

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**RÔMULO RIBAS DE CAMPOS**

**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS EM FILMES DE POLIANILINA**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2026**

**RÔMULO RIBAS DE CAMPOS**

**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS EM FILMES DE POLIANILINA**

**Electrochemistry Studies in Polyaniline Films**

Dissertação apresentada como requisito na obtenção do título de Mestre em Química/Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Dra. Paula Cristina Rodrigues.

**CURITIBA**

**2026**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba**



---

ROMULO RIBAS DE CAMPOS

**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS EM FILMES DE POLIANILINA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química.

Data de aprovação: 27 de Fevereiro de 2026

Dra. Paula Cristina Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Bruno Bassi Millan Torres, Doutorado - Universidade de São Paulo (Usp)

Dr. Ismael Leandro Graff, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/03/2026.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues e ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela paciência e empatia que tiveram perante essa odisséia científica.

Agradeço aos colegas de bancada do Laboratório de Polímeros Optoeletrônicos (LAPOE).

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

Um laboratório só serve para verificar as já concebidas; a descoberta é a ideia, e as ideias não são sugeridas pelos aparelhos.

Jules Payot (2018).

## RESUMO

A presente dissertação aborda estudos eletroquímicos em filmes de polianilina (PANI), com especial ênfase na investigação de suas propriedades quando combinados com lignina (LIG), visando aplicações em sensores eletroquímicos. Inicialmente, são apresentados os fundamentos teóricos dos polímeros condutores, destacando a estrutura e os estados de oxidação da PANI, bem como a importância da lignina como componente sustentável e abundante. Os métodos experimentais incluem a preparação dos filmes de PANI e PANI/lignina, caracterizados por técnicas como espectroscopia no infravermelho (IV), UV-vis, voltametria cíclica e impedânciometria. A voltametria cíclica carece de sensibilidade para detecção das diferentes concentrações dos íons utilizados. Os resultados demonstram a influência da lignina na modificação das propriedades eletroquímicas da PANI e as técnicas de UV-vis e Infravermelho possibilitaram a sugestão da interação entre PANI e LIG. Além disso, a dissertação explora a resposta dos filmes de PANI e seus compósitos frente à presença de diferentes íons metálicos, como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , avaliando o potencial de aplicação como sensores para detecção desses analitos em solução aquosa. Os diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância evidenciam mudanças na resistência e capacitância dos sistemas em função da composição do filme e do eletrólito. A sensibilidade da técnica de espectroscopia de impedância possibilitou a detecção de diferentes concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  utilizados, porém pela complexidade do eletrodo polimérico ser poroso causou dificuldade de avaliar os diagramas de Nyquist e optou-se por apresentar os resultados preliminares do compósito 95PL (95% de PANI e 5% de LIG) e o íon  $\text{Fe}^{3+}$  apenas. Modelos de circuitos equivalentes são discutidos para melhor compreensão dos mecanismos de transporte de carga. Por fim, o trabalho ressalta o papel dos materiais poliméricos condutores em dispositivos sensores, indicando que a incorporação de lignina pode representar uma estratégia viável para aprimorar a sensibilidade e seletividade para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , além de contribuir para o desenvolvimento de sensores mais sustentáveis e de baixo custo. Os resultados alcançados reforçam a relevância da pesquisa em polímeros condutores e abrem novas perspectivas para aplicações ambientais e tecnológicas.

Palavras-chave: polianilina; lignina; sensor; impedância; eletroquímica.

## ABSTRACT

This dissertation addresses electrochemical studies on polyaniline (PANI) films, with special emphasis on investigating their properties when combined with lignin, aiming at applications in electrochemical sensors. Initially, the theoretical fundamentals of conductive polymers are presented, highlighting the structure and oxidation states of PANI, as well as the importance of lignin as a sustainable and abundant component. The experimental methods include the preparation of PANI and PANI/lignin films, characterized by techniques such as infrared spectroscopy (IR), UV-vis, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy. Cyclic voltammetry lacks sensitivity for detecting different concentrations of the ions used. The results demonstrate the influence of lignin on the modification of the electrochemical properties of PANI, and UV-vis and infrared techniques have enabled the suggestion of interaction between PANI and LIG. The results demonstrate the influence of lignin on the modification of the electrochemical properties of PANI. In addition, the dissertation explores the response of PANI films and their composites to the presence of different metal ions, such as  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , evaluating their potential application as sensors for detecting these analytes in aqueous solution. The Nyquist diagrams obtained by impedance spectroscopy show changes in the resistance and capacitance of the systems as a function of the composition of the film and the electrolyte. The sensitivity of the impedance spectroscopy technique enabled the detection of different concentrations of the ions  $\text{Fe}^{3+}$  used. However, due to the complexity of the porous polymeric electrode, it was difficult to evaluate the Nyquist diagrams, and it was decided to present the preliminary results of the 95PL composite (95% PANI and 5% LIG) and the  $\text{Fe}^{3+}$  ion only. Equivalent circuit models are discussed for a better understanding of the charge transport mechanisms. Finally, the study highlights the role of conductive polymeric materials in sensor devices, indicating that the incorporation of lignin may represent a viable strategy for improving sensitivity and selectivity for the  $\text{Fe}^{3+}$  ion, as well as contributing to the development of more sustainable and low-cost sensors. The results achieved reinforce the relevance of research into conductive polymers and open up new perspectives for environmental and technological applications.

Keywords: polyaniline; lignin; sensors; impedance; electrochemistry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do poliacetileno (polímero padrão entre os conjugados) e suas estruturas de ressonância.....	14
Figura 2 – Exemplos de polímeros conjugados .....	15
Figura 3 - Estrutura da PANI em vários estados de oxidação a unidade oxidada x e a unidade reduzida 1-x.....	16
Figura 4 – Protonação dos nitrogênios imina da PANI e a formação do bipolaron instável e separação em dois polarons estáveis na rede.....	17
Figura 5 - Representação da forma bipolarônica (a) e polarônica (b) da PANI..	18
Figura 6 - Molécula de lignina .....	20
Figura 7 – Curva de corrente vs potencial de diferentes concentrações de ácido úrico com curva de calibração inset .....	22
Figura 8 - Cella eletroquímica utilizada nas medidas. CE – contra eletrodo; RE – eletrodo de referência e WE – eletrodo de trabalho.....	26
Figura 9 – Ampliação dos eletrodos em solução. CE – contra eletrodo; RE – eletrodo de referência e WE – eletrodo de trabalho.....	26
Figura 10 – Eletrodos de Pt sobre chapa de aquecimento com as soluções de PANI em NMP recém depositadas. ....	28
Figura 11 – Voltamograma cíclico característico de uma espécie redox reversível e os principais pontos em destaque.....	31
Figura 12 – Representação esquemática das espécies difundindo para a superfície do eletrodo .....	32
Figura 13 – Circuito puramente resistivo .....	34
Figura 14 – Circuito puramente capacitivo .....	34
Figura 15 – Circuito RC em paralelo.....	36
Figura 16 – Esboço da função Z' e Z'' em função do log da frequência. Tempo característico em evidência.....	37
Figura 17 – Circuito RC em paralelo em série com uma segunda resistência ..	37
Figura 18 – Diagrama de Nyquist de circuito RC paralelo com as coordenadas indicadas.....	38
Figura 19 – Representação dos eletrodos na cela eletrolítica, o circuito equivalente e o diagrama de Nyquist .....	39
Figura 20 – Circuito equivalente de Randles e diagrama de Nyquist correspondente .....	40
Figura 21 – Diagrama de Nyquist para o circuito indicado, com n=1 e n=0,9....	41
Figura 22 – Representação dos poros e de linha de transmissão associada ao poro .....	42
Figura 23 – Modelos de linha de transmissão encontrados na literatura .....	43
Figura 24 – Espectros de infravermelho da PANI, LIG, 95PL e 90PL.....	47
Figura 25 – Esquema das interações intermoleculares entre a PANI (azul) e a LIG (verde) .....	48
Figura 26 – Espectro de UV-vis da PANI, LIG, 95PL e 97PL em NMP. ....	49
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de PANI em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol dm <sup>-3</sup> v=0,05 V s <sup>-1</sup> .....	50
Figura 28 – Reações envolvidas nos processos redox .....	51
Figura 29 – Esquema da reação de hidrólise da pernigranilina levando a formação de benzoquinona/hidroquinona (BQ/HQ) e p-aminofenol/benzoquinonaimina (PAP/QI). ....	52

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos da PANI na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol dm <sup>-3</sup> v=0,05 V s <sup>-1</sup> .....	53
Figura 31 – Degradação da PANI durante o processo eletroquímico.....	53
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos da PANI em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol dm <sup>-3</sup> . v=0,05 V s <sup>-1</sup> .....	54
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol·dm <sup>-3</sup> com diferentes concentrações dos íons Cd <sup>2+</sup> . Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	55
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol·dm <sup>-3</sup> com diferentes concentrações dos íons Fe <sup>3+</sup> . Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	56
Figura 35 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol·dm <sup>-3</sup> com diferentes concentrações dos íons Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> . Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	57
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol·dm <sup>-3</sup> com diferentes concentrações dos íons S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> . Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> .....	58
Figura 37 – Voltamogramas cíclicos da LIG na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol dm <sup>-3</sup> v=0,05mV s <sup>-1</sup> .....	60
Figura 38 – Voltamogramas cíclicos da PANI, 95PL e 90PL na solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 mol dm <sup>-3</sup> v=0,05mV s <sup>-1</sup> .....	61
Figura 39 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de PANI/Lignina em uma solução contendo íons Fe <sup>3+</sup> .....	62
Figura 40 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de PANI/Lignina 95PL em uma solução contendo íons Cd <sup>2+</sup> .....	63
Figura 41 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de PANI/Lignina 90PL em uma solução contendo íons Cd <sup>2+</sup> .....	64
Figura 42 -(a) Diagrama de Nyquist dado pelo circuito de Randles + elemento de Warburg; (b) resposta Z'' x Z' obtida na cela eletroquímica com solução de de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol dm <sup>-3</sup> e eletrodo de polianilina.....	67
Figura 43 – Diagramas Nyquist para eletrodo Pt/PANI e Pt/95PL .....	69
Figura 44 - Circuito equivalente: linha finita de transmissão, de código: r1-p(r3,c3)- r2-p(r3,c3)- r2-p(r3, c3)- r2-p(r3, c3)- r2-p(r3, c3).....	71
Figura 45 - Ajuste da curva Z'' vs Z' da medida realizada com eletrodo Pt/PANI e com a solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sem adição de sulfato de ferro(III) (r1 = 10 <sup>-3</sup> Ω, r2 = 1 Ω, r3 = 1 Ω, e c3 = 10 <sup>-3</sup> F).....	71
Figura 46 – Possível arquitetura do eletrodo de PANI (a) na solução de ácido sulfúrico e (b) na solução de ácido sulfúrico contendo sulfato de ferro(III). .....	72
Figura 47 - Possível arquitetura do eletrodo de PANI:Lignina na solução de ácido sulfúrico contendo sulfato de ferro(III). .....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Razões estequiométricas aplicadas nos compósitos e suas nomenclaturas .....	28
Tabela 2 - Absorções da PANI e os fenômenos associados .....	44
Tabela 3 - Absorções da LIG e os fenômenos associados.....	45
Tabela 4 – Valores experimentais obtidos da PANI e do compósito 95PL na ausência de íons $Fe^{3+}$ e na presença de íons $Fe^{3+}$ .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Z	Impedância absoluta
A	área
AC	<i>Alternate current</i> – corrente alternada
C <sub>dl</sub>	Capacitância de dupla camada
CE	<i>Counter electrode</i> – contra eletrodo
CPE	Constant Phase Element – Elemento de Fase Constante
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> - voltametria cíclica
DC	<i>Direct current</i> – corrente contínua
DDP	Diferença de potencial
E <sub>a</sub>	potencial anódico
E <sub>c</sub>	potencial catódico
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i> - espectroscopia de impedância eletroquímica
E <sub>onset</sub>	início do processo de oxidação
I	Amplitude da corrente
i	número complexo
I <sub>0</sub>	Amplitude inicial da corrente
i <sub>a</sub>	corrente anódica
i <sub>c</sub>	corrente catódica
i <sub>l</sub>	corrente limitante
LIG	Lignina
MO	<i>Molecular orbital</i> – orbital molecular
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PANI	Polianilina
R	Resistência elétrica
RE	<i>Reference electrode</i> – eletrodo de referência
RMS	<i>Root mean square</i> - raiz quadrada média
R <sub>p</sub>	Resistência de polarização ou de transferência de carga
R <sub>s</sub>	Resistência da solução
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> – eletrodo padrão de Hidrogênio
T	Temperatura absoluta
t	Tempo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-VIS	Ultravioleta-visível
V	Amplitude da ddp
V <sub>0</sub>	Amplitude inicial da ddp;

$V_{oc}$	Potencial de circuito aberto
WE	<i>Working electrode</i> – eletrodo de trabalho
WS	<i>Working sense</i> – sonda de trabalho
$X_C$	Reatância capacitiva
$X_L$	Reatância indutiva
$X_R$	Reatância resistiva
$Z'$	Impedância real
$Z''$	Impedância imaginária
$Z_w$	Impedância difusional de Warburg
$\varphi$	Fase
$\phi$	Potencial
$\omega$	Frequência angular

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>27</b>
3.2.1	Síntese da PANI .....	27
3.2.2	Preparação dos compósitos .....	27
3.2.3	Preparação dos Filmes .....	28
3.2.4	Limpeza .....	29
3.2.5	Caracterização Eletroquímica .....	29
3.2.6	Voltametria Cíclica .....	30
3.2.7	Espectroscopia eletroquímica por impedânciometria (EIS) .....	32
3.2.8	Eletrodos porosos .....	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Infravermelho</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>UV-vis</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização Eletroquímica</b> .....	<b>49</b>
4.3.1	Voltametria Cíclica .....	49
4.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	64
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação visa estudar propriedades eletroquímicas de compósitos constituídas de polianilina (PANI), um polímero conjugado, e de lignina (LIG), uma macromolécula de origem vegetal. Após o estudo detalhado, pretende-se usar tais compósitos em sensores aplicados à detecção de poluentes ambientais dispersos em água. A PANI está entre os chamados polímeros condutores, os quais através de suas ligações  $\pi$  deslocalizam os elétrons ao longo da cadeia polimérica (MULLER, 1994), conferindo-lhe propriedades eletrônicas e optoeletrônicas que o distingue dos demais polímeros de engenharia (LE; KIM; YOON, 2017).

Polímeros são moléculas constituídas por centenas ou até milhares de átomos. Os polímeros são usados desde o homem pré-histórico e sintetizados nos tempos modernos. Polímeros naturais são a base dos processos da vida e a nossa sociedade atual está cada vez mais dependente deles (CHANG, RAYMOND; GOLDSBY, 2013).

Dos principais polímeros que ocorrem naturalmente estão: as proteínas, ácidos nucleicos (DNA e RNA, por exemplo), celulose (polissacarídeo) e a borracha. A maior parte dos polímeros sintéticos são orgânicos: nylon, PET (polietileno tereftalato), acrílico (polimetil metacrilato) (CHANG, RAYMOND; GOLDSBY, 2013).

O desenvolvimento da química dos polímeros começou na década de 1920 com a investigação do comportamento intrigante de certos materiais, incluindo madeira, gelatina, algodão e borracha. Quando a borracha, com a fórmula empírica conhecida de  $C_5H_8$ , era dissolvida em um solvente orgânico, a solução apresentava várias propriedades incomuns, sendo elas: alta viscosidade, baixa pressão osmótica e depressão insignificante do ponto de congelamento. Isso intrigou os químicos da época, eles não estavam preparados para aceitar que um composto com a fórmula empírica bem conhecida pudesse ter tais propriedades, então postularam que esses materiais eram compostos de agregados. Vários anos depois, Hermann Staudinger (1881-1963) propôs que aqueles agregados eram, na verdade, moléculas enormemente grandes, cada uma contendo muitos milhares de átomos mantidos juntos. Ele foi laureado com o prêmio Nobel em 1953 pelas suas descobertas no campo da química macromolecular (CHANG, RAYMOND; GOLDSBY, 2013).

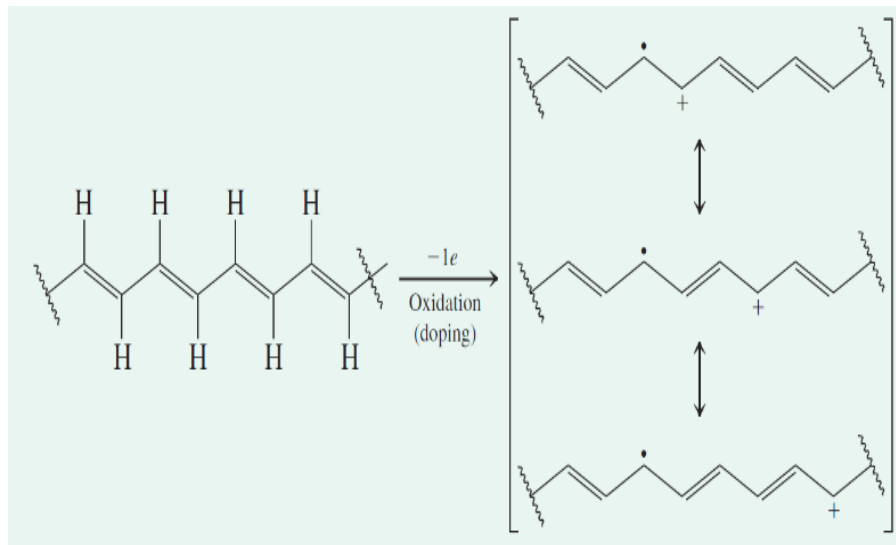
Essas macromoléculas são constituídas de monômeros (monos do Grego, único; meros do grego, parte) são ligados para formar dímeros, trímeros, oligômeros

(oligos do grego, poucos, pequenos) e, finalmente, polímeros (poli do grego, muitas) (VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

Os polímeros conjugados apresentam ao longo de sua cadeia alternância de ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ou triplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ). Esta alternância faz com que a estrutura possua híbridos de ressonância como apresentado na Figura 1, possibilitando a deslocalização dos elétrons sobre os orbitais  $p_z$  dos átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  (CHANG, RAYMOND; OVERBY, 2022; CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012).

Pela Teoria da Ligação de Valência, a hibridização  $sp^2$  ocorre através da combinação de um orbital  $2s$  de um átomo de carbono com dois orbitais  $p$  ( $p_x$  e  $p_y$ , por exemplo), formando três orbitais híbridos  $sp^2$  idênticos (CHANG, RAYMOND; OVERBY, 2022; CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012).

**Figura 1 - Estrutura do poliacetileno (polímero padrão entre os conjugados) e suas estruturas de ressonância.**

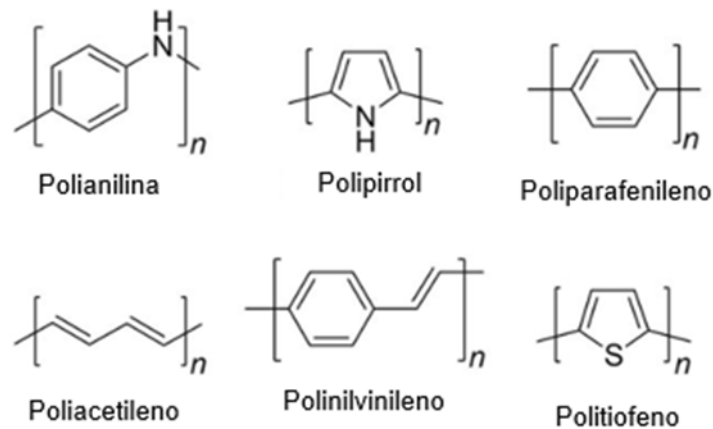


**Fonte: Adaptada de Vollhardt, Schore (2013)**

Além das ligações simples e duplas alternadas, para que o polímero apresente uma característica de materiais condutores ou semicondutores de eletricidade é necessário o uso do processo de dopagem, onde, gera-se na cadeia uma carga negativa ou positiva por meio de processos de redução ou de oxidação, seguido da adição de um contra-íon no material (Figura 1– contra-íon não representado).

Após a descoberta do poliacetileno, os pesquisadores iniciaram diversos estudos para investigar os polímeros conjugados como a PANI, o polipirrol (PPy), o poliparafenileno (PPP), o polifenilvinileno (PPV) e o politiofeno (PT) (Figura 2). Ainda hoje há muitas pesquisas sobre os polímeros conjugados (PC), visando buscar melhorias e aplicações.

**Figura 2 – Exemplos de polímeros conjugados**



**Fonte: Adaptado de Rasmussen (2020)**

A PANI é um polímero conjugado que se destaca por apresentar diversas propriedades semelhantes aos semicondutores convencionais, sua facilidade de síntese, boa estabilidade na presença do ar e umidade, simplicidade na dopagem por protonação com ácidos fortes que são atrativos para diversas aplicações tecnológicas (BEDNARCZYK *et al.*, 2021).

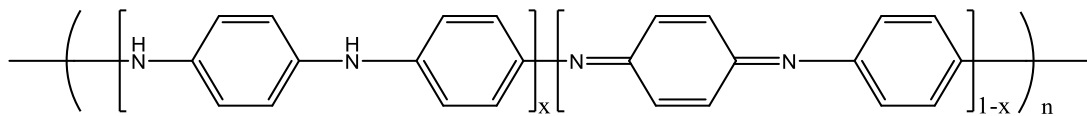
Os produtos de oxidação da anilina são conhecidos desde 1862. O sal de anilina reagindo com oxigênio nascente torna-se azul ou roxo (LETHEBY, 1862). Em 1904, Gilchrist publicou um artigo sobre a eletrólise das soluções ácidas de anilina (1904). Em 1910 surgem discussões sobre mudanças nas ligações químicas da molécula de anilina e as diferenças nos produtos de oxidação dela (GREEN; WOODHEAD, 1910).

Hoje em dia o mecanismo inicial de oxidação da anilina que desencadeia a polimerização possui várias propostas diferentes que culminam em uma estrutura de anéis de anilina ligados na posição 1,4 do anel aromático (BACON; ADAMS, 1968; GENIÈS; LAPKOWSKI; PENNEAU, 1988; KANG, 1998; MACDIARMID; EPSTEIN, 1989; SAPURINA; STEJSKAL, 2008; SYED; DINESAN, 1991). O polímero é descrito

como possuindo uma série de duas unidades benzenóides reduzidas e uma unidade quinóide oxidada que se alternam, conhecida como esmeraldina, a forma condutora da PANI (MIKHAILENKO *et al.*, 2018; SONG; CHOI, 2013).

A Figura 3 ilustra a estrutura da PANI em vários estados de oxidação: pernigranilina (isolante e totalmente oxidada,  $x=0$ ), esmeraldina (condutor e parcialmente oxidada,  $x=0,5$ ) e leucoesmeraldina (isolante e totalmente reduzida,  $x=1$ ) (SHIMANO; MACDIARMID, 2001; SONG; CHOI, 2013).

