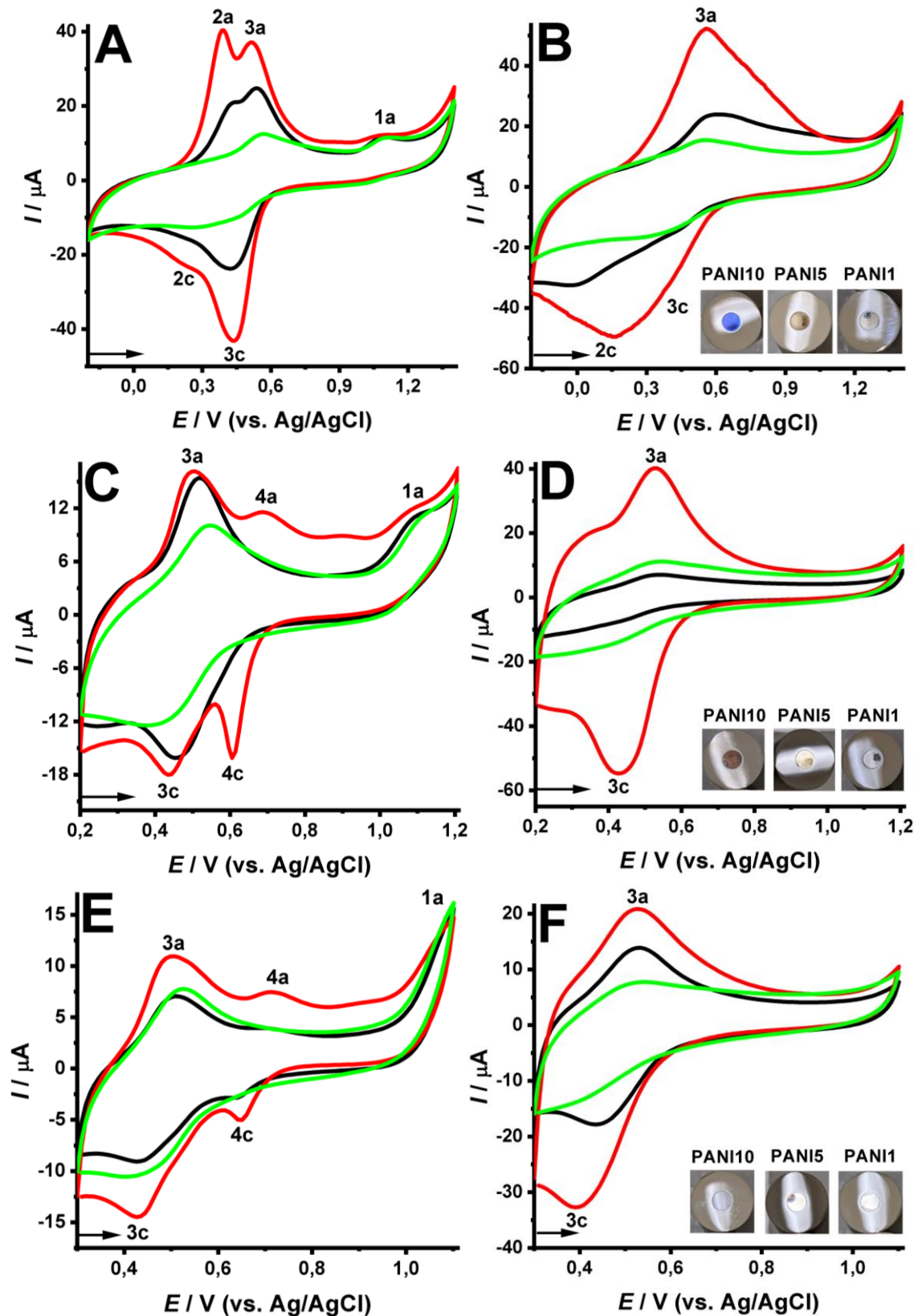


Fonte: O autor (2024).

