



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REBECA MARIA DA ROCHA PASCHOAL

**Estudo eletroquímico da oxidação e adsorção da amoxicilina em eletrodo de
carbono vítreo e em eletrodo de ouro**

Recife

2023

REBECA MARIA DA ROCHA PASCHOAL

Estudo eletroquímico da oxidação e adsorção da amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo e em eletrodo de ouro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Flamarion Borges Diniz

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

P279e Paschoal, Rebeca Maria da Rocha
Estudo eletroquímico da oxidação e adsorção da amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo e em eletrodo de ouro / Rebeca Maria da Rocha Paschoal. – 2023.
143 f.: il., fig., tab.

Orientador: Flamarion Borges Diniz.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2023.
Inclui referências e apêndices.

1. Físico-química. 2. Espectroscopia. 3. Adsorção. I. Diniz, Flamarion Borges (orientador). II. Título.

541.3 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2023-94

REBECA MARIA DA ROCHA PASCHOAL

**Estudo eletroquímico da oxidação e adsorção da
amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo e em eletrodo de
ouro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Aprovado em: 28/04/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Flamarion Borges Diniz
Universidade Federal de Pernambuco (Orientador)

Prof. Dr. Marcelo Navarro
Universidade Federal de Pernambuco (Membro Interno)

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
Universidade Federal da Paraíba (Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Arquimedes e Gisélia, que durante toda a minha vida apoiaram e incentivaram minha dedicação aos estudos. Eles ajudaram, com muito amor, a construir meu caminho até esse momento em específico da minha e a eles expressei minha profunda gratidão.

Agradeço ao meu orientador, Flamarion, por todos ensinamentos, por me acompanhar de perto desde a graduação e por investir em meu crescimento científico.

Aos docentes que tanto me ensinaram e, mais do que isso, me inspiraram. Em especial, agradeço ao professor Marcelo Navarro por ter ajudado a agregar conhecimento para este trabalho.

Aos meus amigos, que sempre me ouviram, me aconselharam e aliviaram os momentos de dificuldade com sua excelente companhia. À Dominique, minha amiga do peito, sempre disposta a ajudar e apoiar.

À Renato, que acreditou demais em mim e vem sendo meu suporte há anos.

Aos meus colegas de laboratório, pela ajuda em momentos necessários.

À CAPES, pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Agradeço, enfim, a todos que ajudaram direta ou indiretamente neste trabalho.

“A ciência é muito mais que um corpo de conhecimentos. É uma maneira de pensar.” (SAGAN, 1990).

RESUMO

A amoxicilina é um poluente emergente, devido a sua difícil degradação. Sua detecção, mecanismo de oxidação e de adsorção em superfícies é, portanto, de interesse da comunidade científica. Neste trabalho foi estudado o comportamento eletroquímico da amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo e em eletrodo de ouro, empregando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Em eletrodo de carbono vítreo foi verificado que a amoxicilina sofre oxidação muito provavelmente de um elétron na hidroxila fenólica em pHs maiores que 2, sofrendo posteriormente uma reação química que forma um produto contendo anel quinoide, sendo esse produto eletroquimicamente ativo na janela de potencial adotada. Em pH 2, o mecanismo de reação foi diferente, com a oxidação da amoxicilina sendo possivelmente de dois elétrons na hidroxila fenólica, gerando um derivado com agrupamento metileno quinona, também eletroquimicamente ativo na janela de potencial estudada. Quanto à adsorção, foi constatado que a amoxicilina não oxidada adsorve fracamente no eletrodo de carbono vítreo, em solução 0,1 mol L⁻¹ KF, seguindo o modelo de isoterma de Frumkin, com interações laterais atrativas. O valor de ΔG_{ads} variou entre -22,61 e -26,00 kJ mol⁻¹ na janela de potencial de 0,3 e 0,7 V. Observou-se que a adsorção não é influenciada pelo potencial aplicado, indicando que forças não eletrostáticas, como interações π - π , estão envolvidas no processo de adsorção. Já no eletrodo de ouro, foi proposto que a oxidação da amoxicilina ocorre simplesmente através da oxidação irreversível de 1 elétron da hidroxila fenólica com a adsorção da amoxicilina no eletrodo, a partir de um mecanismo sem reação química acoplada. Na adsorção em KF 0,1 mol L⁻¹ e com amoxicilina não oxidada, foi visto que a adsorção é fraca, apesar de ser mais forte do que em eletrodo de carbono vítreo, apresentando valores de ΔG_{ads} entre -37,92 e -40,12 kJ mol⁻¹ na janela de potencial entre 0,3 e 0,6 V. O modelo de isoterma de adsorção que melhor descreveu foi o modelo de Langmuir, onde as interações laterais não são consideradas. Novamente, a adsorção mostrou ser governada por interações fracas não eletrostáticas, através de interações entre o eletrodo metálico e o anel aromático da amoxicilina. No estudo da adsorção, em ambos os eletrodos foi observado um comportamento anômalo da capacitância, em que capacitância aumenta, ao invés de diminuir, nos valores de maiores concentrações. Foi levantada a hipótese de que a amoxicilina muda sua forma de adsorção de face a face para cauda a face em maiores concentrações, de modo a aumentar a capacitância devido ao surgimento de mais sítios de adsorção.