**Figura 3 - Estrutura da PANI em vários estados de oxidação a unidade oxidada  $x$  e a unidade reduzida  $1-x$ .**



**Fonte: Adaptado de Shimano e MacDiarmid (2001)**

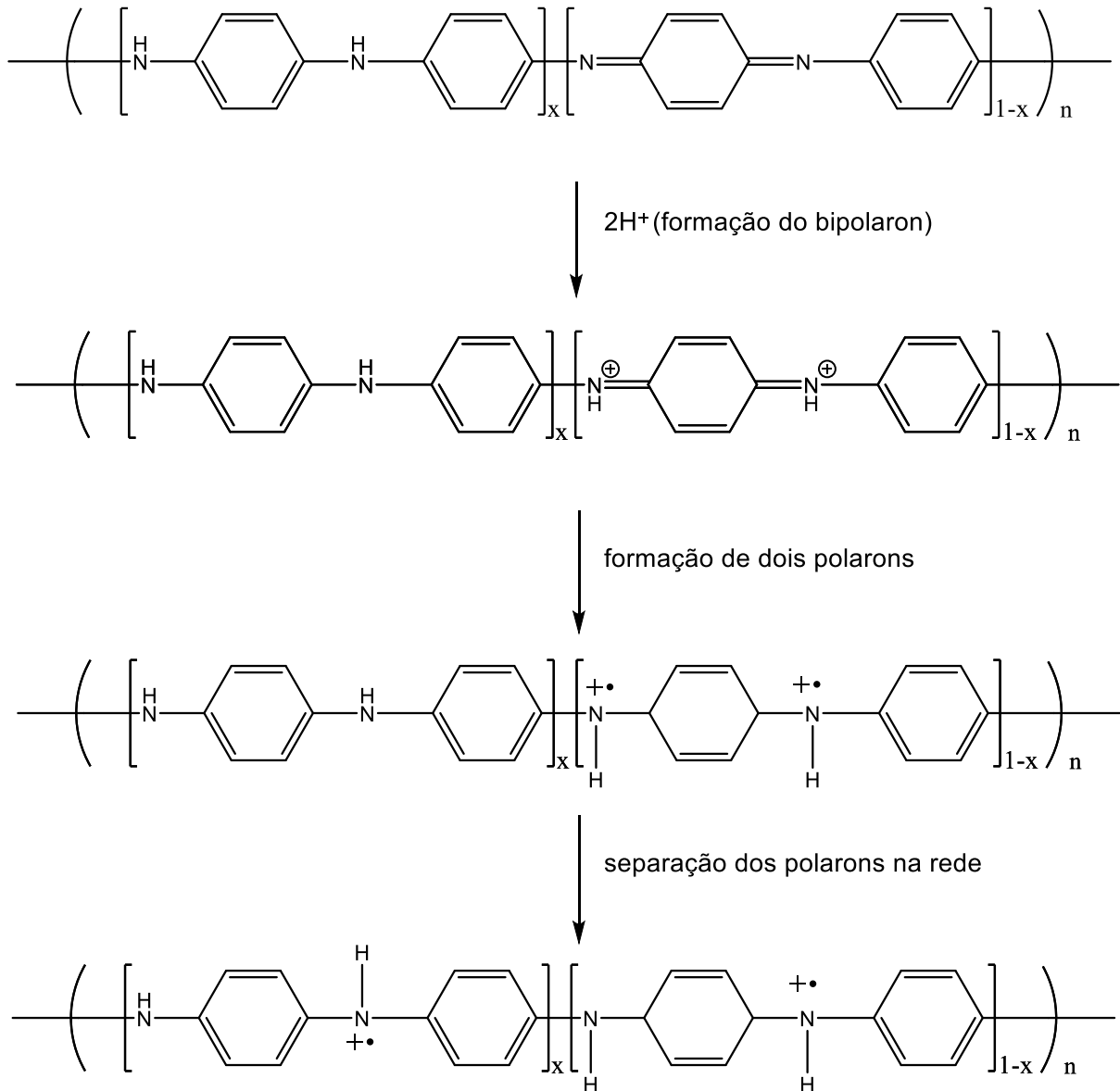
Um conceito importante que causa alterações na condutividade dos polímeros condutores é a utilização de um dopante, que ocorre em geral por processo redox. Um dopante é um agente de transferência de carga utilizado para gerar, por oxidação ou redução, cargas positivas ou negativas num polímero intrinsecamente condutor (DE SURVILLE *et al.*, 1968; HESS *et al.*, 2006). A PANI difere dos outros polímeros condutores por ter a possibilidade de seu estado eletrônico sofrer um tipo de dopagem que se classificaria como não oxidativa, pois não envolve adição ou remoção de elétrons (STAFSTRÖM; BRÉDAS, 1989; SYED; DINESAN, 1991). Aliás, a PANI sofre esse processo de maneira reversível.

Na PANI, a dopagem por protonação ocorre nos nitrogênios imina da base esmeraldina, formando o sal de esmeraldina (assim denominado por ter uma coloração esverdeada) o qual é a forma condutora da PANI (HUANG, WU-SONG; MACDIARMID; EPSTEIN, 1987; SYED; DINESAN, 1991). Os estados de oxidação da PANI podem ser acompanhados por espectroscopia UV-VIS (DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2004; HUANG, W.S.; MACDIARMID, 1993; PAVIA *et al.*, 2015).

Na Figura 4 é mostrado como a dopagem por protonação muda as propriedades eletrônicas da PANI, sem alterar o número de elétrons. Essa protonação inicial dos nitrogênios imina, há a formação de um bipolaron instável que ocorre por uma reação redox intramolecular na cadeia polimérica e posterior separação em dois polarons estáveis na cadeia, ressalta-se que a eletro neutralidade da solução é

mantida com a entrada do contra íon presente na solução (GENIES; LAPKOWSKI, 1987).

**Figura 4 – Protonação dos nitrogênios imina da PANI e a formação do bipolaron instável e separação em dois polarons estáveis na rede**

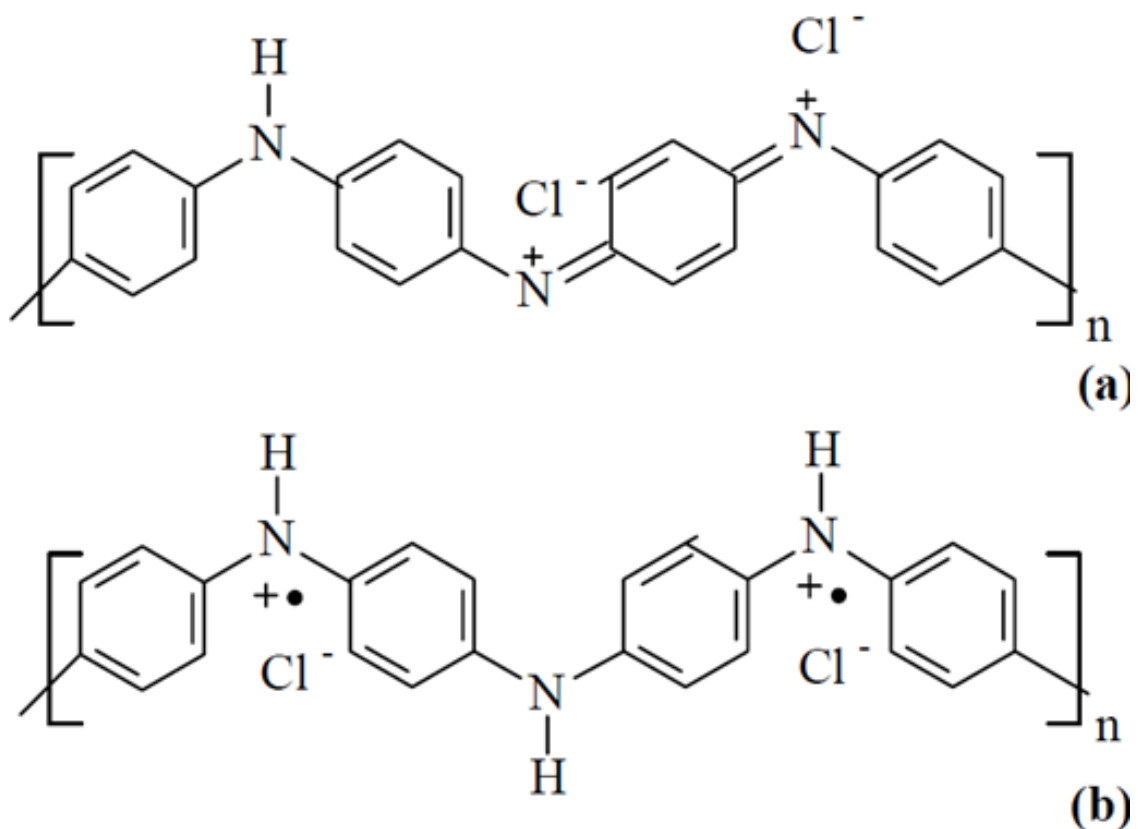


Fonte: Adaptado de Mikhailenko et al. (2018)

Como mencionado anteriormente, para explicar o aumento de condutividade eletrônica que ocorre na PANI, utiliza-se um modelo que descreve dois tipos de distorções locais da cadeia: polaron e bipolaron. A Figura 5 mostra uma cadeia de PANI dopada na qual se representa a forma polarônica e bipolarônica. Estudos de ressonância paramagnética eletrônica mostraram que o sal de esmeraldina apresenta

um comportamento fortemente paramagnético e como a forma bipolarônica tem características diamagnéticas, esses estudos indicam que o polímero protonado é formado por cátions radicais poli(semiquinona), uma forma de ressonância constituída de dois polarons separados, que têm comportamento paramagnético. De forma hipotética, se toda a cadeia estiver na forma de sal de esmeraldina (SE), o estado de oxidação de todos os anéis torna-se equivalente, o mesmo ocorrendo com os átomos de nitrogênio da cadeia (MACDIARMID *et al.*, 1987).

Figura 5 - Representação da forma bipolarônica (a) e polarônica (b) da PANI.



Fonte: Adaptado de Macdiarmid et al. (1987)

Dentre os polímeros condutores, a PANI merece destaque devido as propriedades de condutividade elétrica, baixo custo de obtenção, estabilidade em condições ambientes, 3 além de facilidade de formar compósitos por rotas diversificadas de síntese, bom rendimento e dopagem simples por ácidos protonicos.1,4 No entanto, a PANI obtida por rotas químicas ou eletroquímicas tem solubilidade e processabilidade limitada, além de propriedades mecânicas ruins (ZANOTTO; MARQUES; CASTRO, 2021). Na tentativa de melhorar essas condições, compósitos foram produzidos com o intuito de unir em um único material e melhorar,

as propriedades mecânicas, físicas e de detecção de um polímero com as propriedades da lignina, uma macromolécula abundante e subutilizada.

Quando o químico francês Anselme Payen (1795-1871) tratou a madeira com ácido nítrico e soda cáustica, recuperou dois materiais que ele chamou de celulose e o outro de material de incrustação, mais tarde renomeado de lignina, derivado da palavra em Latim *lignum*, que significa madeira. A natureza aromática da lignina foi destacada pelo trabalho de Bente e, já em 1890, Benedikt e Bamberger descobriram que, ao contrário da celulose, o material lignificado continha grupos metoxila. Os primeiros entendimentos da química da lignina devemos graças ao trabalho de Peter Klason (1848–1937), que dedicou grande interesse à química da lignina e à sua caracterização (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

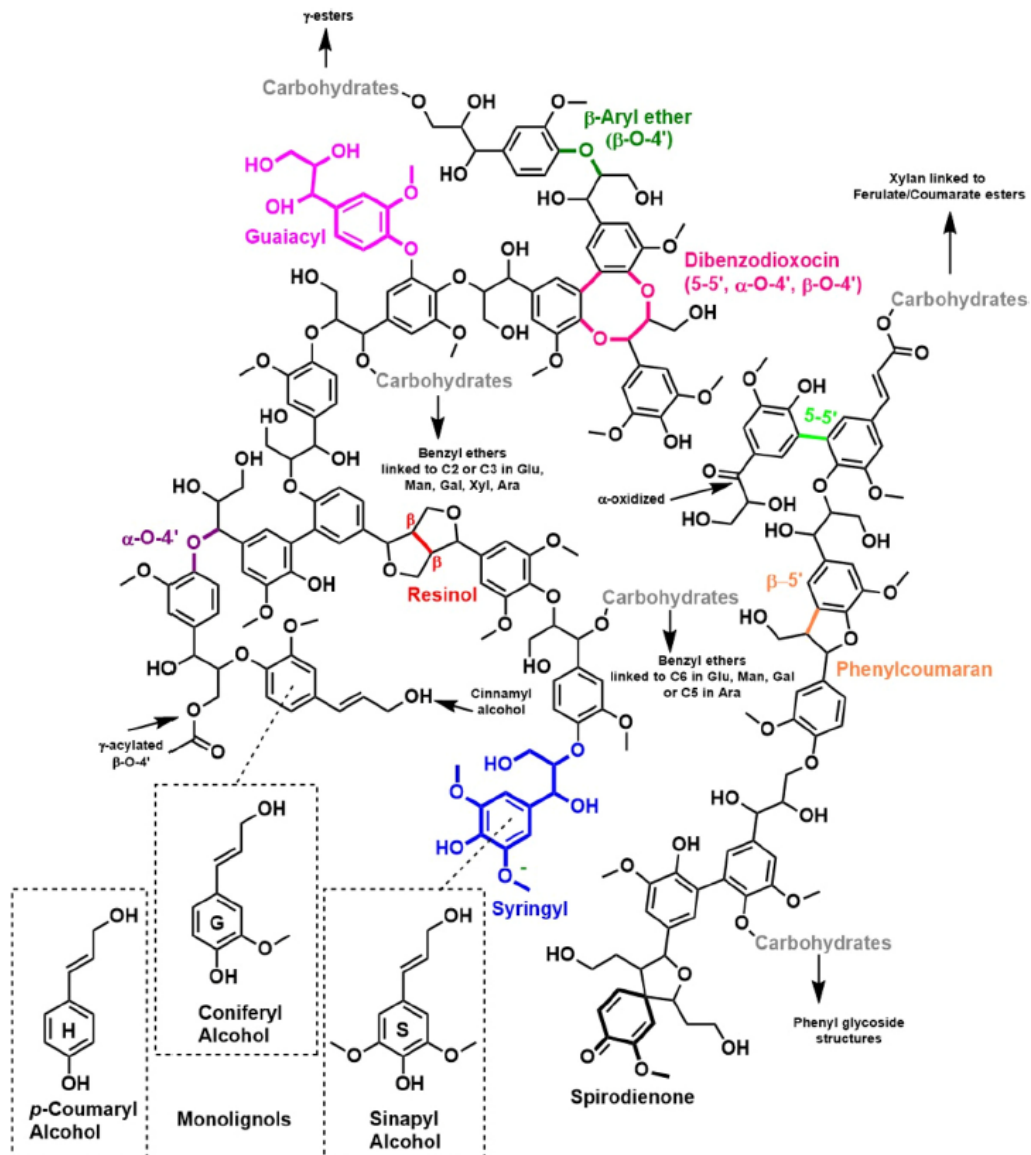
A lignina é isolada industrialmente pelas empresas de celulose, particularmente pelo processo alcalino largamente usado chamado de processo Kraft (BAJWA *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2002a). O processo faz com que as ligações da lignina com a celulose sejam quebradas na presença do licor branco, um solvente alcalino forte de NaOH aquoso e Na<sub>2</sub>S (sulfeto de sódio). A molécula de lignina quebra-se em cadeias menores, que são solúveis em água ou álcali, permitindo uma fragmentação adicional à medida que as ligações entre as unidades são clivadas (KAI *et al.*, 2016; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). A lignina é o segundo material natural mais abundante na Terra, perdendo apenas para a celulose (KAI *et al.*, 2016). A essa lignina, isolada industrialmente, nomeia-se de lignina técnica (SUOTA *et al.*, 2021).

A lignina é uma macromolécula que se comporta como um material termoplástico, a biomassa lignocelulósica é um composto de biopolímeros com celulose entrelaçada (35–83% em peso seco), hemicelulose (0–30% em peso seco), lignina (1–43% em peso seco) e alguns outros compostos (xilose, arabinose, tanino etc.) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Algumas estruturas que possuem grande importância no estudo químico da lignina, são as subestruturas fenólicas que se originam dos monolignóis e são chamadas de p-hidroxifenil (do álcool cumarílico), guaiacil (do álcool coniferílico) e siringil (do álcool sinapílico) que podem ser vistos na Figura 6 (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

A lignina apresenta potencial tecnológico, com a vantagem de ser um material renovável, barato, ambientalmente amigável e disponível em todo o mundo (RODRIGUES *et al.*, 2001, 2002a; WANG, BINGXIN *et al.*, 2018). Os empecilhos que fazem com que a lignina não seja escolhida como matéria-prima podem ser superados

fazendo alterações, físicas, químicas ou fazendo uso da lignina como coadjuvante nos novos materiais (FRANÇA *et al.*, 2024; GROSSMAN; VERMERRIS, 2019; HERGERT, 1960; KAI *et al.*, 2016; TANGUY *et al.*, 2022; WANG, BINGXIN *et al.*, 2018; WANG, ZHAOHUI *et al.*, 2015). Biopolímeros com atividade redox e ricos em quinona são materiais verdes sofisticados para processos de conversão e armazenamento de energia e que podem possibilitar a entrada de íons e aprisioná-los próximo à matriz do polímero condutor, o que torna a lignina interessante na aplicação de polímeros condutores em aplicação em sensores (DIANAT *et al.*, 2021; FU *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022; ZHANG; NAEBE, 2021).

Figura 6 - Molécula de lignina



Fonte: Adaptada de Suota et al. (2021)

Íons metálicos possuem um papel importante e crescente nos problemas de poluição ambiental. Os recursos hídricos são os mais afetados pela contaminação de íons metálicos. Alguns exemplos que causam a contaminação hídrica com íons metálicos são: metalúrgicas, agricultura, indústria química, indústria de papel e celulose, mineração etc. Alguns íons metálicos atuam no metabolismo humano. Os íons metálicos mais prejudiciais aos seres vivos são:  $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . A exposição por longos períodos a esses íons metálicos pode causar uma série de problemas de saúde: problemas de pele, dores de cabeça, problemas digestivos, problemas nos rins, depressão e câncer (DESHMUKH *et al.*, 2018).

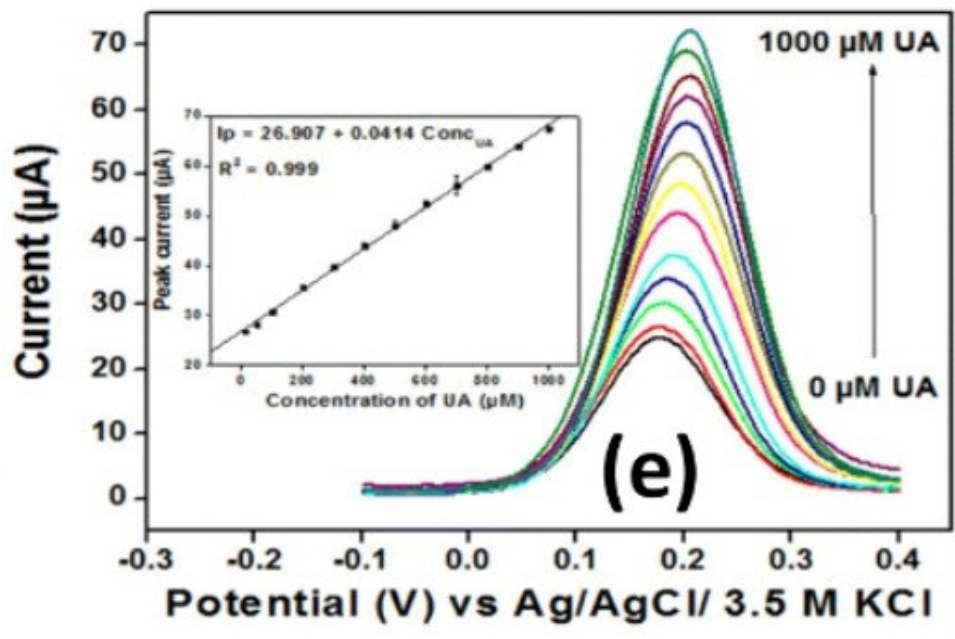
Por isso, há uma grande importância em haver sensores que detectem em tempo real esses íons em água, para manter um equilíbrio ambiental e um controle de potabilidade da água.

Os sensores eletroquímicos têm sido uma das áreas de pesquisa mais exploradas. A capacidade dos sensores eletroquímicos de detectar seletivamente alvos de interesse depende muito dos materiais dos eletrodos e/ou dos biorreceptores nos eletrodos. Nos sensores eletroquímicos, quando o analito alvo interage com os materiais dos eletrodos e/ou os biorreceptores nos eletrodos, a resposta obtida pode ser convertida em um sinal mensurável que indica a concentração do analito. A especificidade pode ser aumentada com a aplicação de uma camada de reconhecimento molecular na superfície do eletrodo. As vantagens dos sensores eletroquímicos em relação a outras estratégias de detecção incluem a capacidade de miniaturização e fabricação de maneira econômica, o tempo de resposta rápido e os recursos de multiplexação, além do potencial para instrumentação de medição portátil (até mesmo vestível) (SINGH *et al.*, 2024; SKOOG, DOUGLAS A.; WEST, DONALD M.; HOLLER, 2015).

O princípio envolve a detecção e quantificação de substâncias químicas ou biológicas específicas através da conversão de uma interação biológica ou química em um sinal elétrico. Os objetivos são os seguintes: detectar concentrações muito baixas de analitos e fornecer uma detecção sensível; reconhecer e responder apenas à substância alvo, mesmo na presença de compostos semelhantes, e fornecer alta seletividade; fornecer resultados rápidos em tempo real ou quase real através de análises rápidas; permitir testes no local de atendimento ou em campo. Na Figura 7 podemos ver as curvas de corrente em função do potencial com diferentes

concentrações de ácido úrico, a curva inset é a curva de calibração da corrente em função das diferentes concentrações de ácido úrico (DEFFO, 2026).

Figura 7 – Curva de corrente vs potencial de diferentes concentrações de ácido úrico com curva de calibração inset



Fonte: Deffo (2026)

No que diz respeito aos sensores impedimétricos, a PANI é amplamente utilizada devido às suas alterações de condutância/impedância e capacitância. Após dopagem por protonação ou eletroquímica, os materiais da PANI mudam sua cor e condutividade devido aos diferentes estados de oxidação causados pela protonação ou desprotonação. Essas mudanças são a principal razão para o uso do PANI em sensores químicos, pois são ativadas por informações químicas e podem ser convertidas em sinais elétricos ou ópticos. Devido à variedade de isômeros da PANI, à função de seus vários estados de oxidação e ao grau de protonação, uma ampla gama de íons pode ser detectada usando-a (NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO; MULATO, 2022).

Em Al-Haidary (2021) podemos encontrar exemplos de sensores utilizando PANI com outros materiais, para citar alguns: humidade, sensor tipo flexível de pH, gás de acetona, gás de amônia, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pressão.

A incorporação de nanomateriais, como grafeno, nanotubos de carbono, nanopartículas de ouro etc. na matriz da PANI pode aumentar ainda mais o

desempenho geral do sensor por meio de suas extraordinárias propriedades físico-químicas e interações sinérgicas (WU; GAO; LI, 2024). A LIG, com sua variedade de grupos funcionais, além de melhorar a estabilidade mecânica da PANI, foi importante para o aumento da sensibilidade de detecção da PANI com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os métodos tradicionais mais utilizados e apreciados para a análise de íons de metais pesados são as espectroscopias de absorção ou emissão atômica, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio e a cromatografia de camada fina de alto desempenho. Porém, esses métodos exigem um pré-tratamento laborioso, alto custo de manutenção, exigem um grande espaço físico e pessoal com entendimento técnico (DESHMUKH *et al.*, 2018).

Para contornar o problema do pré-tratamento das amostras, o alto custo e o equipamento ser espaçoso, as técnicas eletroquímicas de reações redox sobre a superfície de um eletrodo permite a utilização em amostras com pouco pré-tratamento ou nenhum pré-tratamento. Porém, os materiais usados como eletrodo eram Hg, Au, Ag, Bi, Sb, carbono diamantado, biomoléculas modificadas. As limitações desses materiais na detecção de íons metálicos se davam pela falta de especificidade ou pelo próprio eletrodo ser feito de um contaminante ambiental (DESHMUKH *et al.*, 2018).

Os polímeros conjugados permitem o controle das propriedades químicas e físicas resultante por meio da natureza da estrutura química da cadeia, possibilitando a obtenção de materiais com baixa densidade, flexibilidade, controle da morfologia. Tudo isso com baixo custo, alta estabilidade, facilidade de síntese, habilidade de transferência de carga e customização das propriedades químicas e físicas durante a síntese ou durante a dopagem (DESHMUKH *et al.*, 2018; STAFSTRÖM; BRÉDAS, 1989).

Nesse projeto realizaremos a polimerização da polianilina e a fabricação de compósitos de PANI/LIG e a caracterização de suas propriedades eletroquímicas visando a aplicação do material em sensores para a detecção de poluentes ambientais. Os estudos eletroquímicos serão realizados por técnicas de CV (Voltametria cíclica) e EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Fabricação e estudos elétricos de filmes finos de compósitos de PANI/LIG com o intuito de aplicá-las em sensores.

### **2.2 Específicos**

1. Sintetizar a PANI;
2. Produzir compósitos PANI/LIG utilizando lignina Kraft;
3. Estudar as propriedades dos filmes (PANI e PANI/LIG) pelas técnicas CV e EIS;
4. Detectar íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) utilizando os filmes produzidos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os reagentes empregados na síntese de PANI e para a fabricação dos compósitos de PANI/LIG, persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), HCl (ácido clorídrico), hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) foram adquiridos da Sigma Aldrich e utilizados sem purificação prévia. A anilina, adquirida da Sigma Aldrich, foi bidestilada a vácuo na presença de Zn metálico e armazenada em refrigerador. O solvente NMP (N-metil-2-pirrolidona) foi adquirido da Synth.

Os íons metálicos usados foram: o sulfato de ferro III Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> para obtenção dos íons Fe<sup>3+</sup> e o acetato de cádmio diidratado, Cd(C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> para obtenção dos íons Cd<sup>2+</sup>.

Nos estudos eletroquímicos foi empregado um potenciostato-galvanostato-impedanciômetro PalmSens4 com uma faixa de ±10 V DC ±30 mA de corrente faixa de frequência 10 μHZ a 1 MHz e amplitude 1 mV a 0,25 V RMS, o software que o acompanha é o PSTRACE.