Quando comparamos a 20ª varredura da eletropolimerização da ANI nas três concentrações e nas três janelas de potencial utilizadas (**Figuras 35A, 35C e 35E**), fica evidente a influência da concentração da ANI na formação do PANI, onde além de uma maior corrente, os PANI10 e PANI5 na maior janela, - 0,20 a + 1,40, foram os únicos filmes que apresentaram o par redox 2a/2c, o PANI 10 com maiores correntes em relação ao PANI5, nas outras condições investigadas esse par não foi detectado, esses resultados indicaram forte influência da concentração sobre o comportamento eletroquímico do PANI. Quando analisados apenas no eletrólito, todos os filmes exibiram um comportamento similar, apresentando o par 3a/3c (**Figuras 35B, 35D e 35F**), contudo o PANI10 na maior janela de potencial, apresentou picos largos indicando que os processos se sobrepuseram, demonstrando uma forma mais complexa da polianilina.

Fotografias da superfície do GCE foram capturadas para cada PANI eletrodepositado, após os vinte ciclos de CV e lavagem do GCE/PANI com água deionizada, as imagens demonstraram uma grande variação de cores dos filmes eletrodepositados, essa variação ocorre devido à propriedade de eletrocromismo da polianilina (Atassi; Tally, 2013), PANIs foram eletrodepositadas a partir das diferentes condições utilizadas, variando suas propriedades eletroquímicas e ópticas, esses resultados são parcialmente concordantes com a literatura (Atassi; Tally, 2013; Huang *et al.*, 2021).

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos da ANI, 20ª varredura, em diferentes concentrações: (—) 10,00, (—) 5,00 e (—) 1,00 mmol L⁻¹ com $\nu = 50,00$ mV s⁻¹ e em diferentes janelas de potencial: (A) - 0,20 a + 1,40 V, (C) + 0,20 a + 1,20 V e (E) + 0,30 a + 1,10 V. Voltamogramas cíclicos da (—) PANI10, (—) PANI5 e (—) PANI1 e fotografia da superfície do GCE com cada PANI, em diferentes janelas de potencial: (B) - 0,20 a + 1,40 V, (D) + 0,20 a + 1,20 V e (F) + 0,30 a + 1,10 V.



Fonte: O autor (2024).

O estudo da eletrooxidação da ANI e da eletrodeposição do PANI sobre o GCE foram ricos e complexos e poderão ser utilizados como um material didático para disciplinas de físico-química, eletroquímica e eletroanalítica, uma vez que os dados eletroquímicos da ANI são complexos e diferentes pontos poderão ser explorados e abordados, tais como, aplicações das técnicas voltamétricas, dados e mecanismos eletroquímicos de moléculas orgânicas, toxicidade redox, curva analítica, quantificação e eletropolimerização e adsorção de filmes finos sobre eletrodos, conforme já reportado na literatura (Doménech-Carbó *et al.*, 2023). Dessa forma, dois roteiros de aulas práticas foram aqui desenvolvidos e apresentados no **APÊNDICE 1**.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho realizou o estudo do comportamento eletroquímico da ANI em diferentes meios aquosos, utilizando as técnicas voltamétricas: CV, DPV e SWV, sobre o GCE. Os resultados desmontaram que a eletrooxidação da ANI ocorreu a partir de um processo anódico principal e irreversível, com a formação de produtos eletroativos e dependentes do pH. Foi estabelecido o coeficiente de difusão da ANI em meio fortemente ácido (pH = 0,30) e em meio neutro (pH = 7,05), além disso verificou-se a forte adsorção de produtos da oxidação da ANI na superfície do GCE.

Verificou-se que a oxidação da ANI ocorre com a retirada de um elétron e um próton, formando um cátion radical, que reage com outro cátion radical para a formação de dímeros da ANI, esses dímeros sofrem oxidações na superfície do GCE e seguem em rota de polimerização. Um método para a detecção e quantificação da ANI foi desenvolvido utilizando a SWV em pH = 7,05 com uma faixa linear de 0,10 a 2,11 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o método apresentou $r = 0,999$ e obteve valores de LOD e LOQ menores que métodos já reportados na literatura, o que mostra a alta sensibilidade do e boa performance do método proposto.