Palavras-chave: voltametria cíclica; espectroscopia de impedância eletroquímica; adsorção; amoxicilina; eletrodo de ouro; eletrodo de carbono vítreo.

ABSTRACT

Amoxicillin is an emerging pollutant, due to its difficult degradation. Its detection, mechanism of oxidation and adsorption on surfaces is, therefore, of interest to the scientific community. In this work, the electrochemical behavior of amoxicillin on a glassy carbon electrode and on a gold electrode was studied, using the electrochemical techniques of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. In a glassy carbon electrode, it was verified that amoxicillin most likely undergoes oxidation of 1 electron in the phenolic hydroxyl at pHs greater than 2, subsequently undergoing a chemical reaction that forms a product containing a quinoid ring, with this product being electrochemically active in the adopted potential window. At pH 2, the reaction mechanism was different, with the oxidation of amoxicillin being possibly two-electron in the phenolic hydroxyl, generating a derivative with methylene quinone grouping, also electrochemically active in the studied potential window. As for adsorption, it was found that non-oxidized amoxicillin adsorbs weakly on the glassy carbon electrode, in a 0.1 mol L^{-1} KF solution, following the Frumkin isotherm model, with attractive lateral interactions. The ΔG_{ads} value varied between -22.61 and $-26.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ in the potential window of 0.3 and 0.7 V . It was observed that the adsorption is not influenced by the applied potential, indicating that forces non-electrostatic interactions, such as π - π interactions, are involved in the adsorption process. In the gold electrode, it was proposed that the oxidation of amoxicillin occurs simply through the irreversible oxidation of 1 electron of the phenolic hydroxyl with the adsorption of amoxicillin on the electrode, from a mechanism without coupled chemical reaction. In the adsorption in KF 0.1 mol L^{-1} and with non-oxidized amoxicillin, it was seen that the adsorption is weak, despite being stronger than in glassy carbon electrode, presenting values of ΔG_{ads} between -37.92 and $-40.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ in the potential window between 0.3 and 0.6 V . The adsorption isotherm model that best described was the Langmuir model, where lateral interactions are not considered. Again, the adsorption was shown to be governed by weak non-electrostatic interactions, through interactions between the metallic electrode and the aromatic ring of amoxicillin. In the adsorption study, an anomalous capacitance behavior was observed in both electrodes, in which capacitance increases, instead of decreasing, in the values of higher concentrations. It has been hypothesized that amoxicillin changes its adsorption form from face-to-face to edge-to-face at higher concentrations, so as to increase capacitance due to the emergence of more adsorption sites.