A cela eletroquímica utilizada nas medidas (Figura 8), CV e EIS, é uma cela de 50 cm<sup>3</sup> com uma tampa de teflon com cinco orifícios: três para os eletrodos e duas portas para entrada e saída de gás, caso queira-se efetuar as medidas eletroquímicas em atmosfera inerte. As medidas foram efetuadas com as portas de gás abertas para a atmosfera. O eletrodo de trabalho (WE) é uma placa de Pt, o contra eletrodo (CE) é uma tela de Pt (Figura 9) e o eletrodo de referência (RE) é de Ag/AgCl.

**Figura 8 - Cella eletroquímica utilizada nas medidas. CE – contra eletrodo; RE – eletrodo de referência e WE – eletrodo de trabalho.**



Fonte: Autoria própria (2026)

**Figura 9 – Ampliação dos eletrodos em solução. CE – contra eletrodo; RE – eletrodo de referência e WE – eletrodo de trabalho**



Fonte: Autoria própria (2026)

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Síntese da PANI

A PANI foi sintetizada pela via química utilizando-se  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como agente oxidante. (MATTOSO, 1996)

De forma resumida,  $3,00 \text{ cm}^3$  de anilina ( $3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ) foram adicionadas a  $30 \text{ cm}^3$  de HCl  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ . A solução foi resfriada até  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  e em seguida a solução oxidante de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  foi adicionada lentamente. A razão estequiométrica entre os reagentes foi de 4,5 mol de anilina para 1 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . O meio reacional foi mantido em agitação por 1,5h e, em seguida, o polímero foi filtrado a vácuo usando um funil de Büchner. O precipitado foi lavado com HCl  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  e em seguida disperso em  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  sob agitação por aproximadamente 8h, para ser filtrado novamente a vácuo e colocado secar em dessecador com vácuo

### 3.2.2 Preparação dos compósitos

A síntese dos compósitos, exemplificada a seguir contendo 10% (m/m) de lignina está descrita a seguir.

Uma massa de 3,0600 g de anilina ( $3,286 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ) e 0,3060 g de lignina foram adicionados a  $45 \text{ cm}^3$  de HCl  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ . A solução foi resfriada até  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  e em seguida a solução oxidante de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  foi adicionada lentamente. A razão estequiométrica entre os reagentes foi de 4,5 mol de anilina para 1 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . O meio reacional foi mantido em agitação por 1,5h e, em seguida, o polímero foi filtrado a vácuo usando um funil de Büchner. O precipitado foi lavado com HCl  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  e em seguida disperso em  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  sob agitação por aproximadamente 8h, para ser filtrado novamente a vácuo e colocado secar em dessecador com vácuo.

Compósitos PANI/LIG sintetizadas com diferentes proporções de lignina foram obtidas seguindo o procedimento experimental descrito anteriormente e as composições com as respectivas nomenclaturas estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Razões estequiométricas aplicadas nos compósitos e suas nomenclaturas**

PANI % em massa	LIG % em massa	Nomenclatura
100	0	PANI
95	5	95PL
90	10	90PL
0	100	LIG

Fonte: Autoria própria (2026)

### 3.2.3 Preparação dos Filmes

Utilizando NMP como solvente foi preparada uma solução de concentração 2% m/v (massa/volume) do polímero sintetizado. Essa solução é então utilizada para depositar os filmes poliméricos nos eletrodos de Pt (platina). Utilizando-se de uma micropipeta, mede-se um volume de 20  $\mu\text{m}^3$  para cada eletrodo sem que o líquido derrame e o eletrodo é colocado em chapa de aquecimento a 50 °C até a evaporação do solvente (Figura 10).

O lado da Pt com o filme coloca-se fita galvânica com um orifício de área de 4,68  $\text{mm}^2$ , mostrado na Figura 9. A parte sem o filme é completamente recoberta pela fita galvânica.

Repete-se o processo supracitado utilizando os compósitos sintetizados.

**Figura 10 – Eletrodos de Pt sobre chapa de aquecimento com as soluções de PANI em NMP recém depositadas.**



Fonte: Autoria própria (2026)

### 3.2.4 Limpeza

A cela eletroquímica e os eletrodos de platina foram deixados imersos em potassa alcoólica, que é um desengordurante, por um período de 2h. Foi então feito o enxágue com água deionizada, purificada por osmose reversa. Os eletrodos de platina, ficaram imersos em solução sulfonítrica (preparada com proporção 1:1 de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados) dentro da cela eletroquímica, para oxidar qualquer resíduo orgânico e inorgânico ainda presente, por aproximadamente 20min. Repetiu-se o enxágue com água deionizada e a lavagem com potassa alcoólica, para neutralizar qualquer resquício da solução sulfonítrica. Feito o enxágue com água deionizada e, após o enxágue, os filmes foram depositados nos eletrodos de platina e a cela eletroquímica é montada para efetuar as medidas

Eram feitas limpezas eletroquímicas nos eletrodos semanalmente ou assim que houvesse desvios do voltamograma cíclico de caracterização da PANI ou dos compósitos. Faz-se tantos ciclos de voltametria quanto necessário até que as curvas se estabilizem, ficando um voltamograma sobre o outro, utilizando o eletrólito de suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o contra eletrodo e as platinas a serem recobertas com os filmes.

Mensalmente fazia-se lixamento das platinas, com lixas d'água de gramatura igual ou superior a 1500.

### 3.2.5 Caracterização Eletroquímica

Potenciostato é um instrumento analítico projetado para controlar o potencial do eletrodo de trabalho em uma cela eletroquímica com múltiplos eletrodos. O potenciostato contém circuitos internos que lhe permitem funcionar nessa capacidade. Os circuitos geram e medem potenciais e correntes na cela eletroquímica.(BRETT; BRETT, 1993). O impedanciômetro, dentro do mesmo equipamento, fará a medida da impedância em função da frequência (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, 1980; LASIA, 2014).

Fenômenos eletroquímicos que ocorrem em interfaces dependem da natureza da interface eletrodo-solução, e envolvem análises baseadas na termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa(SCHIFINO, 2013). Há duas técnicas experimentais que são comumente usadas para a análise

dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem numa cela: as de voltametria e a de espectroscopia de impedância eletroquímica (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022; PILLA, 2010; PILLA; SCHIFINO, 2013).

Uma cela eletroquímica contém um eletrólito de suporte, um sal adicionado em excesso à solução do analito para diminuir a resistência da solução e o efeito de migração (SKOOG, DOUGLAS A.; WEST, DONALD M.; HOLLER, 2015).

### 3.2.6 Voltametria Cíclica

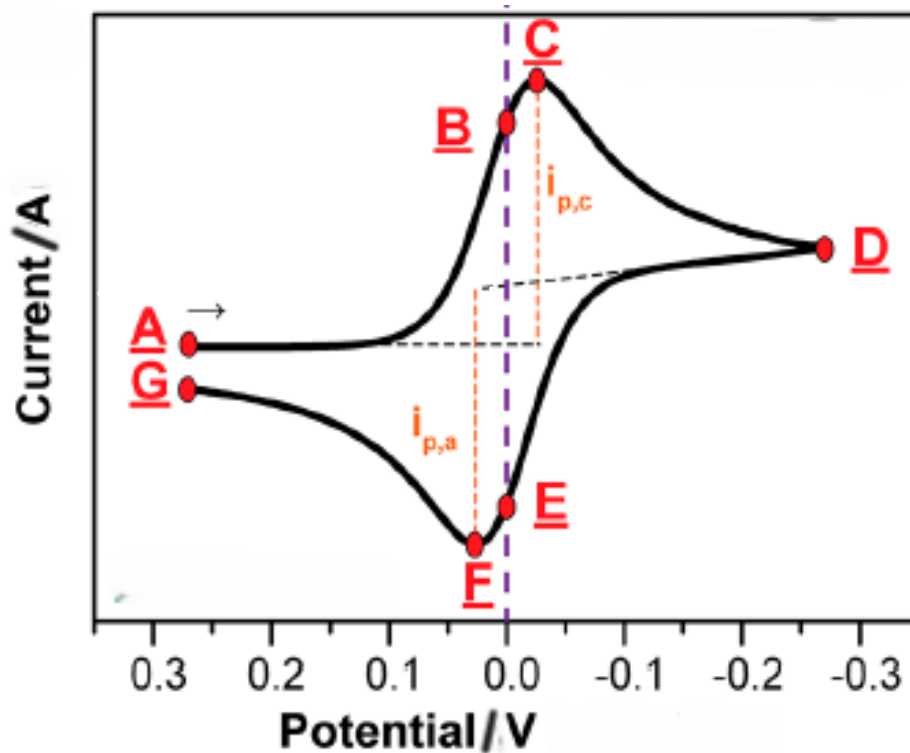
Voltametria é um termo que engloba um grupo de métodos eletroanalíticos que fornece informações da amostra medindo-se a corrente em função do potencial elétrico aplicado (SKOOG, DOUGLAS A.; WEST, DONALD M.; HOLLER, 2015).

A voltametria cíclica (CV) é um método eficaz para investigar oxidação e redução de espécies moleculares, assim como, estudar transferências eletrônicas de reações químicas em andamento (ELGRISHI *et al.*, 2018).

À medida que o potencial é varrido negativamente (catodicamente) do ponto A ao ponto D (Figura 11), a espécie oxidada é constantemente esgotada no eletrodo, uma vez que é reduzido, representado na Figura 12. No ponto C, onde é observado o pico de corrente catódica ( $i_{p,c}$ ), a corrente é ditada pelo fornecimento adicional de mais espécie oxidada através da difusão do seio da solução. O volume da camada na superfície do eletrodo contendo a espécie reduzida, chamado de camada de difusão, continua a crescer ao longo da varredura. Isso retarda o transporte em massa da espécie oxidada para o eletrodo. Assim, ao varrer para potenciais mais negativos, a taxa de difusão da espécie oxidada do seio da solução para a superfície do eletrodo torna-se mais lenta, resultando em uma diminuição na corrente à medida que a varredura continua (C→D). Quando o potencial de reversão (D) é atingido, a direção da varredura é revertida e o potencial é varrido na direção positiva (anódica). Enquanto a concentração da espécie oxidada na superfície do eletrodo foi esgotada, a concentração da espécie reduzida na superfície do eletrodo aumentou. A espécie reduzida presente na superfície do eletrodo é oxidada de volta à medida que o potencial aplicado se torna mais positivo. Nos pontos B e E, as concentrações da espécie oxidada e da espécie reduzida na superfície do eletrodo são iguais. Isso corresponde ao potencial intermediário entre os dois picos observados (C e F) e

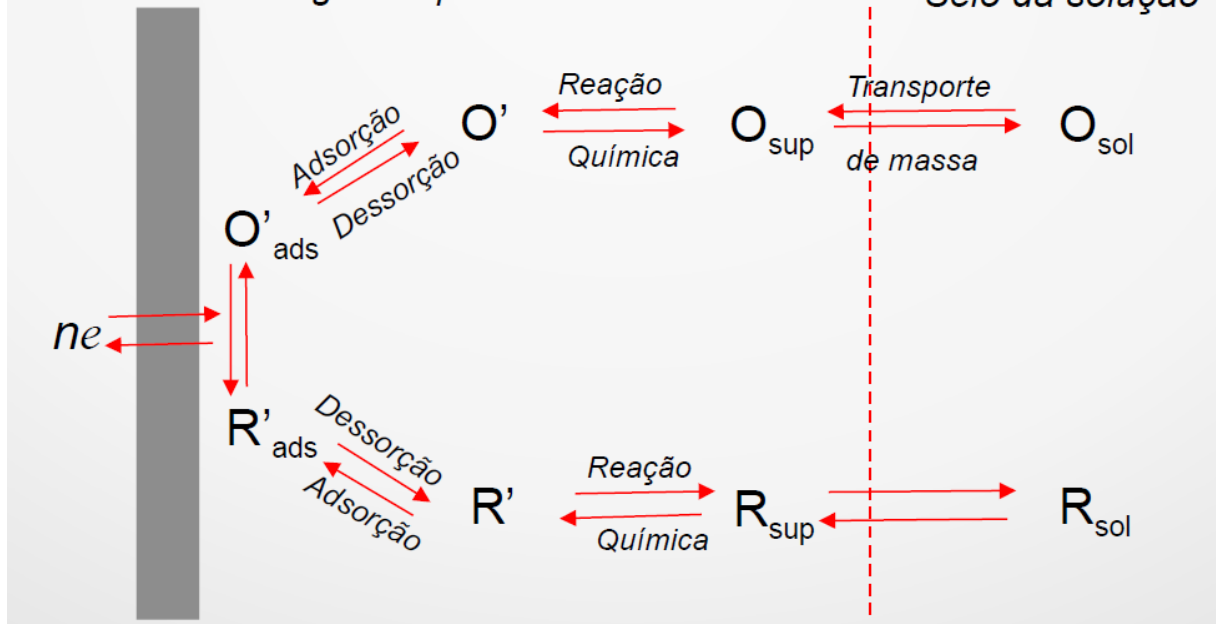
fornece uma maneira direta de estimar o  $E^{\circ}$  para uma transferência reversível de elétrons. Os dois picos são separados devido à difusão do analito de e para o eletrodo (ELGRISHI *et al.*, 2018).

Figura 11 – Voltamograma cíclico característico de uma espécie redox reversível e os principais pontos em destaque.



Fonte: Adaptado de Elgrishi et al. (2018)

Figura 12 – Representação esquemática das espécies difundindo para a superfície do eletrodo



Fonte: Adaptado de Bard, Faulkner, White (2022)

Em nosso trabalho as CV foram conduzidas para todos os filmes com uma velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , iniciando-se no  $V_{oc}$  (potencial de circuito aberto) indicado no potenciostato.

### 3.2.7 Espectroscopia eletroquímica por impedânciometria (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é uma poderosa técnica ao estudo de fenômenos que ocorrem na interface entre uma solução eletrolítica e um eletrodo, portanto, muito usada em estudos de células eletroquímicas. A técnica consiste na aplicação de um sinal senoidal de voltagens, de pequena amplitude (poucos milivolts), o qual tem frequência variável num intervalo que pode mudar de décimo de Hz a MHz. A resposta, em corrente elétrica, segue uma semelhante função senoidal com uma defasagem angular ( $\varphi$ ), dependendo das características dos componentes da célula. A resposta da EIS revela o conjunto de fenômenos que ocorrem na solução e, sobretudo, na interface entre a solução e o eletrodo de trabalho. Portanto, a difusão/migração de espécies iônicas e a formação de duplas camadas próximas a interface resultam em respostas características, mas nem sempre fáceis de serem analisadas. É importante destacar que a EIS, devido ao pequeno valor da

amplitude da voltagem aplicada, tem a vantagem de realizar estudos não perturbativos, ou seja, não altera, ou altera muito pouco, o equilíbrio do sistema. Isso, em parte, facilita o tratamento matemático dos resultados (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A Equação 1 expressa a voltagem harmônica  $V(t)$  aplicada à cela, e a Equação 2 a resposta de corrente  $I(t)$ .

### Equação 1

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$$

onde:

$V_0$  - Amplitude inicial da ddp

$\omega$  - Frequência angular

$t$  – Tempo

### Equação 2

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)$$

onde

$I_0$  - Amplitude inicial da corrente

$\varphi$  - fase

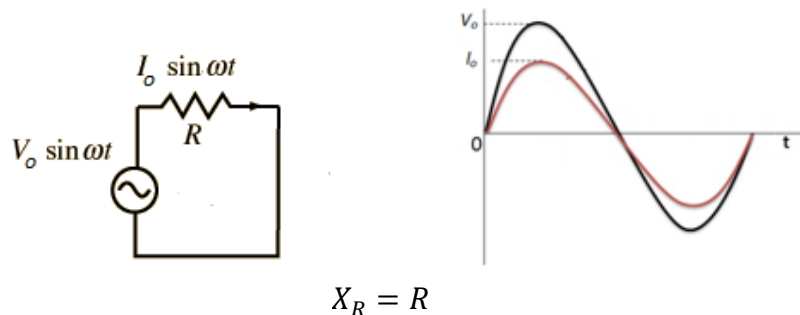
Análises das respostas EIS são geralmente efetuadas através da elaboração de circuitos equivalentes apropriados a cada sistema. Mesmo para as frequências mais elevadas (MHz), fornecidas pelos impedanciômetros mais sofisticados, efeitos de indutância (armazenamento de energia em campo magnético) são desprezíveis em celas eletroquímicas; assim, a elaboração de circuitos elétricos fica por conta dos elementos Resistência ( $R$ ) e Capacitância ( $C$ ). A lei de Ohm define o valor de  $R$  através da razão entre a amplitude da voltagem aplicada pela amplitude da corrente registrada –  $R=V_0/I_0$ . Isso porque, a corrente  $I(t)$  que atravessa um resistor está em fase com a excitação  $V(t)$  - ver Figura 13. No caso do capacitor isso não ocorre; pelo contrário, a corrente registrada no capacitor, em cada instante de tempo, está defasada em noventa graus em relação à voltagem, ou seja, o ângulo de defasagem é  $\varphi=\pi/2$ . Passamos a usar uma nomenclatura mais generalizada, característico nas

análises de circuitos de corrente alternada; a reatância  $X$ . No resistor, a reatância resistiva é o valor da resistência  $R$ , dado pela Equação 3. A reatância capacitiva é extraída da expressão de corrente oriunda da variação da voltagem no capacitor, dada pelas Equação 4 e Equação 5.

### Equação 3

$$X_R = \frac{V_0}{I_0} = R$$

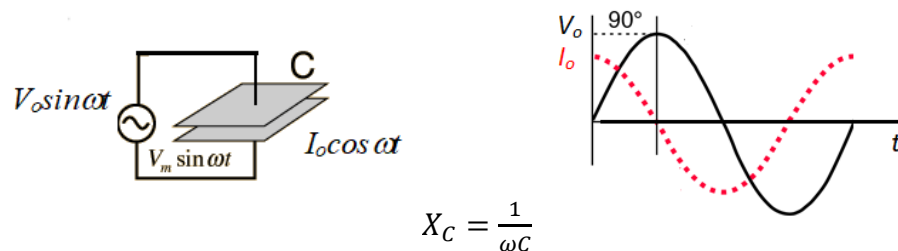
Figura 13 – Circuito puramente resistivo



$$X_R = R$$

Fonte: Adaptado de Lazanas e Prodromidis (2023)

Figura 14 – Circuito puramente capacitivo



$$X_C = \frac{1}{\omega C}$$

Fonte: Adpatado de Halliday, Resnick, Walker (2012) e Lazanas e Prodromidis (2023)

### Equação 4

$$I = C \frac{dV}{dt} = C \frac{dV_0 \text{sen}(\omega t)}{dt} = C \omega V_0 \cos(\omega t) = C \omega V_0 \text{sen}(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

A amplitude  $I_0$  é então dada por:

**Equação 5**

$$I_0 = C\omega V_0 \Rightarrow X_C = \frac{V_0}{I_0} = \frac{1}{\omega C}$$

Vamos supor que uma cela possa ser representada por um simples circuito equivalente, RC paralelo, como o mostrado na Figura 15. A corrente que atravessa o resistor é dada por:

**Equação 6**

$$I_R(t) = \frac{V_0 \text{sen}\omega t}{R} = I_0 \text{sen}\omega t$$

e

**Equação 7**

$$X_R = \frac{V_0}{I_0} \rightarrow X_R = R$$

A corrente que passa pelo ramo do capacitor é dada por:

**Equação 8**

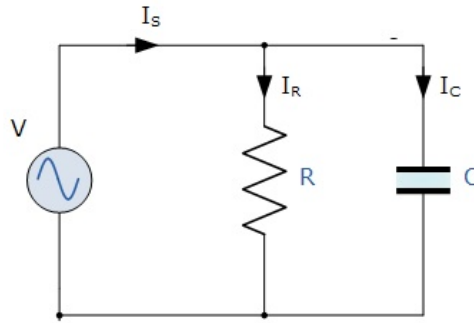
$$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt} = C \frac{dV_0 \text{sen}\omega t}{dt} = \omega C V_0 \text{cos}\omega t = I_0 \text{cos}\omega t$$

e

**Equação 9**

$$X_C = \frac{V_0}{I_0} \rightarrow X_C = \frac{1}{\omega C}$$

**Figura 15 – Circuito RC em paralelo**



Fonte: Adaptado de Halliday, Resnick, Walker (2012)

Do circuito da Figura 15 obtém-se a impedância complexa:

**Equação 10**

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{X_R} + \frac{1}{X_C} = \frac{1}{R} + i\omega C$$

Sendo  $Z' = R$  a parte real de  $Z^*$ , e  $Z'' = 1/\omega C$  e a parte imaginária de  $Z^*$ . Para esse circuito paralelo, tem-se:

**Equação 11**

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{X_R} + \frac{1}{X_C} = \frac{1}{R} + i\omega C$$

ou

**Equação 12**

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R(1 - i\omega RC)}{(1 + i\omega RC)(1 - i\omega RC)} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

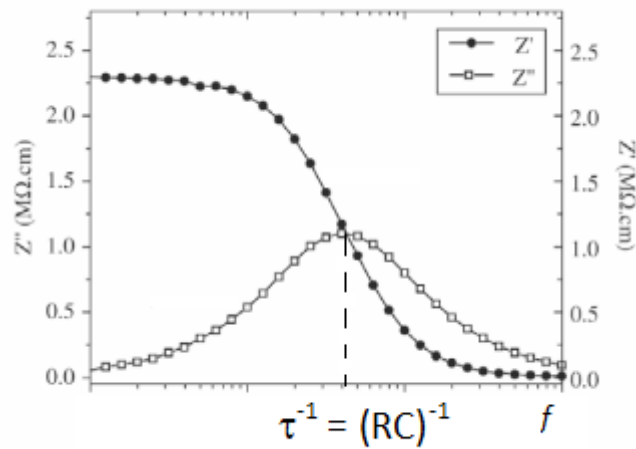
Nesse caso,

**Equação 13**

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad e \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

A Figura 16 esboça as funções  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$ , onde o tempo característico  $\tau = RC$ .

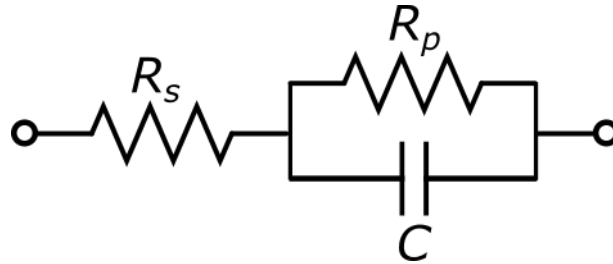
Figura 16 – Esboço da função  $Z'$  e  $Z''$  em função do log da frequência. Tempo característico em evidência



Fonte: Macedo, Martinez e Hernandez (2003)

Uma aplicação usual em celas eletroquímicas é a do circuito da Figura 17, que é composto por uma resistência em série  $R_s$  ao um ramo paralelo formado por  $R_p$  e  $C$ .

Figura 17 – Circuito RC em paralelo em série com uma segunda resistência



Fonte: Autoria própria (2026)

Nesse caso, a impedância complexa é dada por:

**Equação 14**

$$Z^* = R_s + \frac{R_p}{1 + i\omega CR_p} = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} - i \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2}$$

ou

**Equação 15**

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad e \quad Z'' = - \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2}$$

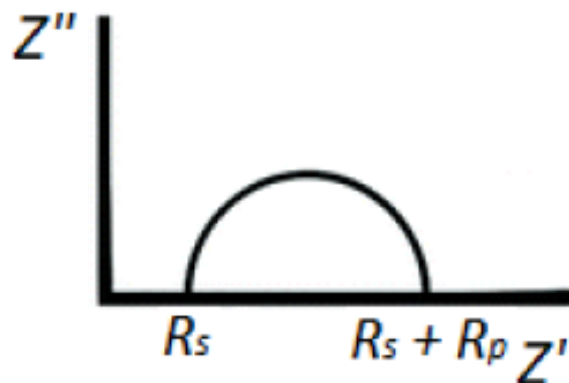
E removendo-se o parâmetro  $\omega$ , reescreve-se uma equação contendo  $Z'$  e  $Z''$ , que resulta numa equação de circunferência:

**Equação 16**

$$(Z' - R_s - \frac{R_p}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_p}{2})^2$$

Onde o centro e o raio são dados pelas coordenadas: centro  $(R_s + R_p/2, 0)$  e raio  $(R_p/2)$ , como indicados na Figura 18.