A eletropolimerização da ANI foi estudada utilizando a CV em H_2SO_4 0,50 mol L^{-1} , em diferentes concentrações e aplicando diferentes janelas de potencial. Os resultados demonstraram que a janela de - 0,20 a + 1,40 V foi mais eficiente para a adsorção do PANI na superfície do GCE, além os filmes confeccionados utilizando a ANI 10,00 mmol L^{-1} , apresentaram maiores correntes anódicas, mostrando um filme mais espesso demonstrando a adsorção do PANI sobre o GCE e possibilitando outras aplicações, como analíticas e para biossensores. Esses resultados evidenciaram a ótima resposta das técnicas voltamétricas em investigar a eletrooxidação da ANI, além de induzir facilmente sua eletropolimerização.

Esses estudos também foram interessantes uma vez que todo o material pode ser aplicado como material didático para disciplinas de físico-química, eletroquímica e eletroanalítica, uma vez que os dados eletroquímicos da ANI foram complexos e diferentes pontos podem ser levantados e abordados, tais como voltametria, dados e mecanismos eletroquímicos de moléculas, curva analítica, quantificação e eletropolimerização e adsorção de filmes finos sobre eletrodos. Dois roteiros de aulas práticas foram desenvolvidos (APÊNDICE 1).

REFERÊNCIAS

- AHDAN, M. *et al.* Improving Heat Efficiency of Aniline Production Process by Modifying Heat Transfer Fluid Looping System in Heating and Cooling Process. **Journal of Chemical Engineering Research Progress**, p. 6, 2024.
- AHMAD, K. *et al.* Synthesis and spectroscopic characterization of medicinal azo derivatives and metal complexes of Indandion. **Journal of molecular structure**, v. 1198, p. 126885, 2019.
- ALIPOUR, A.; LAKOURAJ, M. M.; TASHAKKORIAN, H. Study of the effect of band gap and photoluminescence on biological properties of polyaniline/CdS QD nanocomposites based on natural polymer. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1913, 2021.
- ANISIMOV, Y. A. *et al.* Polyaniline/biopolymer composite systems for humidity sensor applications: A review. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 2722, 2021.
- ANJALIN, M.; KANAGATHARA, N.; SUGANTHI, A. R. B. A brief review on aniline and its derivatives. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 4751-4755, 2020.
- ATASSI, Y.; TALLY, M. Electrochemical polymerization of anilinium hydrochloride. **arXiv preprint arXiv:1307.5668**, 2013.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5 ed. Porto Alegre, Bookman Editora, 2018.
- BAMONIRI, A.; POURALI, A. R.; NAZIFI, S. M. R. Facile synthesis of 1-naphthol azo dyes with nano SiO₂/HIO₄ under solvent-free conditions. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 27, n. 3, p. 439-445, 2013.
- BENJAMIN, S. R. **Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para avaliação da capacidade antioxidante**. 2016. 121 f. Tese (Doutorado em Inovação Farmacêutica), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- BERTANA, V. *et al.* Rapid prototyping of 3D Organic Electrochemical Transistors by composite photocurable resin. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 13335, 2020.
- BHUPATHI, G. M. *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial activity of acetanilide derivatives by using aromatic aldehydes and sulphonamide derivatives. **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 9, n. 11, p. 1846-1854, 2016.
- BOROS, R. Z. *et al.* Industrial application of molecular computations on the dimerization of methylene diphenyl diisocyanate. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 124, p. 1-14, 2018a.
- BOROS, R. Z. *et al.* A theoretical study on the phosgenation of methylene diphenyl diamine (MDA). **Chemical Physics Letters**, v. 706, p. 568-576, 2018b.