Keywords: cyclic voltammetry; electrochemical impedance spectroscopy; adsorption; amoxicillin; gold electrode; glassy carbon electrode.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1 – | Estrutura molecular da amoxicilina. | 25 |
| Figura 2 – | Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz. IHP: plano interno de Helmholtz. OHP: plano externo de Helmholtz. | 32 |
| Figura 3 – | Representação da impedância em um plano complexo. | 44 |
| Figura 4 – | Representação esquemática da célula eletroquímica montada para os procedimentos experimentais adotando como eletrodo de trabalho (A) carbono vítreo e (B) ouro. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência, EA = eletrodo auxiliar. | 48 |
| Figura 5 – | Voltametria cíclica sem AMX (curva preta) e com 1 mmol L ⁻¹ AMX (curva vermelha). Solução eletrolítica: KF 0,1 mol L ⁻¹ , pH 8,22. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Intervalo de potencial: -0,6 V a 1,6 V. Eletrodo de carbono vítreo. (A) Primeiro ciclo, (B) Segundo ciclo. | 53 |
| Figura 6 – | Voltametrias com KF 0,1 mol L ⁻¹ e AMX 1 mmol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura, entre 5 e 200 mV s ⁻¹ e adotando eletrodo de carbono vítreo. (A) Primeiro ciclo. (B) Segundo ciclo. | 54 |
| Figura 7 – | Voltametria cíclica a 20 mV s ⁻¹ com solução 1 mmol L ⁻¹ de AMX em 0,1 mol L ⁻¹ KF. A linha preta é referente à voltametria realizada sem oxidar a AMX em 1 V e a linha verde é obtida após oxidar a AMX em 1 V. | 55 |
| Figura 8 – | Voltametria cíclica com 10 ciclos consecutivos com solução de AMX 1 mmol L ⁻¹ e solução 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . | 55 |
| Figura 9 – | (A) Variação de E _{pa2} versus velocidade de varredura. (B) Variação de ΔE _p com velocidade de varredura. Eletrodo de carbono vítreo. | 56 |
| Figura 10 – | Gráfico de (A) i _{pa2} vs v ^{1/2} e (B) log i _{pa2} vs log v. Eletrodo de carbono vítreo e [AMX] 1 mmol L ⁻¹ . | 57 |

- Figura 11 – (A) Voltamograma (linha preta) e convolução (linha vermelha) para velocidade 5 mV s^{-1} . (B) Ajuste linear da convolução a 5 mV s^{-1} para situação KP e DO. (C) Inclinações dos ajustes lineares para as velocidades 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 200 mV s^{-1} . $[\text{AMX}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e eletrodo de carbono vítreo. 59
- Figura 12 – (A) Variação do potencial de pico referente ao pico A_1 ($E_{\text{pa}1}$) versus logaritmo da velocidade de varredura. (B) Dependência da corrente de pico $i_{\text{pa}1}$ com a velocidade de varredura. Resultados em eletrodo de carbono vítreo. 60
- Figura 13 – Voltametrias a diferentes pHs com $[\text{AMX}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e eletrodo de carbono vítreo. (A) Curva 1, velocidade de varredura 60 mV s^{-1} . (B) Curva 2, velocidade de varredura 60 mV s^{-1} . (C) Curva 1, velocidade de varredura 5 mV s^{-1} . (D) Curva 2, velocidade de varredura 5 mV s^{-1} . 63
- Figura 14 – Potencial de pico versus pH. (A) Pico A_1 , 60 mV s^{-1} (B) Pico A_1 , 5 mV s^{-1} (C) Pico C_2 , 60 mV s^{-1} . 64
- Figura 15 – (A) Inclinação dos ajustes lineares no modelo cinético KP versus pH. (B) Intersecção dos ajustes lineares no modelo cinético KP versus pH. Eletrodo de carbono vítreo. 65
- Figura 16 – Voltametrias cíclicas com $\text{AMX } 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{KF } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes concentrações de hidroquinona. A curva preta corresponde ao experimento sem adição de HQ à célula eletroquímica. A curva vermelha é com $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de HQ adicionado à célula e a verde é $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ HQ na célula eletroquímica. Velocidade de varredura: 60 mV s^{-1} . Intervalo de potencial: 0 a 1,2 V. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. 67
- Figura 17 – Esquema reacional de oxidação da AMX pelo grupo amina proposta para este trabalho. 69
- Figura 18 – Mecanismo proposto de oxidação da Amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo com formação de orto-quinona para pHs entre 4 e 11. 70