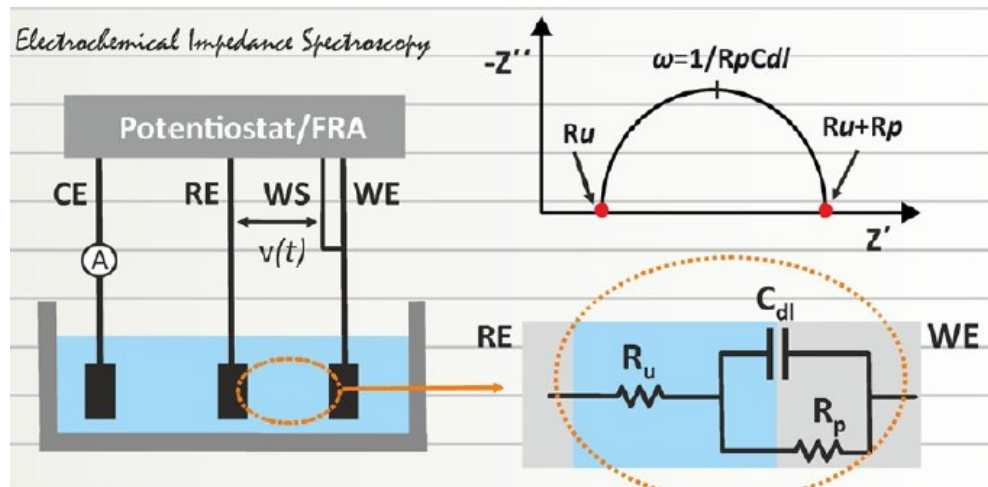
**Figura 18 – Diagrama de Nyquist de circuito RC paralelo com as coordenadas indicadas**



**Fonte: Adaptado de Lazanas e Prodromidis (2023)**

O esquema mostrado na Figura 19, ilustra uma cela eletroquímica e o diagrama de Nyquist resultante do circuito equivalente da Figura 17, onde  $R_u$  representa a resistência entre o eletrodo referência (RE), ou seja, resistência da solução, que será representado por  $R_s$  em diante, e o eletrodo de trabalho (WE),  $C_{dl}$  a capacitância da dupla camada entre eletrodo e eletrólito, e  $R_p$  a resistência de polarização do eletrodo, ou de transferência de carga (LAZANAS; PRODROMIDIS, 2023).

Figura 19 – Representação dos eletrodos na cela eletrolítica, o circuito equivalente e o diagrama de Nyquist



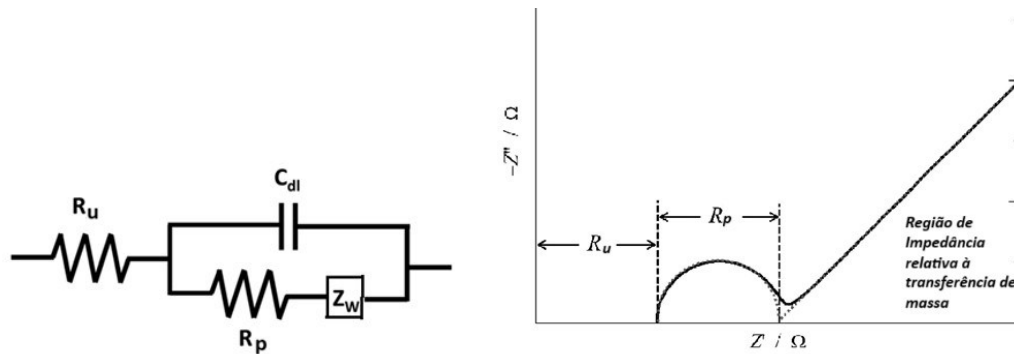
Fonte: Lazanas e Prodromidis (2023)

No entanto, raríssimos são os resultados semelhantes ao do Nyquist mostrado na Figura 19. Isto porque o efeito da dupla camada é, em geral, bem mais complexo, não podendo ser representado por um simples capacitor. Um passo em direção a uma representação mais realista foi dado por Randles (RANGLES, 1947), que propôs para células eletroquímicas um circuito semelhante (Figura 20), mas conceitualmente distinto, ao da Figura 17. Nele, uma impedância de Warburg ( $Z_w$ ) é adicionado em série à resistência  $R_p$ , a qual expressa a dificuldade do transporte de massa (difusão) das espécies redox para a superfície do eletrodo.  $Z_w$  comporta-se como um circuito em série dos elementos resistivo ( $R_w$ ) e capacitivo ( $C_w$ ), ambos igualmente dependentes da frequência, sendo  $Z_w$  dado por:

#### Equação 17

$$Z_w(\omega) = R_w(\omega) + C_w(\omega) = \frac{G}{\sqrt{\omega}}(1 - j)$$

Figura 20 – Circuito equivalente de Randles e diagrama de Nyquist correspondente



Fonte: Adaptada de Scholz e Bond (2010)

No entanto, a inclinação de  $45^\circ$  prevista pelo modelo de Warburg é constantemente violada. Um passo adiante foi dado com a introdução do elemento denominado *Constant Phase Element* (CPE), cuja expressão é dada por (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005):

#### Equação 18

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{G_o(j\omega)^n}$$

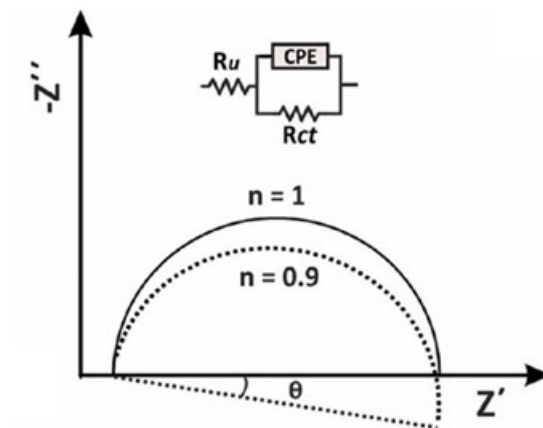
Onde  $G_o$  é uma grandeza expressa em  $\Omega^{-1} \cdot s^n$ , ou em  $F \cdot s^{n-1}$ . Nesta expressão,  $n$  é um parâmetro que contém informações da capacitância e seu valor compreende-se entre 0 e 1. Define-se um ângulo  $\theta$  por:

#### Equação 19

$$\theta = \frac{\pi}{2}(1 - n)$$

O qual, para o circuito mostrado na Figura 21, para  $n=1$ ,  $Z_{CPE}$  iguala-se a um capacitor. O sistema torna-se resistivo para  $n=0$ .

Figura 21 – Diagrama de Nyquist para o circuito indicado, com  $n=1$  e  $n=0,9$



Fonte: Lazanas e Prodromidis (2023)

Para o caso de  $n=1/2$ , o CPE torna-se o elemento de Warburg, sendo relevante na região de baixas frequências.

### 3.2.8 Eletrodos porosos

Apesar do progresso obtido com a introdução das impedâncias CPE e de Warburg, há casos em que a elaboração de um circuito equivalente correspondente se torna um problema intrincado. Um desses casos ocorre quando o eletrodo exibe porosidade (NGUYEN; PAASCH, 1999). Diferencia-se uma superfície áspera ou rugosa de uma superfície porosa pela razão do comprimento e diâmetro dos poros. A caracterização dos eletrodos porosos poderá prover informações sobre sua superfície real e utilização eletroquímica (LASIA, 2014).

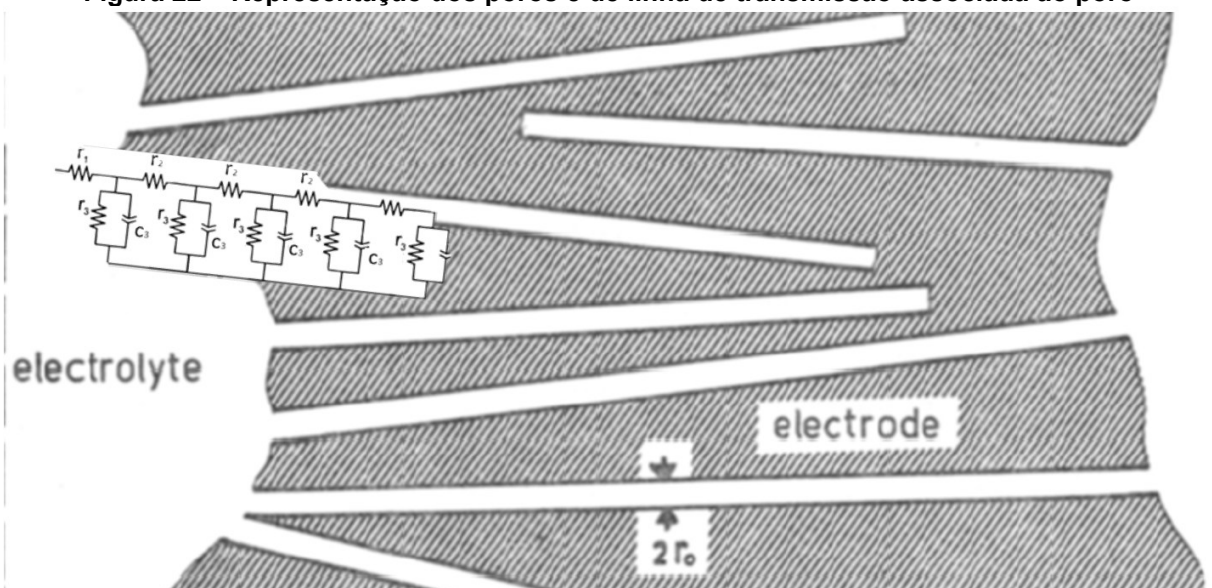
Frequentemente, a superfície do eletrodo de trabalho numa cela eletroquímica é considerada plana; caso em que a impedância entre a dupla camada e a solução se comporta como um capacitor em série com uma resistência. Nesse caso, identificar os efeitos de capacitâncias e resistências não é um trabalho complexo, e assim, identificar o papel dos fenômenos de transporte e reações.

No caso específico de filmes de polímeros conjugados depositados sobre eletrodos “planos” tornou-se uma tarefa complexa encontrar explicações a resposta de EIS, mesmo com o auxílio de elementos CPE e Warburg. Pode-se, nesse caso, considerar que o filme polimérico se incorpora ao eletrodo, o qual deixa de ser uma superfície metálica plana para tornar-se uma superfície de morfologia porosa e, portanto, difícil de ser modelada.

Levie foi pioneiro em elaborar um modelo baseado em um circuito equivalente semelhante aos de linha de transmissão, o qual simulou um sistema de cilindros porosos semi-infinitos, de mesmo comprimento e diâmetro. Nesse modelo, os cilindros representam os poros, e é assumido que os poros são uniformemente preenchidos pela solução eletrolítica, sendo cada um deles representados por uma associação de um resistor e um capacitor, Figura 22. Considerou-se também que a resistência do eletrodo metálico (eletrodo de trabalho) fosse desprezível, ou seja, só contribui como elemento capacitivo. Partindo de equações básicas da eletrodinâmica, Levie desenvolveu uma complexa abordagem matemática, mas que proporcionou analisar qualitativa e quantitativamente resultados em filmes porosos, até então inexplicados. Levie considerou não haver reações no interior dos poros, e que o material do eletrodo possua resistência zero. Esse poro idealizado se comporta como uma linha de transmissão RC uniforme (Figura 23) (DE LEVIE, 1963).

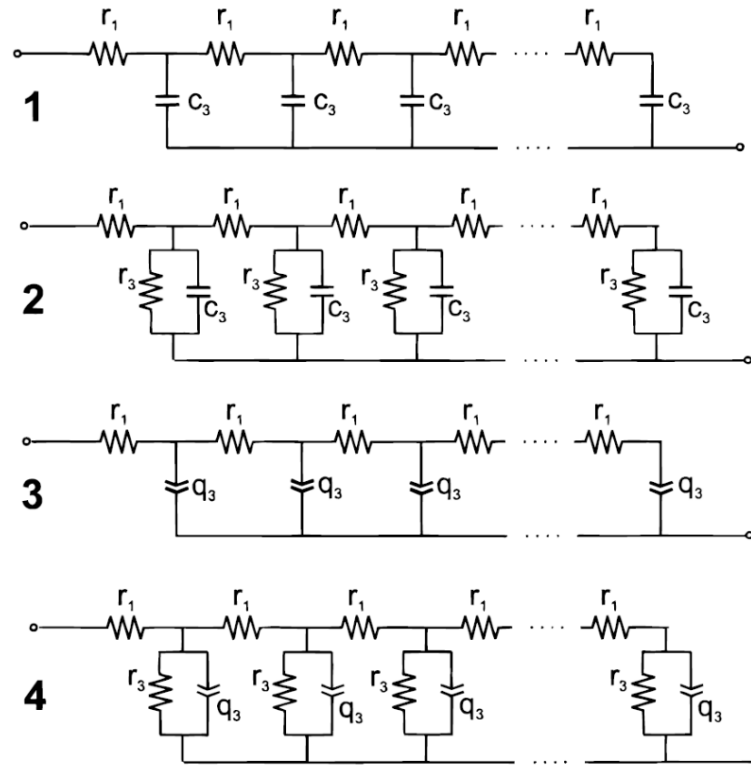
O modelo de linha de transmissão pode sofrer variações a depender do tipo de eletrodo utilizado e as espécies contidas na solução estudada. A complexidade dos eletrodos de PANI e dos compósitos utilizados exige a utilização de um modelo de linha de transmissão que leve em conta os fenômenos de transporte e o uso de um elemento de circuito que substitui a capacitância em estudos de impedância chama-se CPE (FRICKE, 1932; LASIA, 2022).

**Figura 22 – Representação dos poros e de linha de transmissão associada ao poro**



Fonte: Adaptado de de Levie (1963)

Figura 23 – Modelos de linha de transmissão encontrados na literatura



Fonte: Bisquert et al. (2000)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Infravermelho

Na Figura 24 observa-se os espectros de infravermelho das amostras de PANI, LIG, 95PL e 90PL.

Na PANI, Tabela 2, foram encontradas as transições vibracionais características, todas em conformidade com os resultados descritos na literatura. As seguintes bandas foram observadas para a polianilina: estiramento das ligações N-H (H livre) a  $3383\text{ cm}^{-1}$ , N-H (H ligado) a  $3592\text{ cm}^{-1}$  e N-H a  $3178\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento C-H do anel aromático a  $3037\text{ cm}^{-1}$ ; C=C a  $1595\text{ cm}^{-1}$  (quinoide, Q), a  $1500$  e  $1402\text{ cm}^{-1}$  (benzeno); C-N de aminas aromáticas a  $1380$ ,  $1308$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ ; N=Q=N a  $1167\text{ cm}^{-1}$ ; e C-H do anel aromático 1,4-disubstituído a  $1111$ ,  $1010$  e  $833\text{ cm}^{-1}$  (TANG *et al.*, 1988; TRCHOVÁ; STEJSKAL, 2011).

**Tabela 2 - Absorções da PANI e os fenômenos associados**

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$  Atribuição

3274	Estiramento N-H de H em ligação de hidrogênio
3051	Estiramento do H do C-H aromático ou do N-H
1590	Estiramento C=C do anel quinóide
1507	Estiramento C=C do anel benzenóide
1379	Estiramento das ligações C-N Quinóide-benzenóide-quinóide
1305	Estiramento C-N de aminas aromáticas secundárias
1244	Estiramento C-N entre as unidades benzenóides

1167	Estiramento N=Q=N ou Q=NH <sup>+</sup> ou B-NH <sup>+</sup>
1146	Estiramento Benzenóide-NH- Benzenóide
831	Estiramento C-H do anel substituído em posição para
695	Torção fora do plano do anel mono substituído

---

**Fonte: Adaptado de Trchová e Stejskal (2011)**

As seguintes bandas foram observadas na lignina, Tabela 3: o estiramento das ligações O-H em 3352, 1323, 1217 e 1033 cm<sup>-1</sup>; banda da ligação éter β-O-4 em 1117 cm<sup>-1</sup>; banda do grupo metóxi em 2939, 2881, 1460 e 1425 cm<sup>-1</sup>; a vibração C=C do anel aromático em 1514 cm<sup>-1</sup>; a banda em 1603 cm<sup>-1</sup>, que é característica da estrutura quinoide; e o grupo carbonil em 1664 e 1720 cm<sup>-1</sup>; 1200-1225 cm<sup>-1</sup> em compostos guaiacil, que é atribuída ao modo de estiramento C-O arílico; deformações O-H ou C-O em cerca de 1000 cm<sup>-1</sup> para álcoois benzílicos, 1040 cm<sup>-1</sup>. Como os éteres alifáticos também absorvem em 1085-1120 cm<sup>-1</sup> e a deformação C-O dos grupos metoxila ocorre em 1030 cm<sup>-1</sup>, é difícil atribuir com certeza as bandas de absorção nesta área do espectro da lignina (NADA; EL-SAKHAWY; KAMEL, 1998; RODRIGUES *et al.*, 2002b).

**Tabela 3 - Absorções da LIG e os fenômenos associados**

Número de onda /cm<sup>-1</sup> Atribuição

---

3440–3430	Estiramento de O-H (de ligação de hidrogênio)
2940–2930	Estiramento de C-H de grupo metil ou metileno
2689–2880	Estiramento de C-H de grupo metil de metoxila

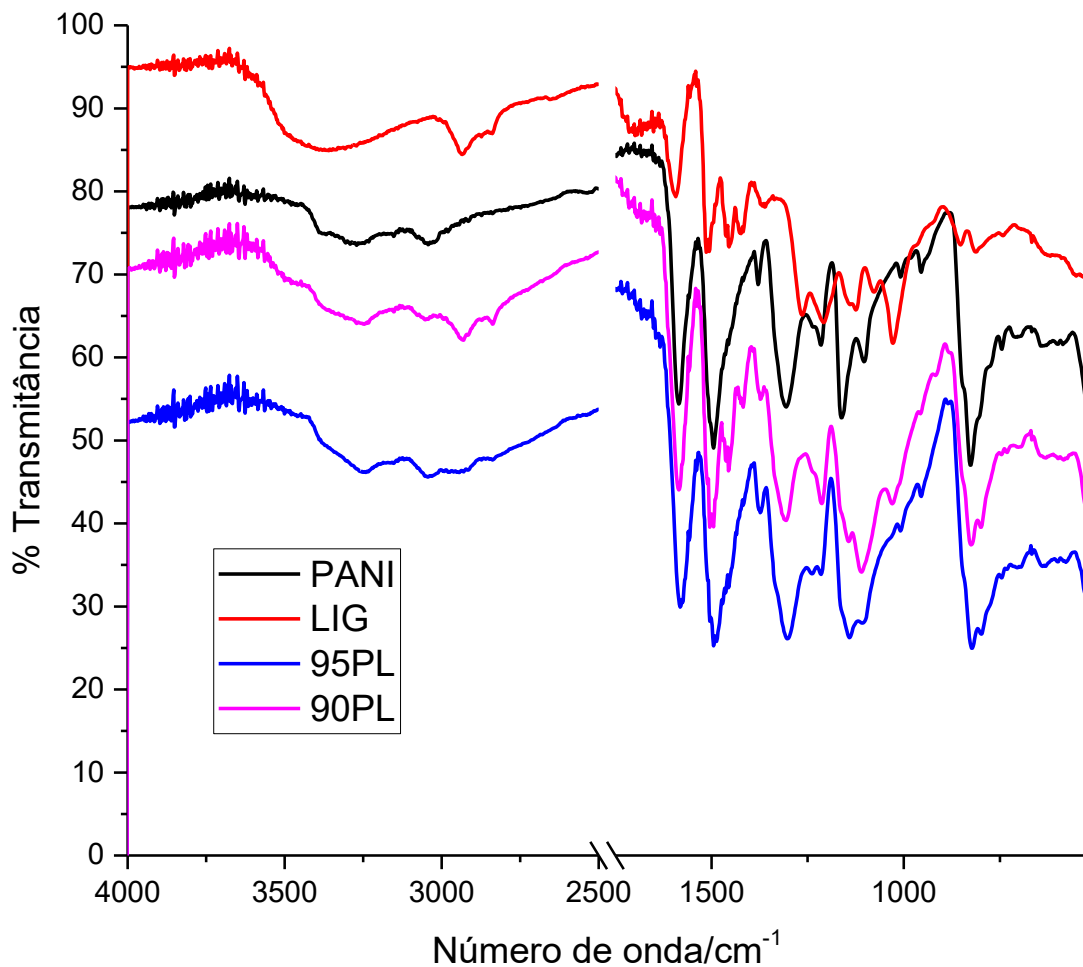
1727–1690	Estiramento de C=O
1610–1690	Estiramento do esqueleto aromático
1505	Estiramento do esqueleto aromático
1458	Estiramento de C-H de grupo metil ou metileno
1425–1420	Estiramento de C-H do grupo metil
1370–1250	Torção O-H ou estiramento do anel Siringil com estiramento C-O
1260	Estiramento do anel Guaiacil
1160–1140	Estiramento O-H de álcool secundário
1044	Estiramento O-H de álcool primário
844	Flexão fora do plano C-H aromático
655	Estiramento C-S de grupo sulfônico

**Fonte: Adaptado de Nada, El-sakhawy e Kamel. (1998)**

No compósito 95PL o estiramento  $1030\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento O-H de álcool primário da LIG, tem um aparecimento discreto enquanto há uma mudança para  $1140\text{ cm}^{-1}$  no pico referente ao estiramento do anel quinóide da PANI que acontece em  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Em  $820\text{ cm}^{-1}$  da deformação do anel quinóide também há o pico em  $800\text{ cm}^{-1}$  relacionada a flexão fora do plano de C-H. Em  $1450\text{ cm}^{-1}$  de estiramento de grupos metila ou metileno da LIG causa uma sobreposição do pico  $1490\text{ cm}^{-1}$  da PANI.

No compósito 90PL o estiramento  $1030\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento O-H de álcool primário da LIG, tem um aparecimento claro enquanto há uma mudança de intensidade do pico  $1100\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento do anel benzenóide ficando mais aparente do que o pico  $1160\text{ cm}^{-1}$  do pico quinóide da PANI. Em  $2940\text{ cm}^{-1}$  a LIG tem um pico do estiramento das ligações C-H que aparece no 90PL e é velado no 95PL. O estiramento de grupos metila ou metileno em  $1450\text{ cm}^{-1}$  na LIG fica mais evidente nesse compósito ficando o pico  $1490\text{ cm}^{-1}$  da PANI também aparente.