- BRETT, C.; OLIVEIRA-BRETT, A. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford Science University Publications ed., Oxford, 1993.
- CHAI, X. *et al.* Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction using activated carbon fiber for determination of aniline in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1165, n. 1-2, p. 26-31, 2007.
- CHEN, J. *et al.* Polyaniline/sugarcane bagasse derived biocarbon composites with superior performance in supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 360-367, 2017.
- CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2012.
- COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding voltammetry**. 3. ed. New Jersey, World Scientific, USA, 2018.
- CONTO, J. F. *et al.* Recuperação de anilina de meio aquoso utilizando sílica modificada com líquido iônico por spe. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 797-804, 2015.
- CORDIN, M.; BECHTOLD, T.; PHAM, T. Quantification of aniline and N-methylaniline in indigo. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 21135, 2021.
- DENUAULT, G.; SOSNA, M.; WILLIAMS, K. Classical experiments. In: **Handbook of electrochemistry**. Elsevier, p. 431-469, 2007.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. *et al.* Electrochemistry for non-electrochemists: a postgraduate formative project. **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 1-15, 2023.
- FOREZI, L. M. Anilina (CAS No. 62-53-3). **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 6, p. 496-503, 2011.
- FU, X. *et al.* Mechanistic insights into aniline-induced liver injury: Role of the mmu_circ_26984/Myh9/NLRP3 axis and modulation by N-acetylcysteine. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 270, p. 115826, 2024.
- GHOSH, S. *et al.* Novel green adsorbents for removal of aniline from industrial effluents: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 345, p. 118167, 2022.
- GOSWAMI, S. *et al.* Polyaniline and its composites engineering: a class of multifunctional smart energy materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 317, p. 123679, 2023.
- GUENGERICH, F. P. N-hydroxyarylamines. **Drug metabolism reviews**, v. 34, n. 3, p. 607-623, 2002.
- GUENGERICH, F. P. *et al.* Evidence for a role of a perferryl-oxygen complex, FeO³⁺, in the N-oxygenation of amines by cytochrome P450 enzymes. **Molecular pharmacology**, v. 51, n. 1, p. 147-151, 1997.

GVOZDENOVIĆ, M. M. *et al.* Electrochemical polymerization of aniline. **Electropolymerization**, v. 2011, p. 77-96, 2011.

HONG, S. Y. *et al.* Stretchable active matrix temperature sensor array of polyaniline nanofibers for electronic skin. **Advanced materials**, v. 28, n. 5, p. 930-935, 2016.

HU, C. *et al.* Preparation and corrosion protection of three different acids doped polyaniline/epoxy resin composite coatings on carbon steel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 612, p. 126069, 2021.

HUANG, X. *et al.* Highly oriented lamellar polyaniline with short-range disorder for enhanced electrochromic performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 128126, 2021.

JANGID, N. K.; JADOUN, S.; KAUR, N. A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline. **European Polymer Journal**, v.125, p. 109485, 2020.

JANNAKOUDAKIS, A. D. *et al.* Electro-oxidation of aniline and electrochemical behaviour of the produced polyaniline film on carbon-fibre electrodes in aqueous methanolic solutions. **Electrochimica acta**, v. 38, n. 11, p. 1559-1566, 1993.

JEN, J.; CHANG, C.; YANG, T. C. On-line microdialysis–high-performance liquid chromatographic determination of aniline and 2-chloroaniline in polymer industrial wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 930, n. 1-2, p. 119-125, 2001.

KAZEMI, F. *et al.* Biosensing applications of polyaniline (PANI)-based nanocomposites: A review. **Polymer Reviews**, v. 61, n. 3, p. 553-597, 2021.

KHAN, M. F. *et al.* Acute hematopoietic toxicity of aniline in rats. **Toxicology letters**, v. 92, n. 1, p. 31-37, 1997.

KHAN, M. F.; ANSARI, G. A. S. Contribution of nitrosobenzene to splenic toxicity of aniline. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 60, n. 4, p. 263-273, 2000.

