

## **Estudo da Eletropolimerização “Verde” de Polianilina (PANI) em Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES) com Caráter Ácido**

**Carla Fernanda Inocencio**

**Beatrix Alves Fernandes**

**Prof. Dr. Rafael Martos Buoro**

Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo

carlainocencio@usp.br

### **Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi estudar misturas binárias e ternárias de NADES derivados de ácidos orgânicos considerando cloreto de colina como HBA e ácidos lático e cítrico como HBD, como meio de eletropolimerização de PANI, avaliando-se propriedades eletroquímicas para futuras aplicações na detecção de poluentes emergentes.

### **Métodos e Procedimentos**

Os NADES ácidos foram preparados com diferentes razões molares de seus componentes representados na tabela 1. Os componentes dos seus respectivos NADES foram misturados sob agitação vigorosa e temperatura controlada (80°C) até a obtenção de uma mistura homogênea, seguindo o método descrito por Cariati e Buoro (2019). Os filmes de PANI foram formados seguindo método descrito por Fernandes et al. (2012), por meio da técnica de voltametria cíclica (VC) com GCE imerso em soluções de 0,7 mol L<sup>-1</sup> de anilina preparados em NADES, com janela de potencial de - 0,2 V até + 1,2 V vs. Ag/AgCl, 6 ciclos, com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. Ácidos dopantes (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) com concentração final de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados à solução de anilina + NADES. A caracterização do filme da PANI foi realizada em solução tampão fosfato pH 7,0 por

voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os NADES foram caracterizados por meio da técnica FTIR-ATR e a soluções de anilina em NADES binários foram avaliadas por meio da técnica de UV-Vis.

Tabela 1. NADES

NADES	HBA	HBD <sub>1</sub>	HBD <sub>2</sub>	Razão molar
1		ACit anidro	-	1:1: 4(H <sub>2</sub> O)
2		ALat	-	1:1: 4(H <sub>2</sub> O)
3		ACit	ALat	1:1:1
4	ChCl	ACit	ALat	1:1:1: 4(H <sub>2</sub> O)
5		ACit	-	1:1: 1H <sub>2</sub> O
6		ACit, anidro	ALat	1:1:1
7		ACit anidro	Alat	1:1:1: 4(H <sub>2</sub> O)

### **Resultados**

Os resultados indicam que os NADES (1 a 7) estudados são um meio adequado para a eletropolimerização, evidenciado pelo aumento

do sinal eletroquímico da PANI em relação ao número crescente de ciclos. O NADES 2 foi selecionado para estudos posteriores, uma vez que apresentou os melhores resultados em termos de definição dos picos de oxidação e redução na eletropolimerização da PANI e os valores mais elevados de densidade de corrente. O voltamograma cíclico apresentado na Fig.1 ilustra o perfil de polimerização da PANI a partir do NADES 2, mostrando dois pares de picos bem definidos  $E_p$ ,  $A_1 = + 0,82$  V,  $E_p, A_2 = + 0,71$  V,  $E_p, B_1 = + 0,2$  V,  $E_p, B_2 = + 0,50$  V que são consistentes com a transição de oxidação da base de Leucoesmeraldina (LB) para o sal de Esmeraldina (ES) com comportamento semelhante em PANI aquosa. A eletropolimerização do filme de PANI em NADES 2 foi avaliada na ausência e na presença do ácido dopante frente de uma sonda eletroquímica  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Os voltamogramas cílicos obtidos estão representados na Fig. 2. Para todos os eletrodos PANI/NADES-GCE, a sonda eletroquímica  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  apresentou uma transferência de carga reversível com aumento das intensidades de corrente de pico referentes ao par redox quando comparadas com o GCE sem modificação, o que evidencia um aumento na cinética de transferência de carga, principalmente na presença do dopante ácido, mostrando a formação de um filme de PANI condutor.

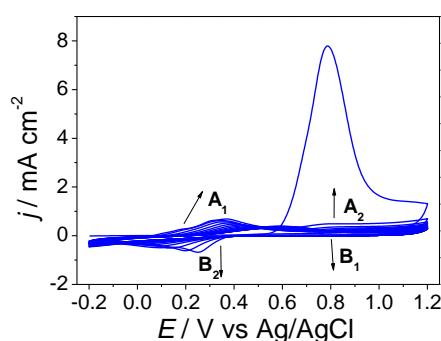


Figura 1: VC do PANI filme com GCE em  $0.7 \text{ mol L}^{-1}$  anilina em NADES 2 com  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl.

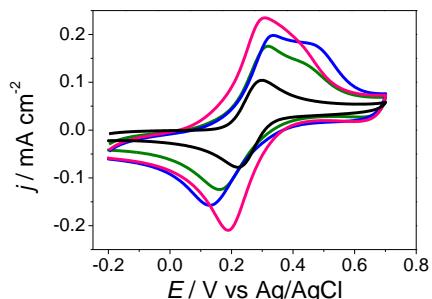


Figura 2: CVs com GCE (—), (—) PANI-<sub>NADES2</sub>, (—) PANI-<sub>NADES2-água</sub>, (—) PANI-<sub>NADES2/HCl</sub>, em uma solução de  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  KCl contendo  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $Fe(CN)_6^{4-}$ .

## Conclusões

A eletropolimerização de PANI em NADES com ácidos orgânicos, como o HBD, foi possível na ausência e na presença de ácidos dopantes. Com adição dos dopantes os picos de oxidação/redução da PANI foram mais bem definidos do que os observados para a eletropolimerização em solução aquosa, o que constitui uma vantagem sobre o processo de polimerização em meio aquoso.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 00, FAPESP (2017/13307-8; 2023/09747-3) e Programa Unificado de Bolsas – PUB-USP.

## Referências

- L. S.S. Cariati, R. M. Buoro, Evaluation of ionic natural deep eutectic solvents (NADES) modified binders towards the chemical properties of carbon paste electrodes, *Electrochemistry Communications*. 109 (2019).
- P.M.V. Fernandes, J. M Campiña, C. M. Pereira, F. Silva, Electrosynthesis of Polyaniline from Choline-Based Deep Eutectic Solvents: Morphology, Stability and Electrochromism, *Journal of Electrochemical Society*, 159 (2012).