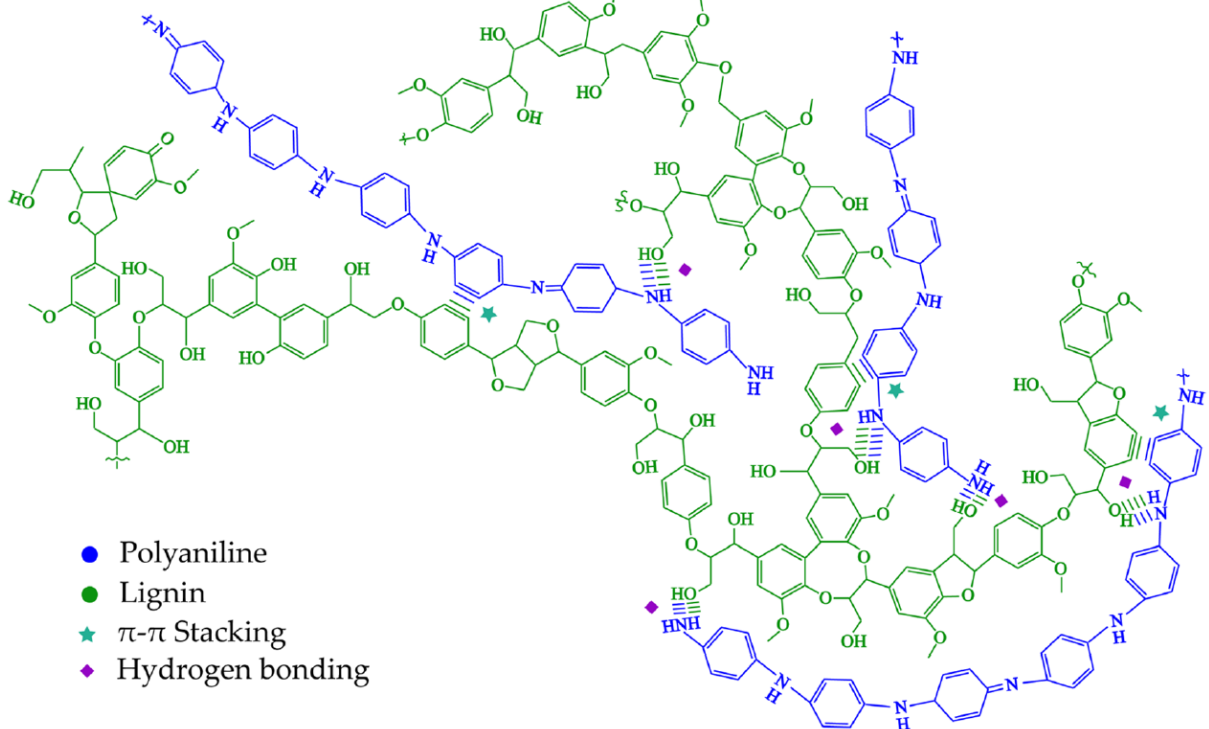
Figura 24 – Espectros de infravermelho da PANI, LIG, 95PL e 90PL



Fonte: Autoria própria (2026)

Com base na pesquisa de França et al. (2024) as mudanças nos picos do infravermelho sugerem interações de ligação de hidrogênio entre os nitrogênios imina da PANI e as hidroxilas dos anéis fenólicos da LIG. Outro efeito muito importante é o empacotamento entre as ligações  $\pi$  dos anéis aromáticos de ambas as moléculas, mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Esquema das interações intermoleculares entre a PANI (azul) e a LIG (verde)



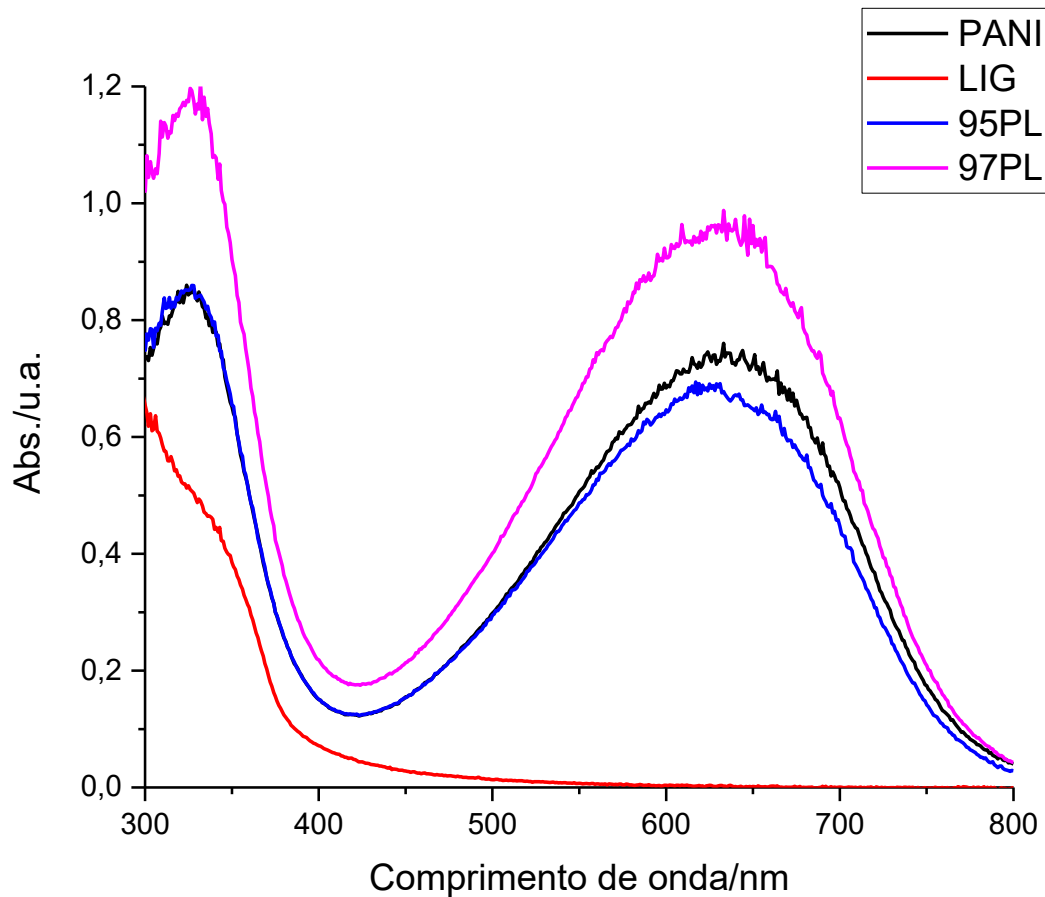
Fonte: França (2024)

## 4.2 UV-vis

Na Figura 26 é apresentado o espectro de UV-vis obtido para a PANI, LIG, 95PL e 97PL dispersos em NMP.

A PANI apresenta duas bandas no espectro de absorção, sendo a primeira banda ( $\lambda_{\text{abs}} = 320 \text{ nm}$ ) associada à transição  $\pi$ - $\pi^*$  e a segundo ( $\lambda_{\text{abs}} = 620 \text{ nm}$ ) relacionada com o processo de transferência de carga intramolecular (HUANG, W.S.; MACDIARMID, 1993; KALAJI; PETER, 1991; PAVIA *et al.*, 2015). A LIG possui apenas uma banda, ( $\lambda_{\text{abs}} = 300 \text{ nm}$ ), que representa a transição  $\pi$ - $\pi^*$  dos anéis aromáticos (SUOTA *et al.*, 2021; ZHANG; NAEBE, 2021). Observa-se que a adição de lignina não levou a mudanças significativas no espectro de absorção da PANI.

Figura 26 – Espectro de UV-vis da PANI, LIG, 95PL e 97PL em NMP.



Fonte: Autoria própria (2026)

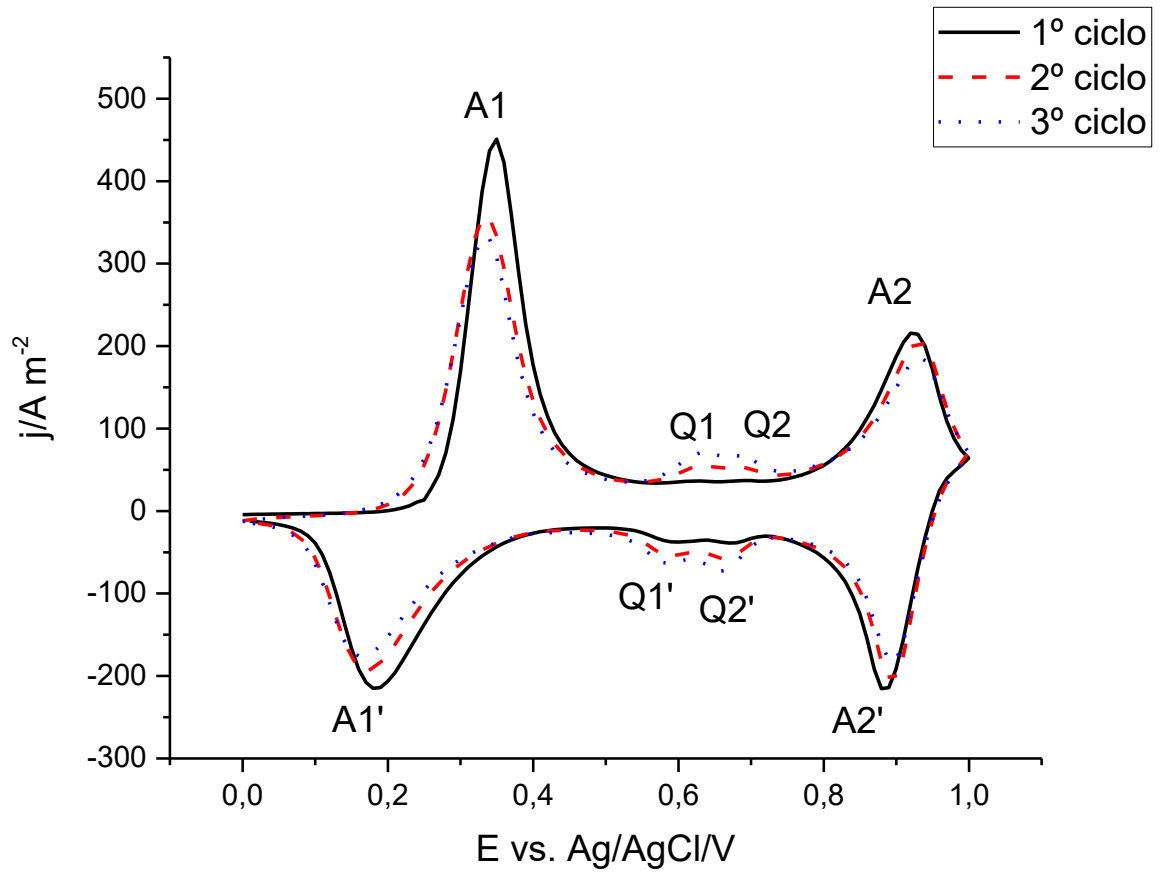
### 4.3 Caracterização Eletroquímica

#### 4.3.1 Voltametria Cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica foi empregada com o intuito de caracterizar os processos de oxidação/redução dos eletrodos de Polianilina e Polianilina/Lignina, bem como a estabilidade eletroquímica dos materiais em meio aquoso ácido.

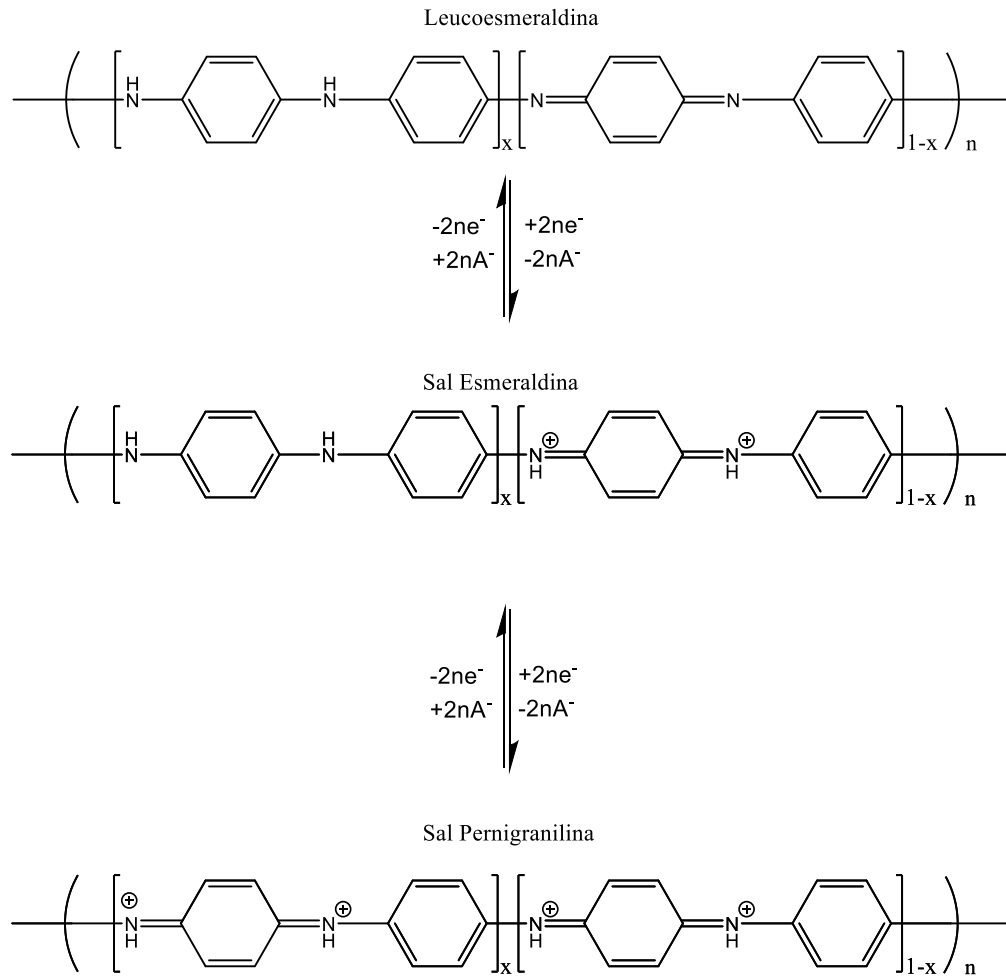
Na Figura 27 são apresentados três ciclos voltamétricos de um eletrodo de polianilina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Analisando-se o primeiro ciclo, os picos redox A1/A1' (entre 0,0 e 0,5 V) e A2/A2' (entre 0,75 e 1,0 V) estão associadas as transições leucoesmeraldina – esmeraldina (A1/A1') e esmeraldina – pernigranilina (A2/A2'). As reações envolvidas nos processos redox estão representadas na Figura 28.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de PANI em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $v=0,05 \text{ V s}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2026)

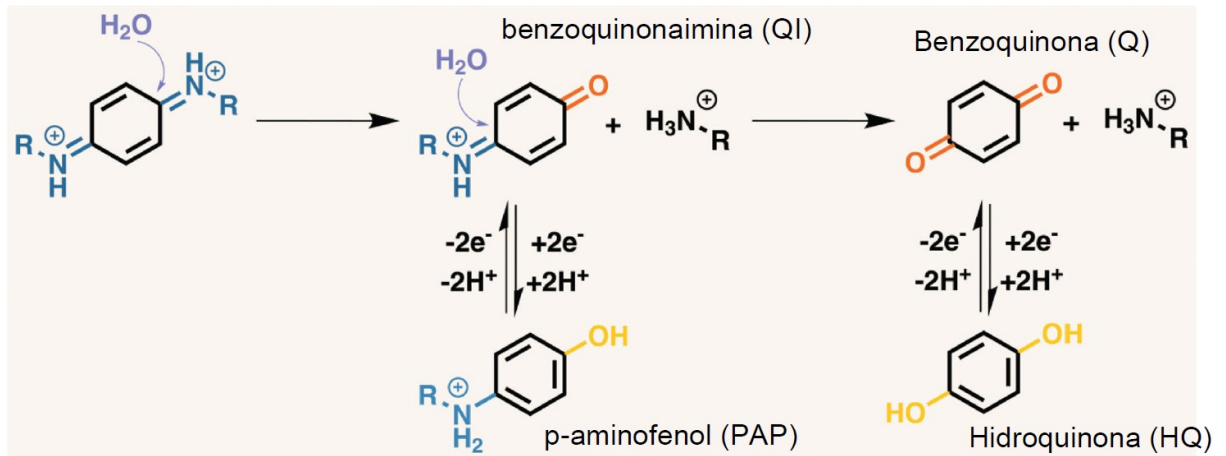
**Figura 28 – Reações envolvidas nos processos redox**



Fonte: Adaptado de Mav-Golez (2011)

A partir do 2º ciclo, na região entre 0,5 e 0,8 V observa-se a presença de dois pares redox, Q1/Q1' e Q2/Q2'. Segundo Stilwell e Park (1989) a degradação eletroquímica da PANI produz benzoquinona/hidroquinona (BQ/HQ) e p-aminofenol/benzoquinonaimina (PAP/QI) portanto, Q1/Q1' e Q2/Q2' podem ser atribuídos, respectivamente, aos pares BQ/HQ e PAP/QI na Figura 29. A degradação da PANI é causada pela hidrólise da estrutura imina da pernigranilina, gerada quando o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é maior que 0,8 V.

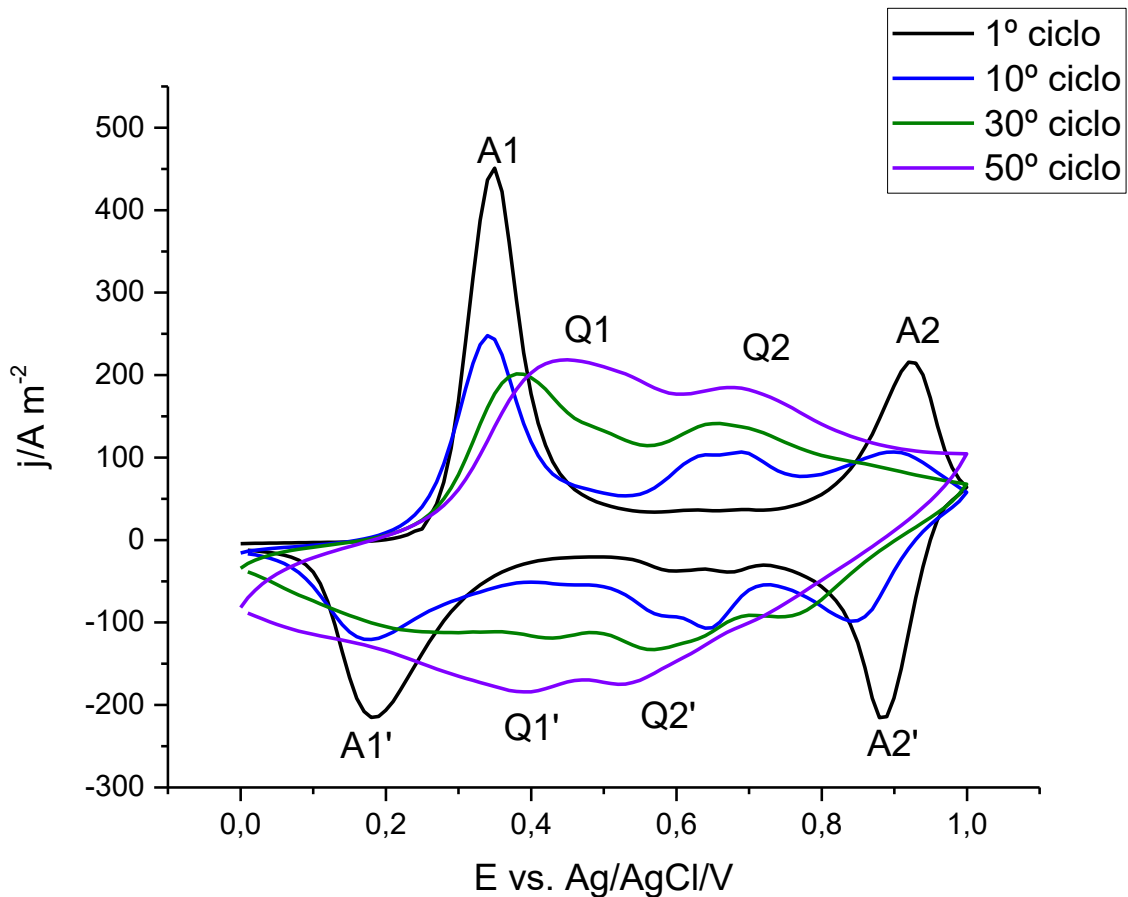
**Figura 29 – Esquema da reação de hidrólise da pernigranilina levando a formação de benzoquinona/hidroquinona (BQ/HQ) e p-aminofenol/benzoquinonaimina (PAP/QI).**



Fonte: Adaptado de Chang et.al. (CHANG, XUEYING *et al.*, 2024)

Este efeito fica evidente ao analisar os voltamogramas cíclicos da Figura 30. Após 50 ciclos, os picos redox A1/A1' e A2/A2' desapareceram completamente e as transições relacionadas aos pares redox Q1/Q1' e Q2/Q2' tornaram-se predominantes.

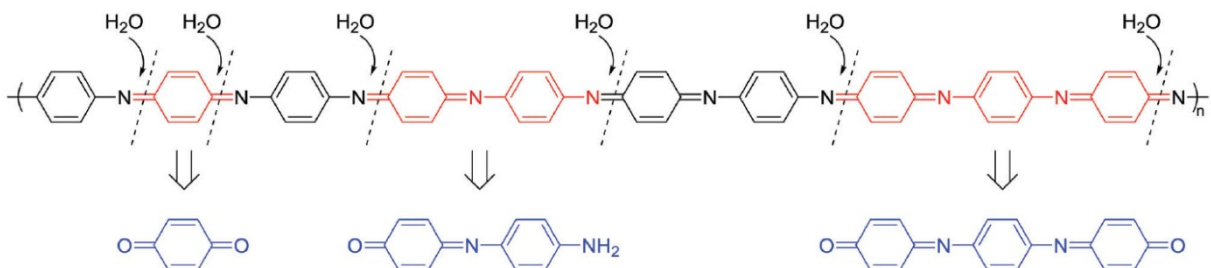
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos da PANI na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $v=0,05 \text{ V s}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2026)

Além da benzoquinona e benzoquinonaimina, oligômeros de anilina são produzidos durante o processo de degradação que envolve a hidrólise da PANI no estado de oxidação pernigranilina (ZHANG *et al.*, 2017). Estes oligômeros podem apresentar grupos carbonila ou amina na posição para do anel aromático, como ilustrado na Figura 31.

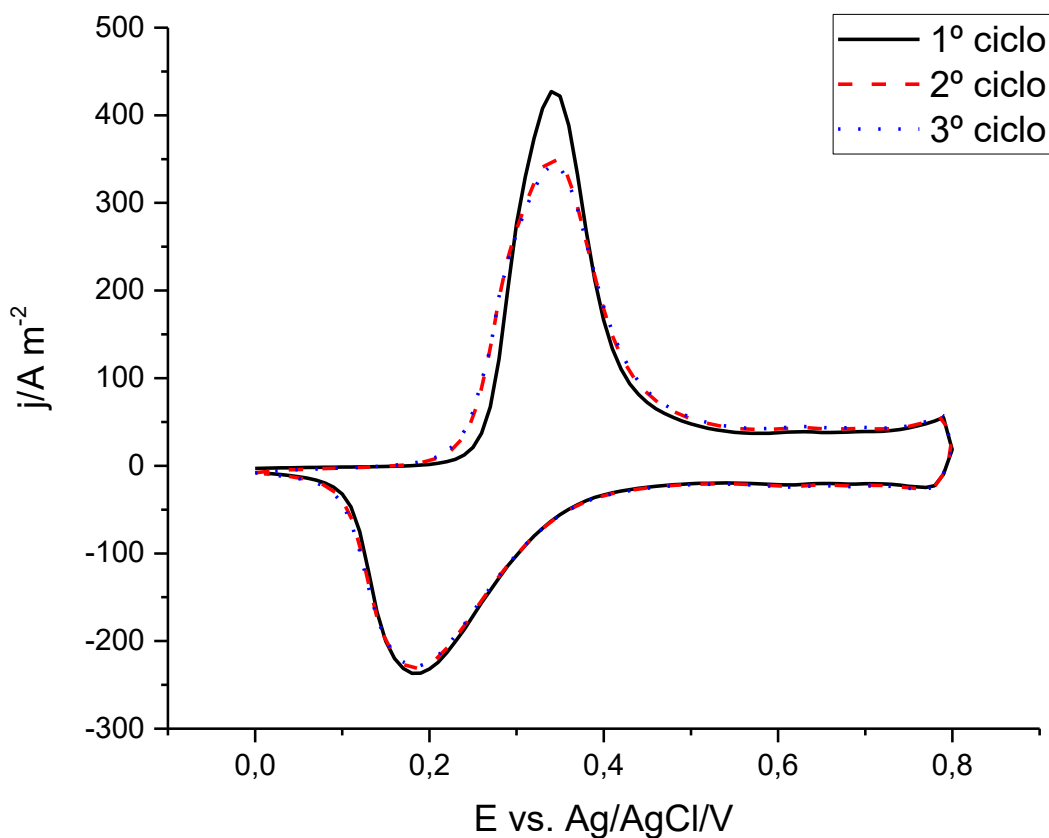
Figura 31 – Degradação da PANI durante o processo eletroquímico



Fonte: Zhang et al. (2017)

Evita-se, então, a degradação do filme de PANI polarizando-se o eletrodo de trabalho em potenciais abaixo de 0,8 V. Na Figura 32 estão representados os 3 primeiros voltamogramas cíclicos de um filme de polianilina polarizado na região de potenciais entre 0,0 e 0,8 V. Observa-se que os voltamogramas cíclicos são praticamente similares, sendo observado um pequeno alargamento do pico e uma diminuição da corrente associada ao processo anódico (oxidação). Este comportamento é comum em eletrodos poliméricos e é devido a entrada e saída dos contra íons.