KHAN, M. F. *et al.* Subchronic toxicity of aniline hydrochloride in rats. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 24, p. 368-374, 1993.

KORENT, A. *et al.* A Correlative study of polyaniline electropolymerization and its electrochromic behavior. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 10, p. 106504, 2020.

KRAMER, D. G. *et al.* Anilina: síntese, aplicação e aspectos toxicológicos e ambientais: uma revisão. **Saúde e meio ambiente: revista interdisciplinar**, v. 12, p. 19-30, 2023.

LANGER, J. J. *et al.* Water-induced tuning of the emission of polyaniline LEDs within the NIR to Vis Range. **ACS omega**, v. 6, n. 50, p. 34650-34660, 2021.

LEE, K. *et al.* Fabrication of nanoporous gold thin films on glass substrates for amperometric sensing of aniline. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 713, p. 132-137, 2017.

LIBERATO, P. A. *et al.* Influência da força iônica na estimativa de pKa por método voltamétrico. **Química Nova**, v. 43, p. 1408-1415, 2021.

LIU, A. *et al.* The gas sensor utilizing polyaniline/MoS₂ nanosheets/SnO₂ nanotubes for the room temperature detection of ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 332, p. 129444, 2021.

LIU, S. *et al.* Determination of aniline and its derivatives in environmental water by capillary electrophoresis with on-line concentration. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 6, p. 6863-6872, 2012.

MAHALAKSHMI, S.; SRIDEVI, V. In situ electrodeposited gold nanoparticles on polyaniline-modified electrode surface for the detection of dopamine in presence of ascorbic acid and uric acid. **Electrocatalysis**, v. 12, p. 415-435, 2021.

MAKHDOUMI, P. *et al.* Molecular mechanism of aniline induced spleen toxicity and neuron toxicity in experimental rat exposure: a review. **Current Neuropharmacology**, v. 17, n. 3, p. 201-213, 2019.

MATSUSHITA, M.; KURAMITZ, H.; TANAKA, S. Electrochemical oxidation for low concentration of aniline in neutral pH medium: application to the removal of aniline based on the electrochemical polymerization on a carbon fiber. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 10, p. 3805-3810, 2005.

MELLO, H. J. N. P. D.; FALEIROS, M. C.; MULATO, M. Electrochemically activated polyaniline based ambipolar organic electrochemical transistor. **Electrochemical Science Advances**, v. 2, n. 6, p. e2100176, 2022.

MITADERA, M.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A. Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes. **Journal of applied electrochemistry**, v. 34, p. 249-254, 2004.

MOHAMMED, M. *et al.* New insights into aniline toxicity: aniline exposure triggers envelope stress and extracellular polymeric substance formation in *Rubrivivax benzoatilyticus* JA2. **Journal of hazardous materials**, v. 385, p. 121571, 2020.

NASCIMENTO, J. A. M. **Estudo eletroquímico e eletroanalítico do biomarcador de estresse oxidativo 3-nitrotirosina em diferentes substratos eletroquímicos e de sua interação com o DNA**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Rural de Pernambuco. 2019.

NASCIMENTO, T. S. *et al.* Metemoglobinemia: do diagnóstico ao tratamento. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 58, p. 651-664, 2008.

NAVARRA, W. *et al.* Selective photocatalytic reduction of nitrobenzene to aniline using TiO₂ embedded in sPS aerogel. **Polymers**, v. 15, n. 2, p. 359, 2023.

OLIVEIRA, S. C. B. *et al.* Electrochemical oxidation of ochratoxin A at a glassy carbon electrode and in situ evaluation of the interaction with deoxyribonucleic acid using an electrochemical deoxyribonucleic acid-biosensor. **Analytica chimica acta**, v. 588, n. 2, p. 283-291, 2007.

OLIVEIRA, S. C. B.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 15, p. 4599-4605, 2010.