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 19 – | Mecanismo de oxidação da AMX com formação de metileno quinona proposto para este trabalho em medidas com pH 2. | 71 |
| Figura 20 – | (A) Voltamogramas variando a concentração de AMX. Intervalo entre 0 e 1,2 V. Velocidade de varredura: 60 mV s ⁻¹ . (B) Variação de i_{pa1} com [AMX]. Eletrodo de carbono vítreo. | 72 |
| Figura 21 – | Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L ⁻¹ de KF e diferentes concentrações de AMX, no potencial 400 mV, adotando janela de frequência entre 10 ⁵ a 10 ⁻¹ Hz e eletrodo de carbono vítreo. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância. | 73 |
| Figura 22 – | Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L ⁻¹ de KF e 1 mmol L ⁻¹ AMX, aplicando diferentes potenciais DC, adotando janela de frequência entre 10 ⁵ a 10 ⁻¹ Hz e eletrodo de carbono vítreo. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância. | 74 |
| Figura 23 – | Capacitância versus logaritmo da frequência para diferentes concentrações de [AMX]. Potencial DC adotado: 400 mV. Janela de frequência: 10 ⁵ a 10 ⁻¹ Hz. Eletrólito de suporte: KF 0,1 mol L ⁻¹ . | 75 |
| Figura 24 – | Capacitância versus potencial, diferentes concentrações de AMX. Valores de capacitância extraídos das medidas de EIE. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 76 |
| Figura 25 – | Gráfico da variação da capacitância com a concentração de AMX em diferentes potenciais. Valores de capacitância correspondente às médias das triplicatas. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 77 |
| Figura 26 – | Gráficos de Capacitância versus inverso da concentração para resultados em eletrodo de carbono vítreo. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 79 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 27 – | Isotermas de Frumkin para resultados em carbono vítreo. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 80 |
| Figura 28 – | Isotermas de Langmuir. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 80 |
| Figura 29 – | Variação de (A) K e de (B) energia livre de Gibbs de adsorção com o potencial calculada a partir do ajuste na isoterma de Langmuir. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 83 |
| Figura 30 – | Isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin em 700 mV. Eletrodo de carbono vítreo. | 84 |
| Figura 31 – | Gráficos de capacitância versus inverso da concentração para menor intervalo de concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de carbono vítreo. | 85 |
| Figura 32 – | Isotermas de Frumkin em menor intervalo de concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de carbono vítreo. | 85 |
| Figura 33 – | Ajustes na isoterma de Langmuir adotar menor intervalo de concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. | 86 |
| Figura 34 – | Gráficos de capacitância versus concentração, com valores experimentais e teóricos de capacitância, adotando eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. (A) 300 mV, (B) 400 mV, (C) 500 mV, (D) 600 mV, (E) 700 mV. Curva vermelha: isoterma de Langmuir, ajuste em todo intervalo de concentração. Curva azul: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo. Curva verde: isoterma de Langmuir, ajuste em menor intervalo de concentração. Curva ciano: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo de concentração. | 89 |
| Figura 35 – | Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Langmuir. Os círculos pretos são referentes ao ajuste em todo intervalo de concentração e os quadrados pretos ao ajuste, até onde a capacitância caiu | |