Figura 32 – Voltamogramas cíclicos da PANI em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{dm}^{-3}$ .  $v=0,05$  V  $\text{s}^{-1}$

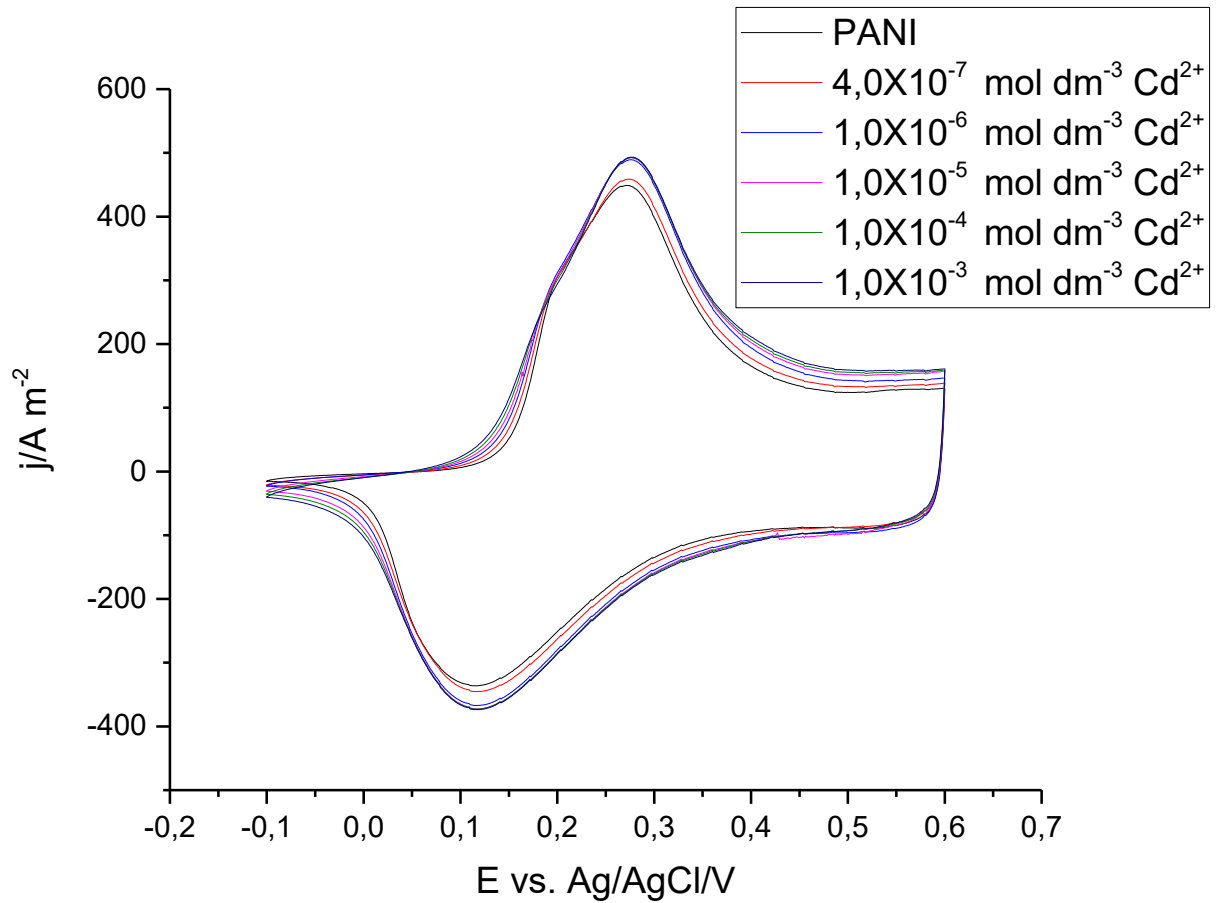


Fonte: Autoria própria (2026)

Visando a aplicação do eletrodo polimérico na detecção de íons em solução, medidas de voltametria cíclica adicionando ao eletrólito de suporte pequenas concentrações de íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  foram realizadas. Nas figuras:

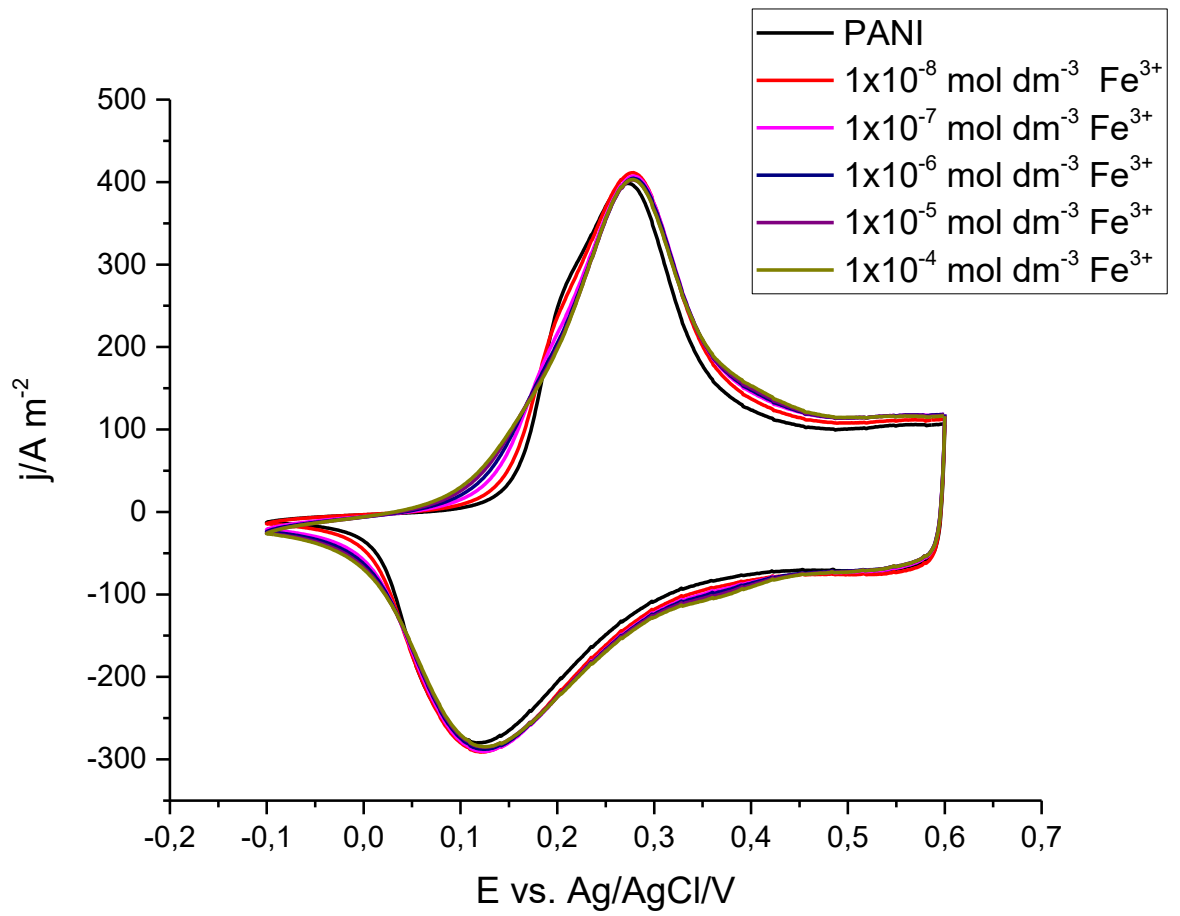
Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36 estão representados os voltamogramas cíclicos da Polianilina na presença destes íons.

**Figura 33 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  com diferentes concentrações dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$**



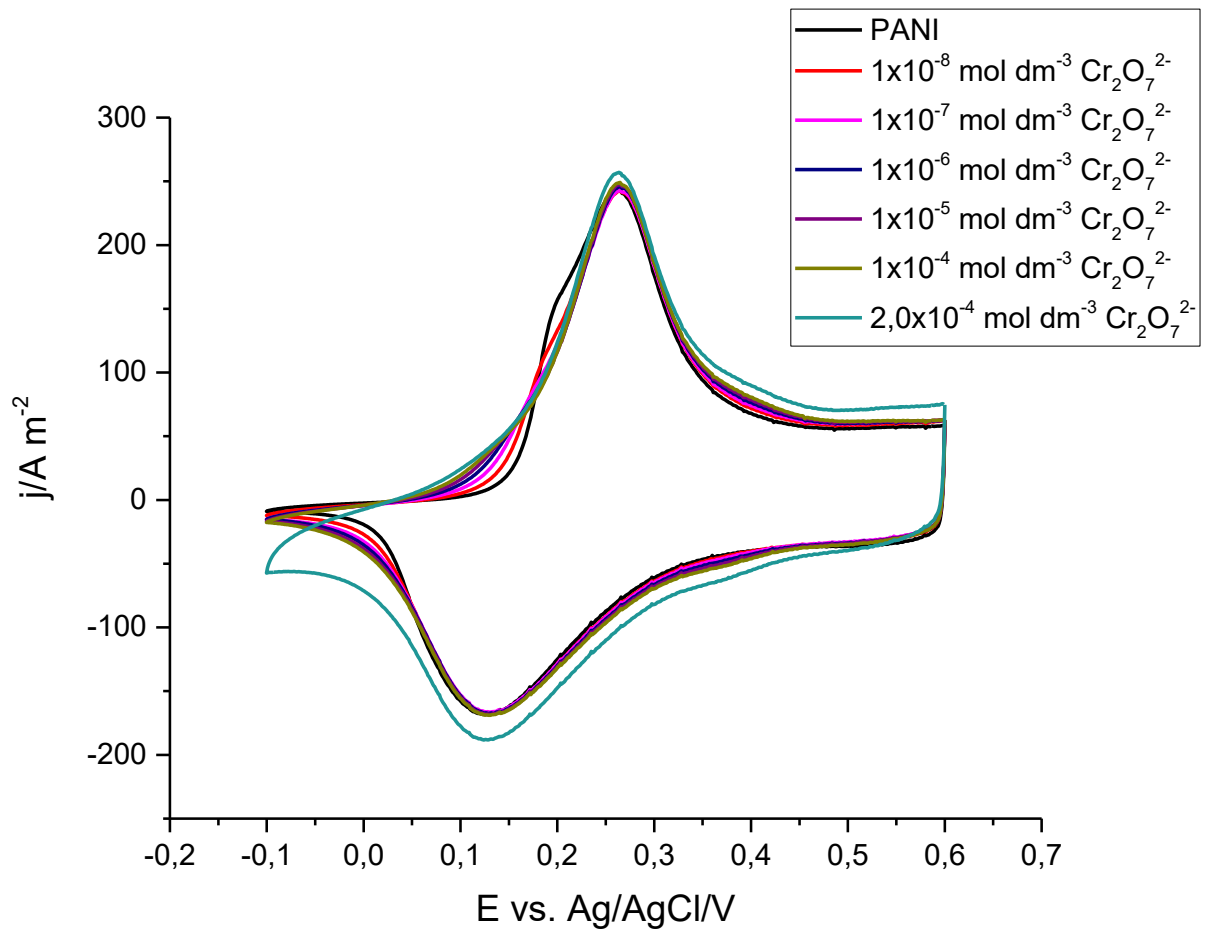
Fonte: Autoria própria (2026)

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  com diferentes concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$



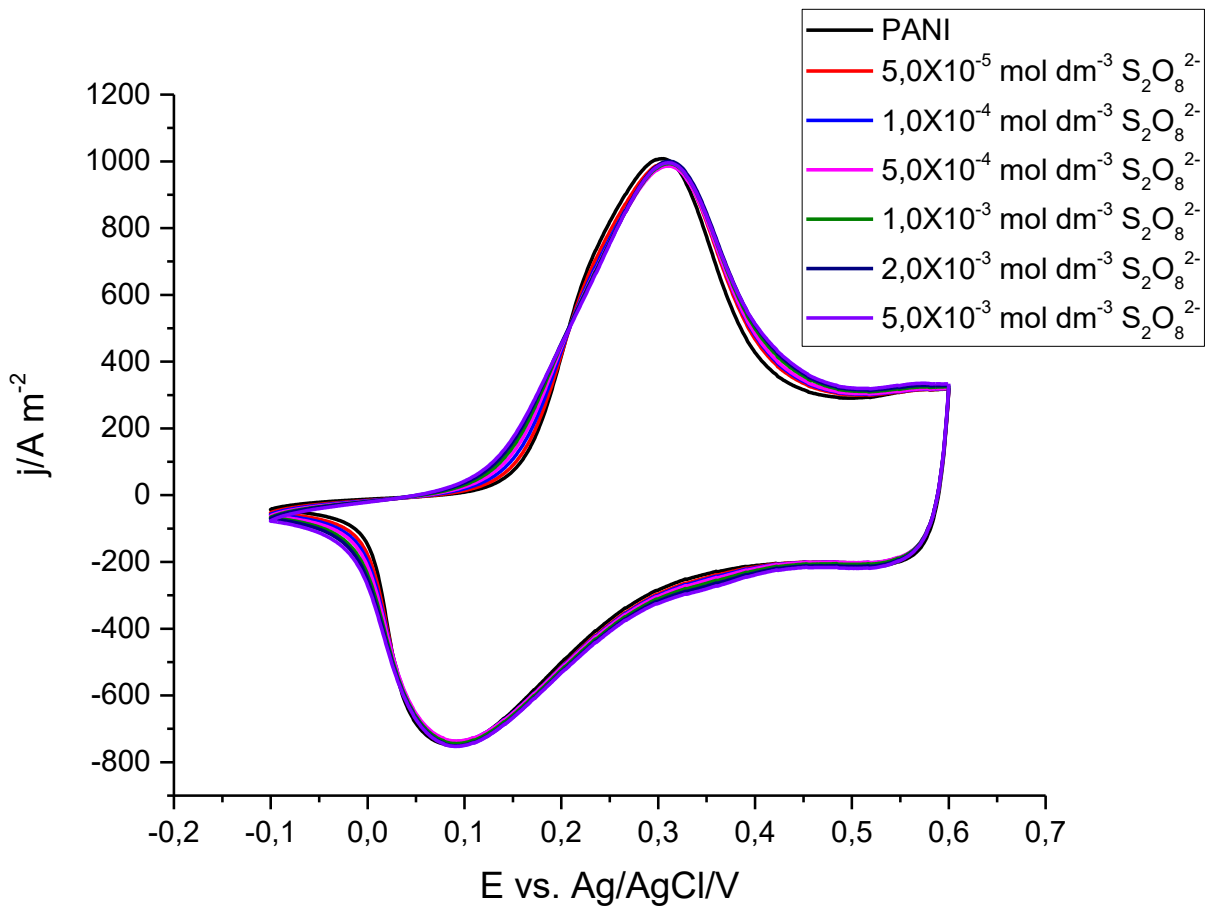
Fonte: Autoria própria (2026)

Figura 35 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  com diferentes concentrações dos íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2026)

**Figura 36 - Voltamogramas cíclicos de filmes de PANI na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol·dm<sup>-3</sup> com diferentes concentrações dos íons  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup>**



**Fonte: Autoria própria (2026)**

Em todos os voltamogramas cíclicos (Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36) nota-se que a adição dos íons não causou uma mudança nos potenciais de pico anódico e catódico relativos à transição leucoesmeraldina – esmeraldina ( $A1/A1'$ ). Entretanto foi observado um deslocamento de cerca de 70 mV no início do processo de oxidação ( $E_{\text{onset}}$ ) com o aumento da concentração dos íons em solução. Este deslocamento indica que a adição destes íons está diminuindo a energia necessária para o início do processo de oxidação, provavelmente devido a interação entre os íons em solução e a polianilina.

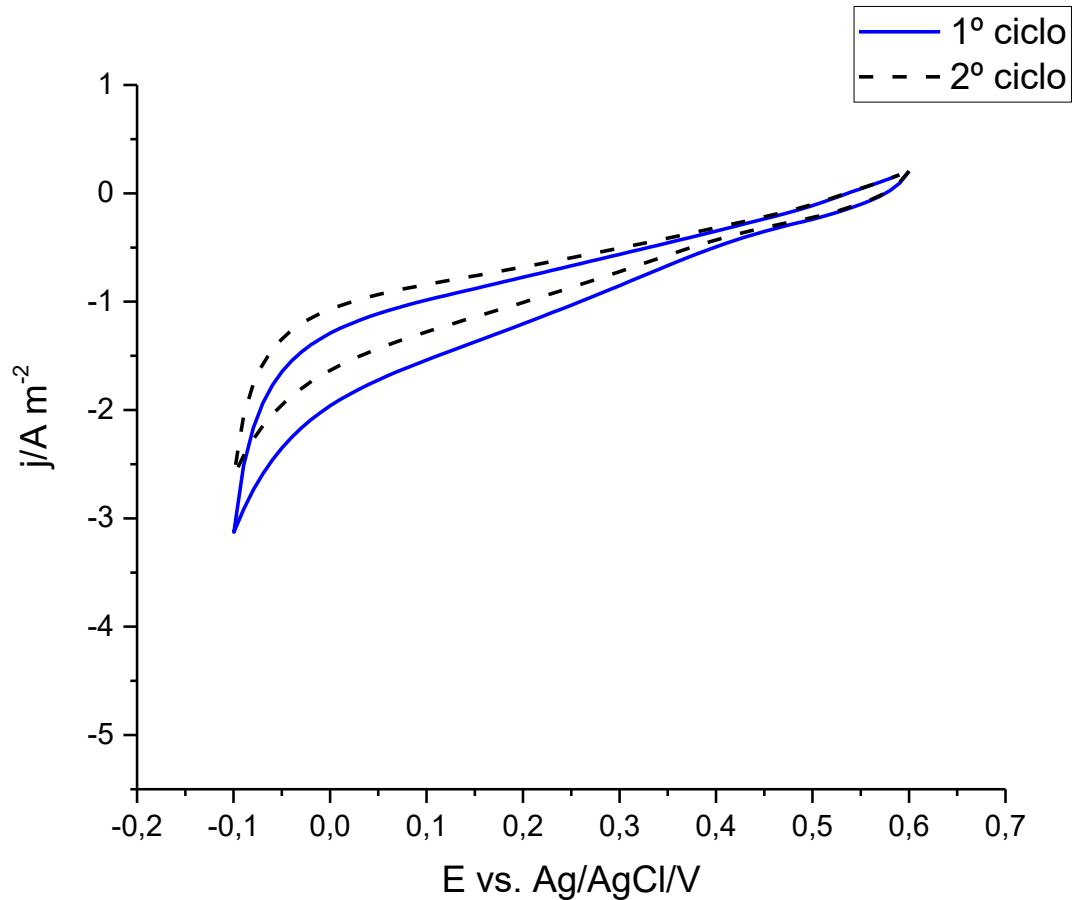
Na presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  na concentração de 2,0 mmol dm<sup>-3</sup> foi observado a presença de um par redox entre 0,45 e 0,60 V, atribuído a presença de benzoquinona/hidroquinona.

Apesar da adição dos íons levar a um deslocamento dos potenciais que assinalam o início do processo de oxidação, não foi possível estabelecer uma correlação entre o  $E_{\text{onset}}$  e a concentração/espécie iônica utilizada.

Conforme apresentado na Figura 6, a lignina, devido à sua estrutura poli aromática e à presença de diversos grupos funcionais, como grupos carboxílicos e fenólicos, capazes de se ligar a substâncias catiônicas, como os íons dos metais de transição, apresenta potencial para atuar como material ativo em sensores destinados à detecção de espécies iônicas. Visando unir as propriedades condutoras, inerentes à PANI, às potencialidades de interação dos íons metálicos com a estrutura da lignina, a mistura de PANI com lignina foi realizada visando à fabricação de um sensor.

Com o objetivo de conhecer a resposta eletroquímica de um filme de lignina, depositado na superfície de um eletrodo de platina, medidas de voltametria cíclica em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  foram realizadas. A resposta obtida, representada nos voltamogramas cíclicos da Figura 37, indica que o filme de lignina apresenta um caráter isolante e, apesar desta macromolécula apresentar grupamentos fenólicos, não foram observados processos de oxidação/redução.

Figura 37 – Voltamogramas cíclicos da LIG na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$   $v=0,05\text{mV s}^{-1}$ .

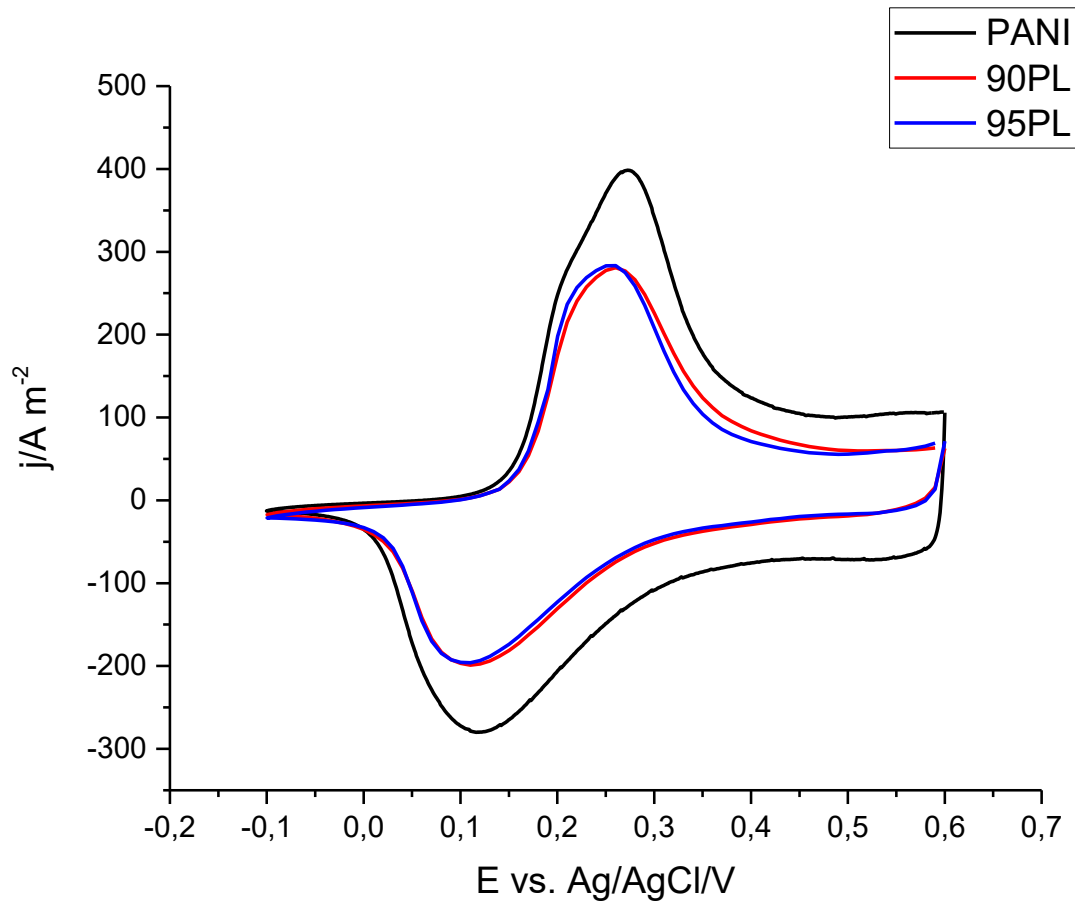


Fonte: Autoria própria (2026)

Visando contornar o problema da baixa condutividade elétrica da lignina, compósitos de PANI/Lignina foram depositados na superfície do eletrodo de platina e utilizados na detecção de cátions metálicos em solução.

Na Figura 38 estão representados os voltamogramas cíclicos dos filmes de PANI, PANI:LIG 95:5 (95PL) e PANI:LIG 90:10 (90PL). Observa-se que a adição de lignina levou a um pequeno deslocamento no potencial de pico anódico (A1) da PANI e a uma diminuição da corrente na região capacitiva (entre 0,45 e 0,6 V); porém, os resultados obtidos sugerem que a adição de lignina nesta faixa de concentração não influencia o processo redox da PANI.