OLIVEIRA-BRETT, A. M. *et al.* Bioelectrochemistry for sensing amino acids, peptides, proteins and DNA interactions. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 14, p. 173-179, 2019.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PAIMARD, G.; GHASALI, E.; BAEZA, M. Screen-printed electrodes: fabrication, modification, and biosensing applications. **Chemosensors**, v. 11, n. 2, p. 113, 2023.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

QUEIROZ, N. L. *et al.* Oxidation Mechanism of 1-Methyl-tryptophan and Tryptophan on Glassy Carbon Electrode: A Comparative Study. **Electroanalysis**, v. 35, n. 3, p. e202200249, 2023.

QUYNH, B. T. P.; BYUN, J. Y.; KIM, S. H. Nanoporous gold for amperometric detection of amino-containing compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 193, p. 1-9, 2014.

SAOUTI, F. *et al.* Polyaniline thin film prepared by electrochemical polymerization method. **Biointerface Res Appl Chem**, v. 12, p. 5523-5533, 2021.

SHAH, H. U. R. *et al.* Synthetic routes of azo derivatives: a brief overview. **Journal of Molecular Structure**, v. 1244, p. 131181, 2021.

SHANG, H. *et al.* Removal of aniline from wastewater by electro-polymerization with superior energy efficiency. **Environmental Research**, v. 190, p. 109931, 2020.

SHARMA, G.; CHADHA, P. Toxic effects of aniline in liver, gills and kidney of freshwater fish *Channa punctatus* after acute exposure. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, p. 109916, 2024.

SHI, Y.; ZHANG, K. Determination of Aniline in Soil by ASE/GC-MS. **Molecules**, v. 27, n. 7, p. 2092, 2022.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 9ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2021.

SINGH, H.; PURNELL, E.; SMITH, C. Mechanistic study on aniline-induced erythrocyte toxicity. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 58, n. 3, p. 275-285, 2007.

SPĂTARU, T.; SPĂTARU, N.; FUJISHIMA, A. Detection of aniline at boron-doped diamond electrodes with cathodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 73, n. 2, p. 404-406, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Química orgânica: volume 1**. 12. ed., Rio de Janeiro, LTC, 2018.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 12, p. 1420-1481, 2010.

SWAIN, G. M. Solid electrode materials: pretreatment and activation. In: **Handbook of electrochemistry**. Elsevier, p. 111-153, 2007.

TAO, Y. *et al.* Toxic encephalopathy and methemoglobinemia after 5-amino-2-(trifluoromethyl) pyridine poisoning. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 21, p. 14031, 2022.

TOTSUKA, Y.; WAKABAYASHI, K. Biological significance of aminophenyl- β -carboline derivatives formed from co-mutagenic action of β -carbolines and aniline and o-toluidine and its effect on tumorigenesis in humans: A review. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 850, p. 503148, 2020.

WAN, Q. *et al.* Fabrication of Nanoporous Gold via an Improved Solid-Phase Method for Non-Enzymatic Detection of Aniline. **Metals**, v. 13, n. 4, p. 754, 2023.

WANG, B.; TANG, J.; WANG, F. Electrochemical polymerization of aniline. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1-3, p. 323-328, 1987.

WANG, S. *et al.* Mineralization of high concentration of aniline and other organics in wastewater by catalytic ozonation on CaMn₂O₄. **Journal of Water Process Engineering**, v. 60, p. 105160, 2024.

WERNER, J. Amination by reduction. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 1574-1583, 1948.

WISNIAK, J.; KLEIN, M. Reduction of nitrobenzene to aniline. **Industrial & engineering chemistry product research and development**, v. 23, n. 1, p. 44-50, 1984.

WU, X. *et al.* Iron release and oxidative DNA damage in splenic toxicity of aniline. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 68, n. 8, p. 657-666, 2005.

ZHAO, X. *et al.* Synthesis of MDI from dimethyl carbonate over solid catalysts. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 41, n. 21, p. 5139-5144, 2002.

ZHANG, C. *et al.* A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, p. 128971, 2021.

ZHANG, F. *et al.* Treatment of Aniline Wastewater by Membrane Distillation and Crystallization. **Membranes**, v. 13, n. 6, p. 561, 2023.