- com a concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. 90
- Figura 36 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Frumkin. Os círculos pretos são referentes ao ajuste em todo intervalo de concentração e os quadrados pretos ao ajuste, até onde a capacitância caiu com a concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. 91
- Figura 37 – Gráfico da Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajuste na isoterma de Langmuir. (A) 600 mV, todas as concentrações. (B) 600 mV, ajuste até 2 mmol L⁻¹. (C) 700 mV, todas as concentrações. (D) 700 mV, ajuste até 2,5 mmol L⁻¹. 92
- Figura 38 – Gráfico da Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajuste na isoterma de Frumkin. (A) 600 mV, todas as concentrações. (B) 600 mV, ajuste até 2 mmol L⁻¹. (C) 700 mV, todas as concentrações. (D) 700 mV, ajuste até 2,5 mmol L⁻¹. 93
- Figura 39 – Gráfico das isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin a 700 mV para o ajuste em menor intervalo de concentração. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. 95
- Figura 40 – Variação de (A) A, (B) K e de (C) ΔG_{ads} com o potencial. Parâmetros extraídos do ajuste na isoterma de Frumkin, com menor intervalo de concentração. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. 96
- Figura 41 – Voltametria cíclica sem AMX (curva preta) e com [AMX] = 1 mmol L⁻¹ (curva vermelha). Velocidade de varredura: 40 mV s⁻¹. Intervalo de potencial: 0,2 V a 1,3 V. Eletrólito de suporte: KF 0,1 mol L⁻¹, pH 8,22. Eletrodo de trabalho: ouro. (A) Curva 1, (B) Curva 2. 98
- Figura 42 – Integração dos voltamogramas em função do tempo em eletrodo de ouro. (A) Integração do pico anódico sem amoxicilina, (B) Integração do pico anódico com amoxicilina em solução. (C) Integração do pico catódico

| | | |
|-------------|--|-----|
| | sem amoxicilina, (D) Integração do pico catódico com amoxicilina. Velocidade de varredura: 40 mV s ⁻¹ . | 100 |
| Figura 43 – | Voltametrias cíclicas a diferentes velocidades de varredura adotando eletrodo de ouro e [AMX] = 1 mmol L ⁻¹ , (A) sem subtrair da voltametria só com KF 0,1 mol L ⁻¹ , (B) subtraída da voltametria só com KF 0,1 mol L ⁻¹ . | 101 |
| Figura 44 – | Deslocamento dos potenciais de pico em função da velocidade de varredura. (A) E _{pa} e (B) E _{pc} . Eletrodo de trabalho: ouro. | 102 |
| Figura 45 – | Gráfico do logaritmo da corrente de pico versus logaritmo da velocidade de varredura. (A) Pico anódico e (B) pico catódico. Eletrodo de trabalho: ouro. | 103 |
| Figura 46 – | (A) Variação de i _{pa} com a raiz da velocidade de varredura e (B) Variação de α com a velocidade de varredura. | 104 |
| Figura 47 – | Voltametrias em diferentes pHs com [AMX] = 1 mmol L ⁻¹ . Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: ouro. | 105 |
| Figura 48 – | Gráfico de potencial de pico versus pH para pico (A) anódico E _{pa} e (B) catódico E _{pc} . Potencial de pico anódico determinado a partir das voltametrias subtraídas dos respectivos brancos. Velocidade de varredura: 5 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: ouro. | 106 |
| Figura 49 – | Mecanismo de oxidação e adsorção da AMX em eletrodo de ouro proposto para este trabalho. | 106 |
| Figura 50 – | Voltamogramas variando a concentração de AMX. Intervalo entre 0,2 e 1,3 V. Velocidade de varredura: 60 mV s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: ouro. (A) Intervalo de concentração entre 5 e 20 μmol L ⁻¹ . (B) Intervalo de concentração entre 0,1 e 2 mmol L ⁻¹ . (C) Variação de i _{pa} com [AMX] para concentrações na ordem de mmol L ⁻¹ . | 108 |
| Figura 51 – | Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L ⁻¹ de KF e diferentes concentrações de AMX, adotando janela de frequência entre 10 ⁵ a 10 ⁻¹ Hz, 400 mV de potencial e eletrodo de ouro. (A) Nyquist. (B) | |