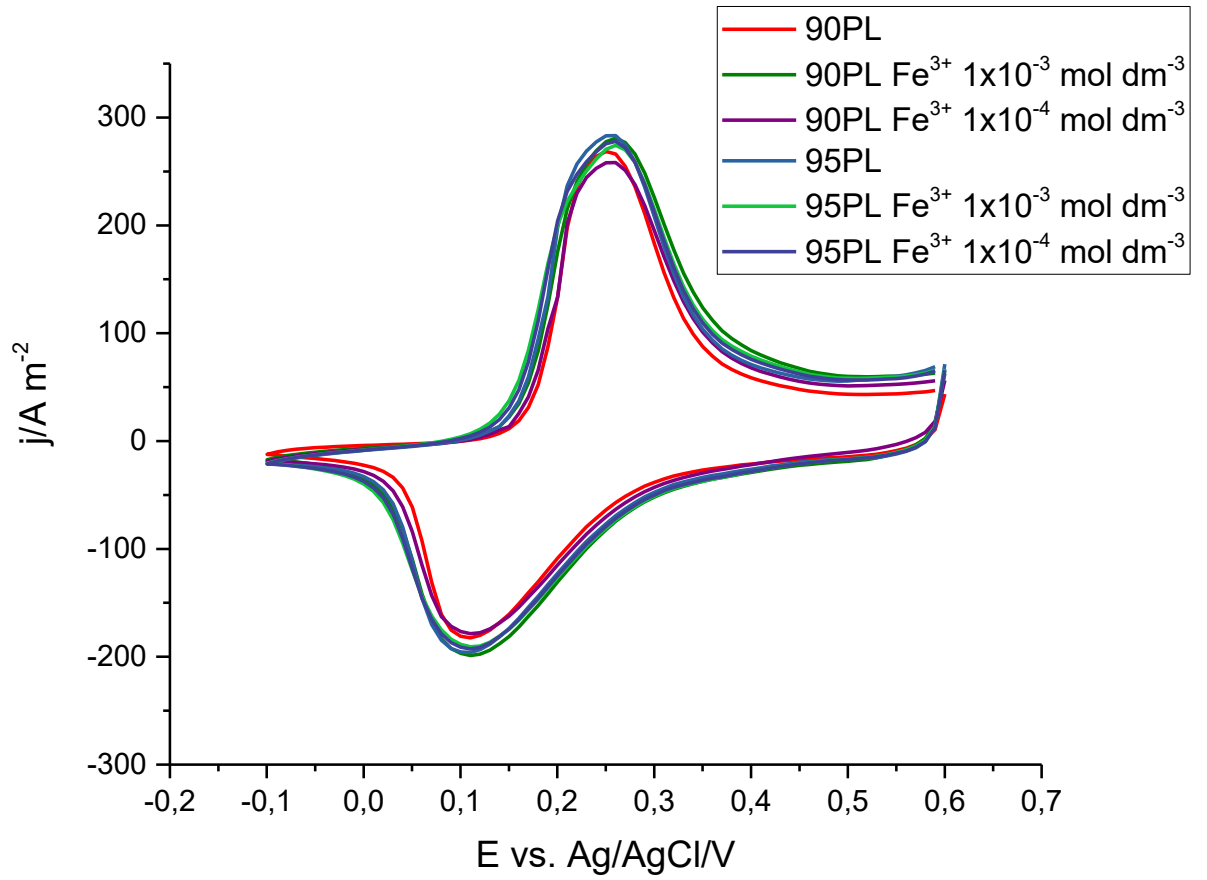
Figura 38 – Voltamogramas cíclicos da PANI, 95PL e 90PL na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$   
 $v=0,05\text{mV s}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2026)

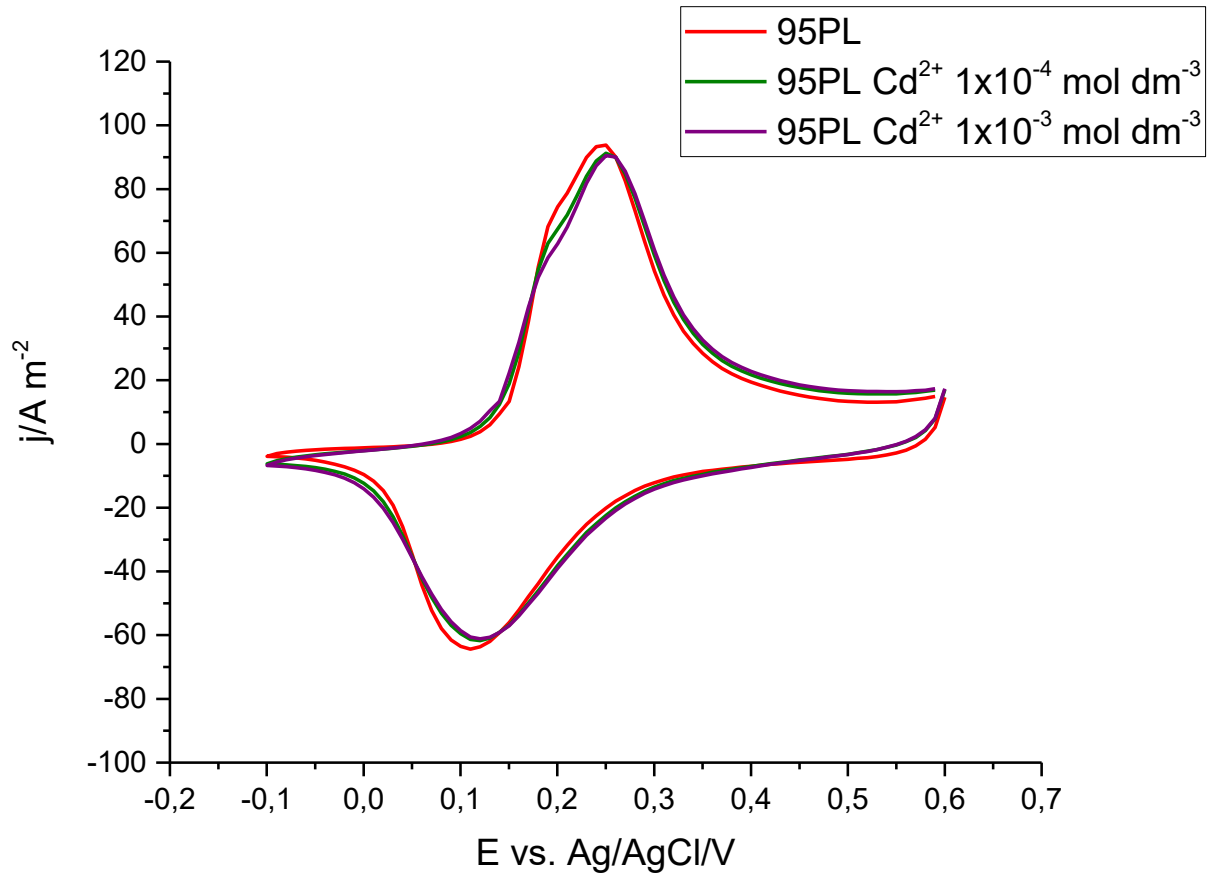
Assim como ocorreu com a PANI, a adição de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  à solução do eletrólito de suporte não resultou em alterações relevantes no perfil dos voltamogramas cíclicos dos compósitos (Figura 39, Figura 40, Figura 41).

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de PANI/Lignina em uma solução contendo íons  $\text{Fe}^{3+}$



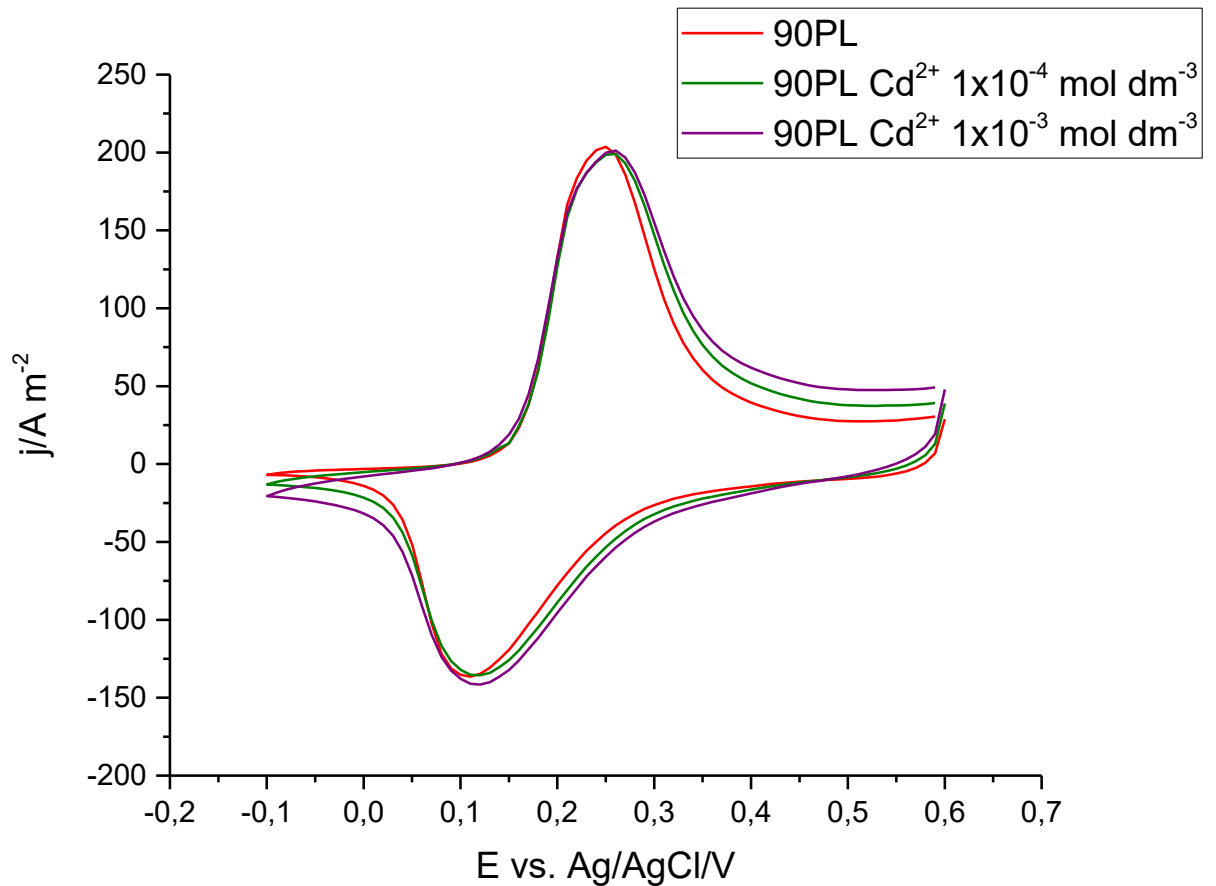
Fonte: Autoria própria (2026)

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de PANI/Lignina 95PL em uma solução contendo íons  $\text{Cd}^{2+}$



Fonte: Autoria própria (2026)

**Figura 41 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de PANI/Lignina 90PL em uma solução contendo íons  $\text{Cd}^{2+}$**



**Fonte: Autoria própria (2026)**

Esta falta de especificidade impossibilita a utilização da técnica de voltametria cíclica como uma técnica de análise para a quantificação destes íons em solução.

Visando contornar este problema, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Como mencionado no item 3.2.7, uma das formas de se interpretar a variação da impedância em função da frequência é através da representação de um circuito elétrico equivalente, composto por resistências e capacitâncias, devido à semelhança da cela eletroquímica com um circuito elétrico. Cada sistema eletroquímico deve ser

modelado com o circuito apropriado e cada gráfico de Nyquist é característico de um sistema, o que possibilita a detecção e quantificação de espécies iônicas em solução.

A Figura 42(a) ilustra o diagrama de Nyquist característico fornecido por um circuito equivalente de Randles modificado pela introdução da impedância de Warburg (Figura 19 e Figura 20). A curva da Figura 42(b) é uma medida de EIS obtida em nosso laboratório, tendo como eletrodo de trabalho um filme de polianilina depositado sobre platina, imerso numa solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , mostrando um comportamento  $Z''$  vs  $Z'$  bem diferente. Portanto, o circuito de Randles está longe de ajustar a curva Figura 42(b). Pelo menos são duas as diferenças significativas: (i) a ausência do semicírculo da região de alta frequência; e (ii) a inclinação característica do elemento de Warburg é de  $45^\circ$ , enquanto em nossa medida, na região de baixa frequência registramos uma inclinação de aproximadamente  $80^\circ$ . Há fortes indícios de que o transporte, durante nossas medidas de impedânciometria se dá por efeito faradaico controlado por difusão iônica. Nesse caso, o elemento adicional de Warburg é bem justificável. Por outro lado, fica evidente pelo resultado da curva da Figura 42(b) que o circuito equivalente de Randles/Warburg está longe de explicá-lo. Uma diferença relevante ocorre entre medidas realizadas por um eletrodo plano e um eletrodo recoberto por um polímero poroso, como é o caso do eletrodo Pt/PANI. Num eletrodo plano, qualquer modelo obrigatoriamente tem de levar em conta a formação de dupla camada; no caso de um eletrodo poroso o quadro eletrostático que envolve a interação entre os íons e o eletrodo polarizado se torna bem mais complexo, uma vez que a solução iônica se difunde pelo volume da região porosa. Nesse cenário, é pouco plausível que modelos clássicos que levam em conta a formação de dupla camada possam explicar o comportamento mostrado na Figura 42(b). A discussão sobre o papel de eletrodos porosos em medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar a cinética de reações remonta aos anos 1960 (DE LEVIE, 1963), que se dá por um tratamento quantitativo que modela um eletrodo poroso por poros cilíndricos, no qual um circuito de linha de transmissão é assumido como circuito equivalente. Nesse circuito, os resistores em série representam a resistência do eletrólito dentro do poro, e os capacitores a dupla camada elétrica na parede do poro.

No capítulo 3.2.8 discorreremos sobre modelos existentes na literatura aplicados a medidas de impedância em função da frequência (EIS), em particular, os desenvolvidos para eletrodos porosos. Uma solução para a impedância oriunda de transporte difusional relacionada a eletrodos porosos finos, derivada do modelo de

Levie, é dado pela expressão (FRANCESCHETTI; MACDONALD, 1982; KALAJI; PETER, 1991; RUBINSTEIN; RISHPON; GOTTESFELD, 1986):

$$Z(\omega) = \frac{Z_o}{\sqrt{j\omega l^2 D}} \operatorname{cotgh}(\sqrt{j\omega l^2 D}),$$

Onde  $\omega$  é a frequência angular da tensão alternada,  $l$  é a espessura do filme,  $D$  é o coeficiente de difusão, relativa à de íons no caso de uma solução eletrolítica. A amplitude  $Z_o$  é dada por:

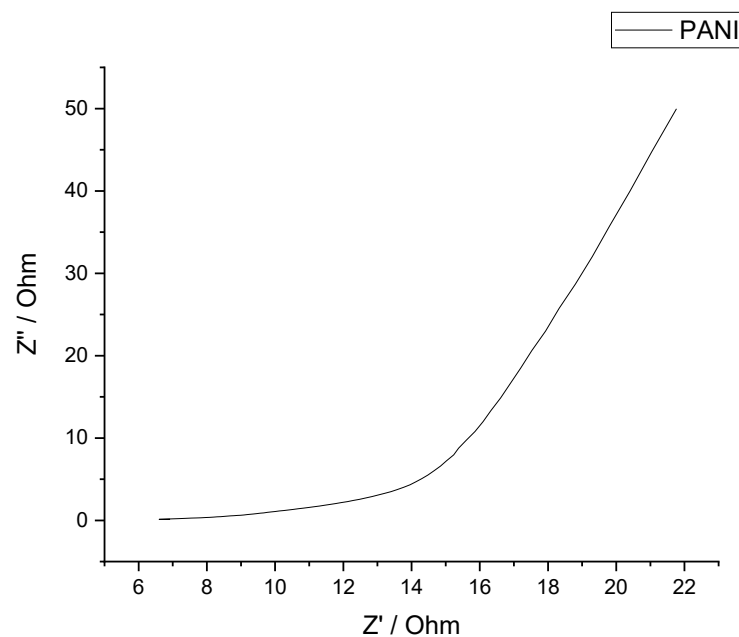
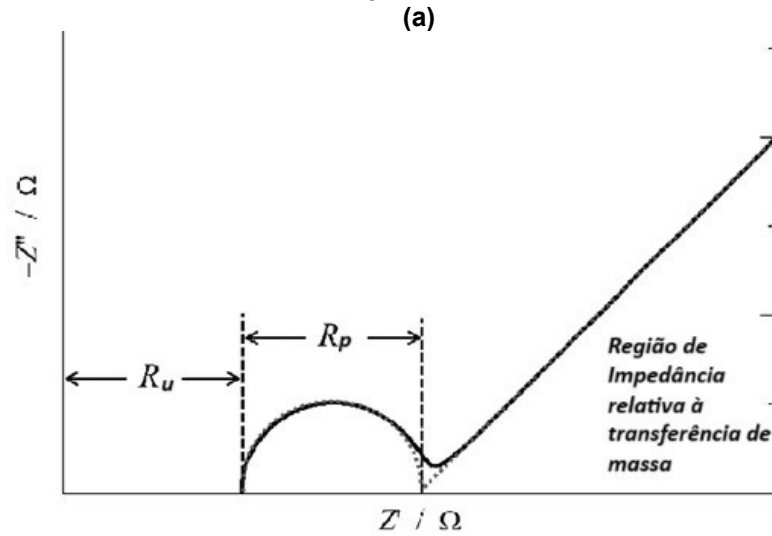
$$Z_o = \frac{l^2/D}{C_p}.$$

Onde  $C_p$  é a pseudocapacitância diferencial total, obtida pela medida na região de baixas frequências ( $\omega \ll D/l^2$ ). Porém, sendo o eletrodo poroso modelado por inúmeros poros cilíndricos, paralelos entre si, a impedância total do eletrodo pode ser dada por:

$$Z(\omega) = R_{SOL} + \frac{Z_p(\omega)}{n}$$

Onde  $Z_p$  é a impedância de cada cilindro poroso, cujo valor depende da penetração do eletrólito iônico, tornando-se um parâmetro difícil de análise quantitativa.

Figura 42 -(a) Diagrama de Nyquist dado pelo circuito de Randles + elemento de Warburg; (b) resposta  $Z''$  x  $Z'$  obtida na cela eletroquímica com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  e eletrodo de polianilina.



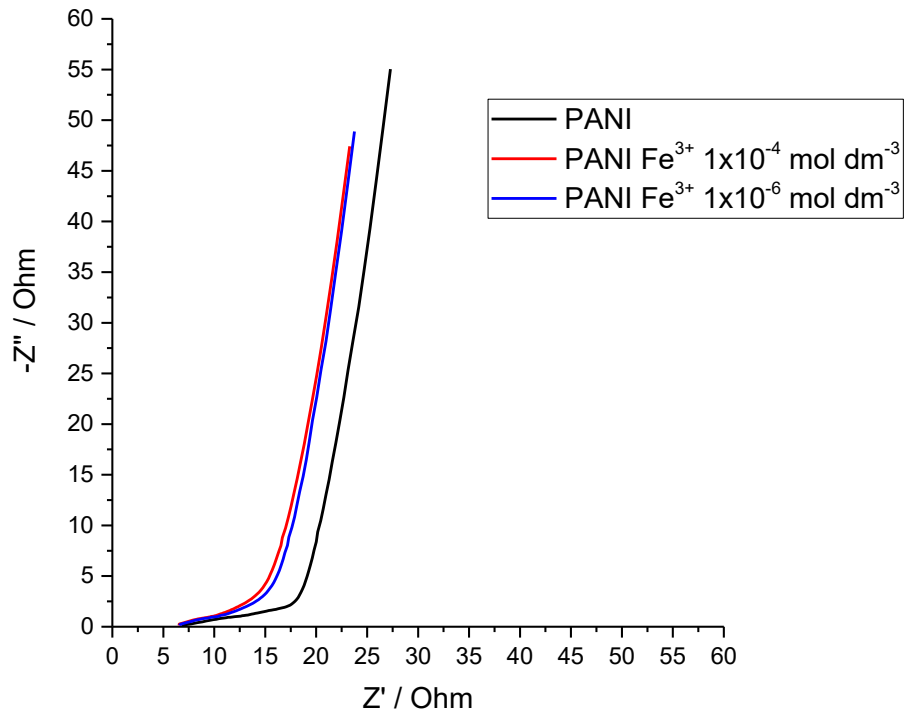
Fonte: Autoria própria (2026)

Antes de apresentar os ajustes, apresentamos algumas medidas de EIS realizadas em uma cela eletroquímica com eletrodo composto de polianilina (PANI), ou de um compósito polianilina-lignina (PANI-Lig) de razão de massa 95:5, depositadas sobre eletrodo de platina e imersas numa solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . A Figura 43 exibe diagramas de Nyquist de três medidas realizadas com Pt/PANI: a primeira realizada somente com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e as segunda e terceira com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mais sulfato de ferro(III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) com concentrações

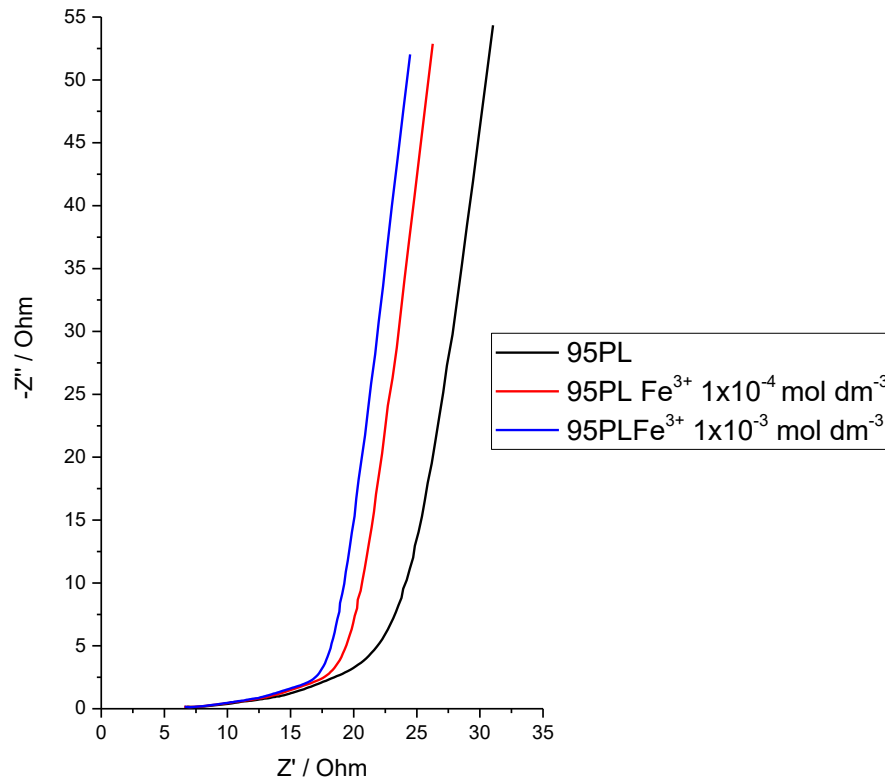
$10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  e  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , respectivamente. Os diagramas de Nyquist obtidos nas medidas realizadas com eletrodo Pt/PANI e Pt/95PL, são mostradas na Figura 43. As primeiras medidas, mostradas na Figura 43(a), foram realizadas na cela eletroquímica contendo (i) a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , (ii) a mesma solução com uma concentração de  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  de sulfato de ferro(III), e a (iii) a mesma solução com uma concentração de  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de sulfato de ferro(III). A Figura 43(b) repete o procedimento fazendo-se uso do eletrodo Pt/95PL. Em todas as medidas a varredura de frequência ficou entre 1 Hz e 10 kHz. Todas as curvas apresentaram um diagrama de Nyquist típico de respostas oriundas de eletrodos porosos; uma reta pouco inclinada na região de alta frequência seguida de outra reta bem mais íngreme, na região de baixas frequências. A região de transição é relativamente suave, mas um ponto de inflexão é obtido pelo cruzamento das extrapolações de ambas as retas.

Das curvas da Figura 43 extraímos o valor da impedância  $Z'_o$  obtido na frequência mais alta (10 kHz), o valor de  $Z'_{inf}$  e a frequência  $f_{inf}$  no ponto de inflexão, e o máximo valor medido  $Z'_{max}$ , que são exibidos na Tabela 4. Os idênticos valores de  $Z'_o$  indicam que se trata da resistência da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), que é a mesma para todas as medidas, e mesmo quando acrescido o sulfato de ferro(III), sua pequena concentração não afeta a condutividade da solução. A variação dos valores da impedância do ponto de inflexão ( $Z'_{inf}$ ) e do máximo valor medido ( $Z'_{max}$ ) também foi pequena; o mesmo ocorrendo com a frequência  $f_{inf}$ .

Figura 43 – Diagramas Nyquist para eletrodo Pt/PANI e Pt/95PL  
a)



b)



Fonte: Autoria própria (2026)

**Tabela 4 – Valores experimentais obtidos da PANI e do compósito 95PL na ausência de íons Fe<sup>3+</sup> e na presença de íons Fe<sup>3+</sup>**

	$Z'_o$ ( $\Omega$ )	$Z'_{inf}$ ( $\Omega$ )	$f_{inf}$ (Hz)	$Z'_{max}$ ( $\Omega$ )
PANI	6,5	18	10	25
PANI ( $10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> Fe <sup>3+</sup> )	6,5	15	10	22
PANI ( $10^{-3}$ mol dm <sup>-3</sup> Fe <sup>3+</sup> )	6,5	15	8	23
95PL	6,5	23	8	32
95PL ( $10^{-4}$ mol dm <sup>-3</sup> Fe <sup>3+</sup> )	6,5	18		25
95PL ( $10^{-3}$ mol dm <sup>-3</sup> Fe <sup>3+</sup> )	6,5	17		22

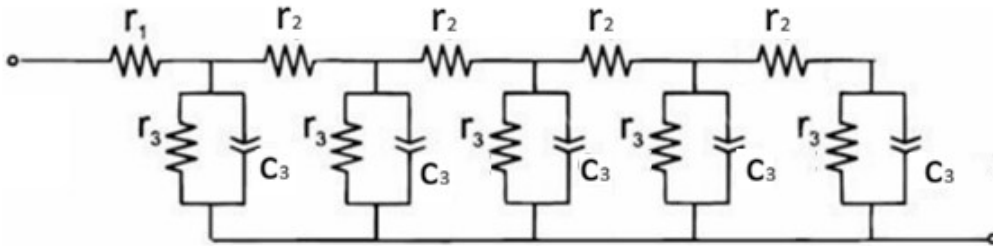
Fonte: Autoria própria (2026)

Iniciamos os ajustes das curvas com o auxílio do software PSTRACE e do Python, o qual nos permitiu construir um circuito equivalente de linha de transmissão finita, de cinco elementos paralelos, como mostra a Figura 44. Trata-se de um trabalho laborioso, e quanto mais elementos são colocados no circuito, mais eficaz torna-se o ajuste proporcionado pelo modelo. O circuito construído, com cinco elementos, é o primeiro passo de um trabalho que deve ter continuidade para ser mais bem elaborado. Portanto, a análise a seguir tem um caráter preliminar.