ZHU, J.; AIKAWA, B. Determination of aniline and related mono-aromatic amines in indoor air in selected Canadian residences by a modified thermal desorption GC/MS method. **Environment international**, v. 30, n. 2, p. 135-143, 2004.

ZITTEL, H. E.; MILLER, F. J. A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 200-203, 1965.

APÊNDICES

1 ROTEIROS DE AULAS PRÁTICAS DESENVOLVIDOS



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

VOLTAMETRIA

OBJETIVO: Realizar a oxidação da anilina por voltametria cíclica, identificar os seus processos redox e determinar a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo.

MATERIAIS E EQUIPAMENTOS:

- Potenciostato;
- Uma célula eletroquímica de 10,00 mL
- Três béqueres de 10,00 mL;
- Um eletrodo de carbono vítreo (GCE);
- Um eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl 3,00 mol L⁻¹;
- Um contra eletrodo (fio de platina);
- Papel de filtro;

SOLUÇÕES:

- Anilina 1,00 mmol L⁻¹ em H₂SO₄;
- H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ (pH = 0,30);
- Tampão fosfato (pH = 7,00);
- Alumina (Al₂O₃) 5,00 mg mL⁻¹;
- [Fe(CN)₆]³⁻ 2,00 mmol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Preparar o procedimento da voltametria cíclica no software de controle de dados acoplado ao potenciostato com os parâmetros indicados pelo docente.
2. Aplicar a solução de alumina sobre o papel de filtro e esperar 2,00 min para o papel secar.
3. Realizar o polimento do GCE usando o papel de filtro com a alumina, seguindo orientações do docente.
4. Montar a célula eletroquímica de 3 eletrodos e conectar ao potenciostato seguindo orientações do docente;
5. Realizar voltamogramas cíclicos sucessivos do eletrólito suporte na velocidade de 100,00 mV s⁻¹, em seguida realizar voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura: 100,00, 200,00, 300,00, 400,00 e 500,00 mV s⁻¹, para o [Fe(CN)₆]³⁻ 2,00 mmol L⁻¹.
6. Em dois béqueres diluir a solução de anilina utilizando a solução de pH = 0,30 e pH = 7,00, em uma concentração final de 500,00 μmol L⁻¹.
7. Repetir o procedimento 3 e 4, realizar voltamogramas sucessivos do eletrólito suporte e em seguida realizar voltamogramas sucessivos da anilina, repetir para as duas soluções de anilina, em pH = 0,30 e pH 7,00.
8. Repetir o procedimento 3 e 4, realizar voltamogramas cíclicos sucessivos do eletrólito suporte na velocidade de 100,00 mV s⁻¹, em seguida realizar voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura: 100,00, 200,00, 300,00, 400,00 e 500,00 mV s⁻¹, para as soluções de anilina.

QUESTÕES:

1. Calcular a área eletroativa do GCE utilizando os dados obtidos e a equação de Randles–Sevcik para sistemas reversíveis:

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_e D_0^{1/2} C_0 v^{1/2},$$

onde I_{pa} é a corrente do pico anódico em ampere (A), n é o número de elétrons envolvidos na reação, A_e é a área eletroativa da superfície do GCE em cm², D_0 é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em cm² s⁻¹, C_0 é a concentração da espécie em mol cm⁻³ e v é a velocidade de varredura em V s⁻¹ (Brett; Oliveira-Brett, 1993).