| | | |
|-------------|---|-----|
| | Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância. | 109 |
| Figura 52 – | Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L ⁻¹ de KF e 10 µmol L ⁻¹ AMX, adotando janela de frequência entre 10 ⁵ a 10 ⁻¹ Hz e eletrodo de ouro. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância. | 110 |
| Figura 53 – | Gráfico da capacitância versus logaritmo da frequência para solução com 0,1 mol L ⁻¹ KF e diferentes concentrações de AMX, adotando eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho. Janela de frequência entre 10 ⁵ a 10 ⁻¹ Hz. Potencial adotado: 400 mV. | 111 |
| Figura 54 – | Capacitância versus potencial, diferentes concentrações de AMX. Eletrodo de ouro. | 112 |
| Figura 55 – | Capacitância versus concentração de AMX. Eletrodo de ouro, diferentes potenciais. | 113 |
| Figura 56 – | Isoterma de Langmuir. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V. | 114 |
| Figura 57 – | Gráfico de capacitância versus inverso da concentração para determinação de C _{min} . Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V. | 114 |
| Figura 58 – | Isoterma de Frumkin. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V. | 115 |
| Figura 59 – | Variação de (A) K e de (B) ΔG _{ads} com o potencial em eletrodo de ouro. | 117 |
| Figura 60 – | Gráfico das isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin. Potencial: 500 mV. Eletrodo de trabalho: ouro. | 118 |
| Figura 61 – | Gráfico de capacitância versus inverso da concentração para determinação de C _{min} . Menor intervalo de concentração. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V. | 119 |
| Figura 62 – | Isoterma de Frumkin para menor intervalo de concentração. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V. | 119 |
| Figura 63 – | Isotermas de Langmuir para menor intervalo de concentração. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V. | 120 |

- Figura 64 – Gráficos de capacitância versus concentração para diferentes potenciais em eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,35 V, (C) 0,4 V, (D) 0,45 V, (E) 0,5 V, (F) 0,55 V, (G) 0,6 V. Curva vermelha: isoterma de Langmuir, ajuste em todo intervalo de concentração. Curva azul: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo. Curva verde: isoterma de Langmuir, ajuste em menor intervalo de concentração. Curva ciano: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo de concentração. 122
- Figura 65 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Langmuir. Os círculos pretos são referentes aos resíduos em todo intervalo de concentração e os quadrados vermelhos são dos ajustes em menor intervalo de concentração. Resultados em eletrodo de ouro. (A) 300 mV, (B) 600 mV. 123
- Figura 66 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Frumkin. Os círculos pretos são referentes aos resíduos em todo intervalo de concentração e os quadrados vermelhos são dos ajustes em menor intervalo de concentração. Resultados em eletrodo de ouro. (A) 300 mV, (B) 600 mV. 124
- Figura 67 – Gráficos de Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajustes na isoterma de Langmuir. Eletrodo de ouro. (A) 300 mV, todas as concentrações. (B) 300 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. (C) 600 mV, todas as concentrações. (D) 600 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. 125
- Figura 68 – Gráficos de Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajustes na isoterma de Frumkin. Eletrodo de ouro. (A) 300 mV, todas as concentrações. (B) 300 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. (C) 600 mV, todas as concentrações. (D) 600 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. 126

- Figura 69 – Gráfico das isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin para tratamento com menor intervalo de concentração. Potencial: 500 mV. 127
- Figura 70 – Dependência de (A) K e (B) ΔG_{ads} com o potencial no eletrodo de ouro. 128