O primeiro código relativo ao circuito equivalente foi o seguinte: r1-p(r3,c3)-r2-p(r3,c3)- r2-p(r3, c3)- r2-p(r3, c3)- r2-p(r3, c3). Nele, r1 representa a resistência da solução somada à do eletrodo; r2 a resistência entre poros, r3 a resistência no interior dos poros, e c3 capacitância de cada poro. A Figura 45 mostra o ajuste realizado com a medida realizada com eletrodo Pt/PANI e com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem adição de sulfato de ferro(III). Os valores dos elementos para esse ajuste são: r1 = 10<sup>-3</sup>  $\Omega$ , r2 = 1  $\Omega$ , r3 = 1  $\Omega$ , e c3 = 10<sup>-3</sup> F. Apesar do bom ajuste mostrado na região de baixas frequências, observa-se a formação de dois pequenos semicírculos na região de alta frequência, mostrando que o modelo com somente cinco elementos não é suficiente para simular uma linha de transmissão. Os passos seguintes serão o de aumentar significativamente os números de elementos, o que promete ser um trabalho mais demorado e, em paralelo elaborar um programa para utilizar a equação analítica da

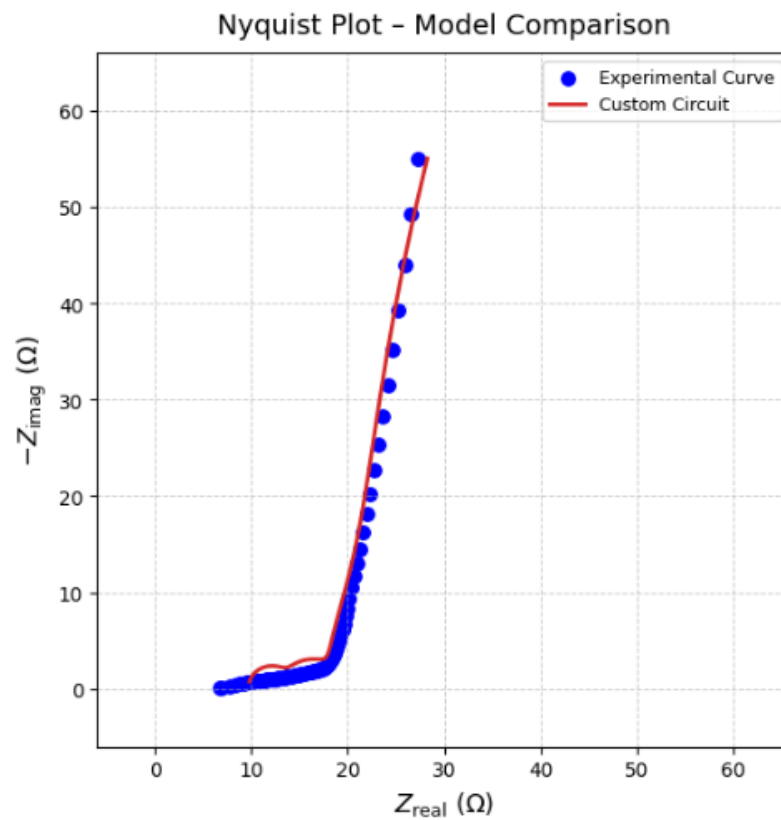
cotangente hiperbólica para a impedância complexa, mostrada no início do capítulo, para também ajustar as curvas experimentais, e assim obter valores do coeficiente de difusão  $D$  para os íons no eletrodo poroso e do valor da pseudocapacitância diferencial total  $C_p$ .

Figura 44 - Circuito equivalente: linha finita de transmissão, de código: r1-p(r3,c3)- r2-p(r3,c3)- r2-p(r3, c3)- r2-p(r3, c3)- r2-p(r3, c3)



Fonte: Bisquert et al. (2000)

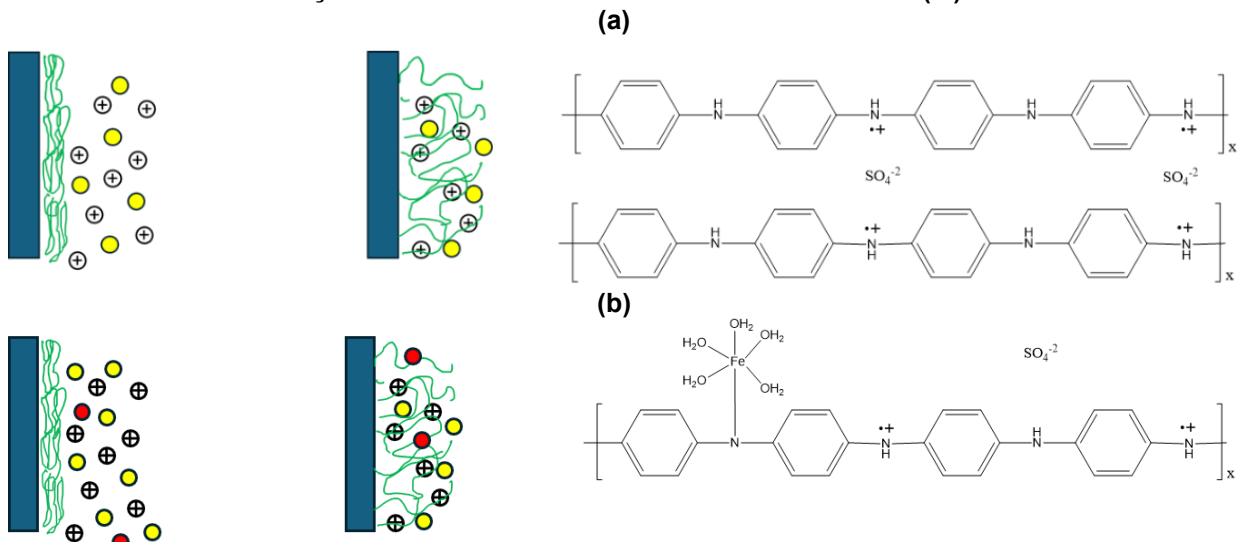
Figura 45 - Ajuste da curva  $Z''$  vs  $Z'$  da medida realizada com eletrodo Pt/PANI e com a solução de  $H_2SO_4$  sem adição de sulfato de ferro(III) ( $r_1 = 10^{-3} \Omega$ ,  $r_2 = 1 \Omega$ ,  $r_3 = 1 \Omega$ , e  $c_3 = 10^{-3} F$ )



Fonte: Autoria própria (2026)

O que se pode concluir até o momento é que a adição de pequenas quantidades de lignina à polianilina abriu a possibilidade de construir um eletrodo que seja um sensor do íon ferro, como mostra a comparação das curvas exibidas na Figura 43. É nítida a diferenciação entre as curvas  $Z''$  vs  $Z'$  obtidas com as soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  adicionada a sulfato de ferro (III) nas concentrações de  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  e  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , quando o eletrodo de trabalho é coberto por um filme de 95PL. O mesmo não ocorre quando se usa eletrodo coberto somente com PANI. Isto provavelmente ocorre devido as interações entre o eletrodo polimérico e as espécies iônicas presentes na solução. No caso do eletrodo constituído somente por PANI, em meio ácido observa-se a protonação preferencial dos átomos de nitrogênios do tipo imina (Figura 46a). Ao adicionar sulfato de ferro(III) na solução ácida, existe uma pequena probabilidade do íon  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  se ligar aos nitrogênios do tipo amina da PANI, pois em soluções cujo  $\text{pH} < 4$ , o íon hexaaquaferro(III) é estável e dificilmente ocorreria a troca de ligantes (Figura 46b).

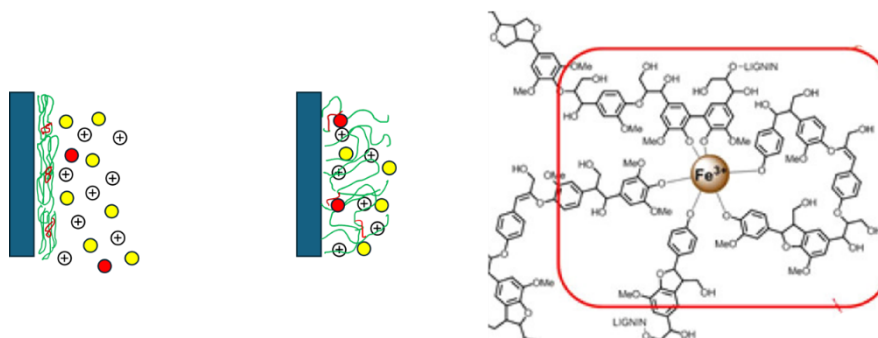
**Figura 46 – Possível arquitetura do eletrodo de PANI (a) na solução de ácido sulfúrico e (b) na solução de ácido sulfúrico contendo sulfato de ferro(III).**



Fonte: Autoria própria (2026)

Já nos eletrodos constituídos pelo compósito PANI:Lignina, observa-se que a adição do sal de ferro(III) promoveu uma mudança das curvas de impedância (Figura 47). Este fato pode estar ligado a maior probabilidade de um complexo estável entre o cátion metálico e o polifenol.

**Figura 47 - Possível arquitetura do eletrodo de PANI:Lignina na solução de ácido sulfúrico contendo sulfato de ferro(III).**



Fonte: A autoria própria (2026)

Esta interação, bem como as mudanças registradas nas curvas de impedância são um indicativo que o composto poderia ser empregado como um sensor para íons ferro(III).

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, verifica-se que a incorporação de pequenas quantidades de lignina à polianilina proporcionou melhorias significativas nas propriedades do material, especialmente no que diz respeito à sua capacidade de atuar como sensor para íons ferro(III). As análises de impedância evidenciaram respostas distintas para os eletrodos modificados com o composto PANI:Lignina, sugerindo uma interação mais favorável entre o polifenol e o cátion metálico, quando comparados aos eletrodos compostos apenas por polianilina.

Essa diferenciação de comportamento, observada nas curvas  $Z''$  vs  $Z'$  e nas mudanças estruturais representadas nas figuras do estudo, reforça o papel da lignina como agente potencializador da sensibilidade do material. Além disso, os resultados indicam que a presença de lignina facilita a formação de complexos estáveis com íons metálicos, ampliando as possibilidades de aplicação do composto em sistemas de detecção eletroquímica.

Portanto, conclui-se que o desenvolvimento de eletrodos à base de PANI:Lignina representa uma alternativa promissora para a detecção seletiva de íons ferro(III), com potencial de aplicação em áreas ambientais e industriais. Estudos futuros poderão aprofundar a compreensão dos mecanismos de interação e otimizar

as condições de operação, contribuindo para o avanço de sensores eletroquímicos mais eficientes e sustentáveis.

## REFERÊNCIAS

AL-HAIDARY, Q. N. *et al.* Development of polyaniline for sensor applications: A review. 9 abr. 2021, [S.I.]: IOP Publishing Ltd, 9 abr. 2021.

BACON, Jeff; ADAMS, Ralph Norman. Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*, v. 90, n. 24, p. 6596–6599, 1 nov. 1968. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01026a005>>.

BAJWA, D. S. *et al.* A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. *Industrial Crops and Products*, v. 139, n. February, p. 111526, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>>.

BARD, Allen J.; FAULKNER, L.; WHITE, Henry S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 3. ed. [S.I.]: JohnWiley & Sons Ltd, 2022.

BARD, ALLEN J.; FAULKNER, Larry R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc, 1980.

BARSOUKOV, Evgenij.; MACDONALD, J. Ross. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2. ed. [S.I.]: Wiley-Interscience, a John Wiley & Sons, Inc., publication, 2005.

BEDNARCZYK, Katarzyna *et al.* Effect of polyaniline content and protonating dopants on electroconductive composites. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, 1 dez. 2021.

BISQUERT, Juan *et al.* Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> Nanoporous in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 10, p. 2287–2298, 1 mar. 2000. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp993148h>>.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. [S.I.]: Oxford University Press, 1993.

CHANG, Raymond; GOLDSBY, Kenneth A. *Química*. 11. ed. São Paulo: Mc Graw Hill, 2013.

CHANG, Raymond; OVERBY, Jason. *Chemistry*. 14. ed. New York: McGraw-Hill, 2022.

CHANG, Xueying *et al.* Understanding the Degradation Mechanisms of Conducting Polymer Supercapacitors. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 45, n. 1, 4 jan. 2024. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.202300237>>.

CLAYDEN, Jonathan; GREEVES, Nick; WARREN, Stuart. *Organic Chemistry*. 2. ed. [S.I.]: Oxford, 2012.

DE ALBUQUERQUE, J. E. *et al.* Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synthetic Metals*, v. 146, n. 1, p. 1–10, 2004.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions. I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, v. 8, n. 10, p. 751–780, 1963.

DE SURVILLE, R. *et al.* Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochimica Acta*, v. 13, n. 6, p. 1451–1458, 1968.

DEFFO, Gullit. A Step-by-Step Guide for Developing and Improving an Electrochemical (Bio)sensor: A Tutorial Introduction for Beginners. *Journal of Chemical Education*, v. 103, n. 2, p. 789–802, 10 fev. 2026. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.5c01151>>.

DESHMUKH, Megha A. *et al.* Composites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanomaterials for Heavy Metal Ion Sensing (Review). *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. [S.l.]: Taylor and Francis Ltd. , 4 jul. 2018

DIANAT, Neda *et al.* Polyaniline-Lignin Interpenetrating Network for Supercapacitive Energy Storage. *Nano Letters*, v. 21, n. 22, p. 9485–9493, 2021.

ELGRISHI, Noémie *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 2, p. 197–206, 13 fev. 2018.

FRANÇA, Wagner J.S. *et al.* Sustainable polyaniline/lignin blends for application in supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 35, n. 15, 1 maio 2024.

FRANCESCHETTI, Donald R.; MACDONALD, J. Ross. Small-Signal A-C Response Theory for Electrochromic Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 129, n. 8, p. 1754–1756, 1 ago. 1982. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2124270>>.

FRICKE, Hugo. XXXIII. *The theory of electrolytic polarization. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 14, n. 90, p. 310–318, 3 ago. 1932. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786443209462064>>.

FU, Fangbao *et al.* Lamellar hierarchical lignin-derived porous carbon activating the capacitive property of polyaniline for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 617, p. 694–703, 1 jul. 2022.

GENIÈS, E. M.; LAPKOWSKI, M.; PENNEAU, J. F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 249, n. 1–2, p. 97–107, 1988.

GENIES, E.M.; LAPKOWSKI, M. Spectroelectrochemical study of polyaniline versus potential in the equilibrium state. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 220, n. 1, p. 67–82, mar. 1987. Acesso em: 24 nov. 2025.

GILCHRIST, Lachlan. The Electrolysis of Acid Solutions of Aniline. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 8, n. 8, p. 539–547, 1 nov. 1904. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150062a002>>.

GREEN, Arthur George; WOODHEAD, Arthur Edmund. CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.*, v. 97, n. 0, p. 2388–2403, 1910. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=CT9109702388>>. Acesso em: 24 nov. 2025.

GROSSMAN, Adam; VERMERRIS, Wilfred. Lignin-based polymers and nanomaterials. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 56, p. 112–120, 1 abr. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166918300612>>.

HALLIDAY, David.; RESNICK, Robert.; WALKER, Jearl. *Fundamentos de física. volume 3, Eletromagnetismo*. 9. ed. Rio de Janeiro: Gen - LTC, 2012. v. 3.

HERGERT, HERBERT L. Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds. II. Conifer Lignin and Model Compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 25, n. 3, p. 405–413, 1 mar. 1960. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo01073a026>>.

HESS, M. *et al.* Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, v. 78, n. 11, p. 2067–2074, 1 jan. 2006. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/DT07203>>.

HUANG, W.S.; MACDIARMID, A.G. Optical properties of polyaniline. *Polymer*, v. 34, n. 9, p. 1833–1845, maio 1993. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386193904249>>. Acesso em: 24 nov. 2025.

HUANG, Wu-Song; MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J. Polyaniline: non-oxidative doping of the emeraldine base form to the metallic regime. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 23, p. 1784, 1987. Acesso em: 24 nov. 2025.

KAI, Dan *et al.* Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chemistry*, v. 18, n. 5, p. 1175–1200, 2016. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC02616D>>.

KALAJI, Maher; PETER, Laurence M. Optical and electrical a.c. response of polyaniline films. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 87, n. 6, p. 853, 1991. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=ft9918700853>>.

KANG, E. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 2, p. 277–324, 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670097000300>>.

LASIA, Andrzej. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, NY: Springer New York, 2014. . Acesso em: 22 ago. 2025.

LASIA, Andrzej. *The Origin of the Constant Phase Element. Journal of Physical Chemistry Letters*. [S.l.]: American Chemical Society. , 20 jan. 2022

LAURICHESSE, Stéphanie; AVÉROUS, Luc. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, jul. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013001421>>.

LAZANAS, Alexandros Ch; PRODRAMIDIS, Mamas I. *Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. ACS Measurement Science Au*. [S.l.]: American Chemical Society. , 21 jun. 2023

LE, Thanh Hai; KIM, Yukyung; YOON, Hyeonseok. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, v. 9, n. 4, 2017.

LETHEBY, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J. Chem. Soc.*, v. 15, n. 0, p. 161–163, 1862. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=JS8621500161>>.

LI, Peng-Hui *et al.* Lignin-based composites for high-performance supercapacitor electrode materials. *RSC Advances*, v. 12, n. 30, p. 19485–19494, 6 jul. 2022. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=D2RA02200A>>.

MACDIARMID, A.G. *et al.* Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, v. 18, n. 1–3, p. 285–290, fev. 1987. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677987908939>>.

MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 88, p. 317, 1989. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=dc9898800317>>. Acesso em: 24 nov. 2025.

MACEDO, Zélia Soares; MARTINEZ, André Luiz; HERNANDES, Antonio Carlos. Characterization of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal by impedance spectroscopy. *Materials Research*, v. 6, n. 4, p. 577–581, dez. 2003. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392003000400026&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392003000400026&lng=en&tlng=en)>.

MATTOSO, L H C. *Polyanilines: Synthesis, structure and properties. Quimica Nova*. [S.l.: s.n.]. , 1996

MAV-GOLEŽ, Ida *et al.* Copolymers of 2-methoxyaniline with 2- and 3-aminobenzenesulfonic and 2- and 3-aminobenzoic acids: Relationships between the polymerization conditions, structure, spectroscopic characteristics and conductivity. *Synthetic Metals*, v. 161, n. 17–18, p. 1845–1855, set. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677911002736>>.

MIKHAILENKO, Serguei D. *et al.* Impedance Analysis of Polyaniline in Comparison with Some Conventional Solid Electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 122, n. 31, p. 7764–7774, 9 ago. 2018.

MULLER, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 5, p. 1077–1184, 1 jan. 1994. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199466051077/html>>.

NADA, Abd-Alla M.A.; EL-SAKHAWY, Mohamed; KAMEL, Samir M. Infra-red spectroscopic study of lignins. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, n. 2–3, p. 247–251, jan. 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097000724>>.

NGUYEN, P.H.; PAASCH, G. Transfer matrix method for the electrochemical impedance of inhomogeneous porous electrodes and membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 460, n. 1–2, p. 63–79, jan. 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002207289800343X>>.

NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO, Hugo José; MULATO, Marcelo. Impedimetric and Capacitive Transducer Platform for Chemical Sensors Based on Electrodeposited Polyaniline Thin Films. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 126, n. 29, p. 12222–12229, 28 jul. 2022.

PAVIA, Donald L.. *et al.* *Introduction to spectroscopy*. [S.l.]: Cengage Learning, 2015.

PAYOT, Jules. *A Educação da Vontade*. 1. ed. Campinas: Kírion, 2018.

PILLA, Luiz. *FÍSICO-QUÍMICA II: EQUILÍBRIO ENTRE FASES, SOLUÇÕES LÍQUIDAS E ELETROQUÍMICA*. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2010. v. 2.

PILLA, Luiz; SCHIFINO, José. *Físico-química: termodinâmica química e equilíbrio químico*. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2013. v. 1.

RANDLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society*, v. 1, p. 11, 1947. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=df9470100011>>.

RASMUSSEN, Seth C. Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years. *ChemPlusChem*, v. 85, n. 7, p. 1412–1429, 7 jul. 2020. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.202000325>>.

RODRIGUES, Paula C. *et al.* Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. *European Polymer Journal*, v. 38, n. 11, p. 2213–2217, 2002a.

RODRIGUES, Paula C *et al.* Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. *European Polymer Journal*, v. 38, n. 11, p. 2213–2217, nov. 2002b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305702001143>>.

RODRIGUES, Paula C. *et al.* Polyaniline/lignin blends: Thermal analysis and XPS. *European Polymer Journal*, v. 37, n. 11, p. 2217–2223, 2001.

RUBINSTEIN, Israel; RISHPON, Judith; GOTTESFELD, Shimshon. An AC-Impedance Study of Electrochemical Processes at Nafion-Coated Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 133, n. 4, p. 729–734, 1 abr. 1986. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2108663>>.

SAPURINA, Irina; STEJSKAL, Jaroslav. *The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures*. *Polymer International*. [S.l.: s.n.], 2008

SCHIFINO, José. *TÓPICOS DE FÍSICO-QUÍMICA*. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2013.

SCHOLZ, Fritz.; BOND, A. M.. *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2010.

SHIMANO, James Y; MACDIARMID, Alan G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synthetic Metals*, v. 123, n. 2, p. 251–262, set. 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677901002934>>.

SINGH, Rimmy *et al.* A Review on Recent Trends and Future Developments in Electrochemical Sensing. *ACS Omega*, 6 fev. 2024. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c08060>>.

SKOOG, DOUGLAS A.; WEST, DONALD M.; HOLLER, F. James. *Fundamentos de Química Analítica*. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SONG, Edward; CHOI, Jin Woo. *Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing*. *Nanomaterials*. [S.l.]: MDPI. , 1 set. 2013

STAFSTRÖM, S.; BRÉDAS, J.L. Electronic structure of highly conducting conjugated polymers: evolution upon doping of polyacetylene, polythiophene, and polyemeraldine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 188, n. 3–4, p. 393–427, ago. 1989. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0166128089851243>>.

STILWELL, David E.; PARK, Su-Moon. Electrochemistry of Conductive Polymers: VI . Degradation Reaction Kinetics of Polyaniline Studied by Rotating Ring-Disk Electrode Techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 136, n. 3, p. 688–698, 1 mar. 1989. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2096711>>.

SUOTA, Maria Juliane *et al.* Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. *Industrial Crops and Products*, v. 173, 1 dez. 2021.

SYED, Akheel A.; DINESAN, Maravattickal K. Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, v. 38, n. 8, p. 815–837, 1991.

TANG, Jinsong *et al.* Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synthetic Metals*, v. 24, n. 3, p. 231–238, maio 1988. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677988902615>>.

TANGUY, Nicolas R. *et al.* Flexible, robust, and high-performance gas sensors based on lignocellulosic nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, v. 278, 15 fev. 2022.

TRCHOVÁ, Miroslava; STEJSKAL, Jaroslav. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, n. 10, p. 1803–1817, 10 jun. 2011. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/PAC-REP-10-02-01/html>>.

VOLLHARDT, K. Peter C.; SCHORE, Neil E. *Química Orgânica: estrutura e função*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

WANG, Bingxin *et al.* Lignin-based highly sensitive flexible pressure sensor for wearable electronics. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n. 24, p. 6423–6428, 2018.

WANG, Zhaohui *et al.* Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances. *ACS Nano*, v. 9, n. 7, p. 7563–7571, 28 jul. 2015.

WU, Yansheng; GAO, Xiong; LI, Yan. Electrochemical sensors based on polyaniline nanocomposites for detecting Cd(II) in wastewater. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 19, n. 3, 1 mar. 2024.

ZANOTTO, Caroline; MARQUES, Patrícia; CASTRO, Eryza. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPÓSITO PANI-MAGNETITA COM POTENCIAL APLICABILIDADE EM SENSOR ELETROQUÍMICO. *Química Nova*, v. 44, n. 9, p. 1101–1106, 2021. Disponível em: <[http://quimicanova.s bq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=9320&nomeArquivo=AR2020-0474.pdf](http://quimicanova.s bq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=9320&nomeArquivo=AR2020-0474.pdf)>.

ZHANG *et al.* Degradation-induced capacitance: a new insight into the superior capacitive performance of polyaniline/graphene composites. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 11, p. 2372–2382, 1 nov. 2017. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=C7EE02018J>>.

ZHANG, Yi; NAEBE, Maryam. *Lignin: A Review on Structure, Properties, and Applications as a Light-Colored UV Absorber*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering. [S.l.]: American Chemical Society. , 1 fev. 2021