2. Identificar os picos registrados, referentes a oxidação da anilina e de produtos eletroativos, classificando-os em processos reversíveis ou irreversíveis.
3. Calcular o coeficiente de difusão da anilina em pH = 0,30 e em pH = 7,00 utilizando os dados da voltametria cíclica da anilina e a equação de Randles-Sevcik para sistemas irreversíveis:

$$I_{pa} = 2,99 \times 10^5 n (\alpha_c n')^{1/2} A_e D_0^{1/2} C_0 v^{1/2},$$

onde I_{pa} é a corrente do pico anódico em ampere (A), n é o número de elétrons envolvidos na reação, A_e é a área eletroativa da superfície do GCE em cm^2 , D_0 é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C_0 é a concentração da espécie em mol cm^{-3} , v é a velocidade de varredura em V s^{-1} , n' é o número de elétrons na etapa determinante e α_c é o coeficiente de transferência de carga (Brett; Oliveira-Brett, 1993). O coeficiente de transferência de carga (α_c) pode ser calculado utilizando a equação:

$$|E_{p1a} - E_{p1a/2}| = 47,7 / (\alpha_c n'),$$

onde $|E_{p1a} - E_{p1a/2}|$ é a diferença entre o potencial de pico E_{p1a} e o potencial à meia altura do pico $E_{p1a/2}$.

BIBLIOGRAFIA:

BRETT, C.; OLIVEIRA-BRETT, A. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford Science University Publications ed., Oxford, 1993.

MATSUSHITA, M.; KURAMITZ, H.; TANAKA, S. Electrochemical oxidation for low concentration of aniline in neutral pH medium: application to the removal of aniline based on the electrochemical polymerization on a carbon fiber. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 10, p. 3805-3810, 2005.

SKOOG, D. A. *et al. Fundamentos de química analítica*. 9ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2021.



UFRPE

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ELETROPOLIMERIZAÇÃO

OBJETIVO: Realizar a eletropolimerização da anilina por voltametria cíclica, em diferentes janelas de potencial, para a formação do filme de polianilina (PANI) sobre um eletrodo de carbono impresso (SPCE).

MATERIAIS E EQUIPAMENTOS:

- Potenciostato.
- Uma célula eletroquímica de 10,00 mL.
- Cabo de interfaciamento de eletrodos impressos para o potenciostato.
- Um eletrodo de carbono impresso (SPCE) de 4 mm.

SOLUÇÕES:

- Anilina 20,00 mmol L⁻¹ em água deionizada;
- H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ (pH = 0,30);

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Preparar o procedimento da voltametria cíclica no software de controlo de dados acoplado ao potenciostato com os parâmetros indicados pelo docente.
2. Em um béquer diluir a solução de anilina utilizando a solução de pH = 0,30 para uma concentração final de 10,00 mmol L⁻¹.
3. Conectar o SPCE no potenciostato, seguindo as instruções do docente.
4. Realizar voltamogramas sucessivos do eletrólito suporte e em seguida realizar vinte voltamogramas sucessivos da anilina, numa janela de potencial de - 0,20 a + 1,40 V.

5. Verificar o PANI aderido na superfície do SPCE e fotografar a superfície do SPCE/PANI.
6. Repetir os procedimentos 3, 4 e 5 utilizando as janelas de potencial: + 0,20 a + 1,20 V e + 0,30 a + 1,10 V.
7. Indicar as diferenças observadas no SPCE/PANI nas três janelas de potencial.

QUESTÕES

1. Explique como ocorre a polimerização da anilina via oxidação química e via eletroquímica, compare os dois processos atribuindo vantagens e desvantagens de ambos tipos de polimerização.
2. Identifique todos os picos observados nos voltamogramas obtidos para a eletropolimerização da anilina, atribuindo as diferentes formas da polianilina a cada processo identificado.
3. Comente as diferenças observadas nos três filmes de polianilina obtidos, evidenciando a influência da janela de potencial aplicada na eletropolimerização da anilina.

BIBLIOGRAFIA:

BRETT, C.; OLIVEIRA-BRETT, A. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford Science University Publications ed., Oxford, 1993.

MAHALAKSHMI, S.; SRIDEVI, V. In situ electrodeposited gold nanoparticles on polyaniline-modified electrode surface for the detection of dopamine in presence of ascorbic acid and uric acid. *Electrocatalysis*, v. 12, p. 415-435, 2021.

SKOOG, D. A. *et al. Fundamentos de química analítica*. 9ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2021.