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabela 1 – | Parâmetros encontrados para o ajuste linear na isoterma de Frumkin. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 81 |
| Tabela 2 – | Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. | 81 |
| Tabela 3 – | Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de carbono vítreo. | 82 |
| Tabela 4 – | Parâmetros encontrados para o ajuste linear na isoterma de Frumkin em menor intervalo de concentração. | 86 |
| Tabela 5 – | Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir em menor intervalo de concentração. | 87 |
| Tabela 6 – | Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de carbono vítreo. | 88 |
| Tabela 7 – | Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Langmuir em eletrodo de carbono vítreo. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração. | 93 |
| Tabela 8 – | Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Frumkin em eletrodo de carbono vítreo. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração. | 94 |
| Tabela 9 – | Carga dos picos anódicos e catódicos para experimentos com KF 0,1 mol L ⁻¹ e com KF 0,1 mol L ⁻¹ e AMX 1 mmol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura. Q_a = carga anódica, Q_c = carga catódica. Eletrodo de ouro. | 101 |
| Tabela 10 – | Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir em eletrodo de ouro. | 115 |
| Tabela 11 – | Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Frumkin em eletrodo de ouro. | 116 |
| Tabela 12 – | Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de ouro. | 117 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 13 – | Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Frumkin. Eletrodo de ouro. Menor intervalo de concentração. | 120 |
| Tabela 14 – | Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir. Eletrodo de ouro. Menor intervalo de concentração. | 121 |
| Tabela 15 – | Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de ouro e menor intervalo de concentração. | 121 |
| Tabela 16 – | Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Langmuir em eletrodo de ouro. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração. | 126 |
| Tabela 17 – | Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Frumkin em eletrodo de ouro. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração. | 127 |
| Tabela 18 – | Valores de K_F calculados a partir de K_L para diferentes potenciais e concentrações de AMX. Eletrodo de carbono vítreo, intervalo completo de concentração. | 142 |
| Tabela 19 – | Valores de K_F calculados a partir de K_L obtido dos ajustes em menor intervalo de concentração de AMX. Eletrodo de carbono vítreo. | 142 |
| Tabela 20 – | Valores de K_F calculados a partir de K_L para diferentes potenciais e concentrações de AMX. Eletrodo de ouro. | 142 |
| Tabela 21 – | Valores de K_F calculados a partir de K_L obtido dos ajustes em menor intervalo de concentração de AMX. Eletrodo de ouro. | 143 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|---|
| A | Área do eletrodo |
| AMX | Amoxicilina |
| c | Concentração |
| C | Capacitância |
| $c_0(0,t)$ | Concentração local na superfície do eletrodo no tempo t |
| C_{dl} | Capacitância da dupla camada elétrica |
| CE | Mecanismo com reação química seguida de reação eletroquímica |
| C_{ef} | Capacitância efetiva |
| $C_{máx}$ | Capacitância máxima |
| $C_{mín}$ | Capacitância mínima |
| d | Distância |
| D | Coeficiente de difusão |
| DO | Cinética de transferência de elétrons controlada por difusão |
| E | Potencial elétrico |
| E^0 | Potencial padrão |
| $E^{0'}$ | Potencial padrão formal |
| EC | Mecanismo com reação eletroquímica seguida de reação química acoplada |
| ECE | Mecanismo com reação eletroquímica seguida de reação química acoplada seguida de reação eletroquímica |
| E_p | Potencial de pico |
| EIE | Espectroscopia de impedância eletroquímica |
| f | Frequência |
| F | Constante de Faraday |
| G_{ads} | Energia livre de Gibbs de adsorção |

| | |
|-----------|--|
| i | Corrente elétrica |
| i_d | Corrente de varredura direta |
| IHP | Plano interno de Helmholtz |
| i_p | Corrente de pico |
| i_{pa} | Corrente de pico anódico |
| i_{pc} | Corrente de pico catódico |
| i_r | Corrente de varredura reversa |
| IR | Cinética irreversível de transferência de elétrons |
| $I(t)$ | Transformação convolutiva da corrente |
| j | Número imaginário |
| k^0 | Constante de velocidade padrão |
| k_1 | Constante de velocidade para região sem adsorbato adsorvido |
| k_2 | Constante de velocidade para região com adsorbato adsorvido |
| K | Constante de equilíbrio |
| KI | Cinética quasi-reversível de transferência de elétrons afetada por reação química acoplada |
| KP | Cinética reversível de transferência de elétrons afetada por reação química acoplada |
| m | Número de prótons transferidos |
| n | Número de elétrons transferidos |
| n' | Número de elétrons transferidos antes da etapa limitante da reação |
| N | Número de sítios de adsorção |
| N_a | Número de Avogadro |
| n_{ads} | Número de mols adsorvidos |
| OHP | Plano externo de Helmholtz |
| PZC | Ponto de carga zero do eletrodo |
| Q | Carga |

| | |
|-------|-------------------------------------|
| R | Constante universal dos gases |
| R_e | Resistência |
| t | Tempo |
| T | Temperatura |
| v | Velocidade de varredura |
| X_c | Reatância capacitiva |
| X_L | Reatância indutiva |
| Z | Impedância |
| Z_i | Componente imaginária da impedância |
| Z_r | Componente real da impedância |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|---|
| α | Coeficiente de transferência |
| ε | Constante dielétrica |
| ϕ | Ângulo de fase |
| Γ | Excesso de superfície |
| Γ_s | Excesso de superfície no caso de formação de monocamada |
| Λ | Parâmetro de reversibilidade da transferência de elétrons |
| θ | Recobrimento da superfície |
| ω | Frequência angular |

SUMÁRIO

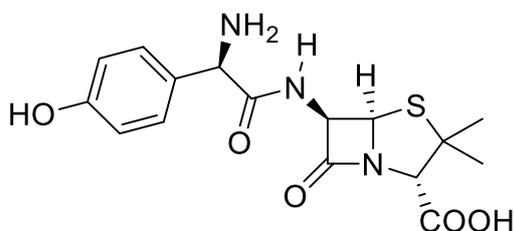
| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 25 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 27 |
| 2.1 | Oxidação e adsorção da AMX | 27 |
| 2.2 | Eletrodo de carbono vítreo | 29 |
| 2.3 | Eletrodo de Ouro | 29 |
| 2.4 | Adsorção e cinética de adsorção | 30 |
| 2.5 | Isotermas de adsorção | 34 |
| 2.5.1 | <i>Isoterma de Langmuir</i> | 35 |
| 2.5.2 | <i>Isoterma de Frumkin</i> | 36 |
| 2.6 | Métodos de investigação do processo de oxidação e adsorção da amoxicilina | 36 |
| 2.6.1 | <i>Voltametria Cíclica</i> | 36 |
| 2.6.2 | <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i> | 43 |
| 3 | OBJETIVOS | 46 |
| 3.1 | Objetivo geral | 46 |
| 3.2 | Objetivos específicos | 46 |
| 4 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 47 |
| 4.1 | Procedimentos Experimentais | 47 |
| 4.1.1 | <i>Soluções e Aparelhagem</i> | 47 |
| 4.1.2 | <i>Célula Eletroquímica e Eletrodos</i> | 47 |
| 4.1.3 | <i>Procedimento de Limpeza</i> | 48 |
| 4.1.4 | <i>Voltametrias Cíclicas</i> | 49 |
| 4.1.4.1 | Voltametrias a diferentes velocidades | 50 |
| 4.1.4.2 | Voltametrias a diferentes pHs | 50 |
| 4.1.5 | <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> | 51 |
| 4.1.5.1 | Medidas de adsorção no eletrodo de carbono vítreo | 51 |
| 4.1.5.2 | Medidas de adsorção no eletrodo de ouro | 52 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 53 |
| 5.1 | Estudo voltamétrico em eletrodo de carbono vítreo | 53 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2 | Estudo impedimétrico da adsorção da AMX em eletrodo de carbono vítreo | 73 |
| 5.3 | Estudo voltamétrico em eletrodo de ouro | 98 |
| 5.4 | Estudo impedimétrico da adsorção da AMX em eletrodo de ouro | 109 |
| 6 | CONCLUSÕES | 130 |
| 6.1 | Perspectivas | 131 |
| | REFERÊNCIAS | 132 |
| | APÊNDICE A – DEDUÇÃO DE EQUAÇÕES | 140 |
| | APÊNDICE B – CONVERSÃO DE K_L EM K_F | 142 |

1 INTRODUÇÃO

A amoxicilina (AMX) é um antibiótico β -lactâmico de amplo espectro, sendo ela uma aminopenicilina usada para tratamento de infecções causadas por bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (DE BAERE; DE BACKER, 2007). Possui aplicação da medicina veterinária, mas também é usada por humanos no tratamento de infecções respiratórias, otorrinolaringológicas, de pele e de tecidos moles causadas por certos micro-organismos, como *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Staphylococcus aureus* (PAGÈS *et al.*, 2008). Sua estrutura está apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular da amoxicilina.



Fonte: A autora (2023).

Como é possível observar a partir da Figura 1, a amoxicilina possui diferentes grupos funcionais e, por isso, diferentes estruturas a depender do pH em que se encontra, devido à ionização dos grupos funcionais. Possui três valores de pK_a : 2,68 (correspondente à carboxila), 7,49 (correspondente ao grupo amina) e 9,63 (correspondente à hidroxila fenólica) (PUTRA *et al.*, 2009). Abaixo do pH 2,68 temos a AMX na sua forma catiônica, com carga 1+, protonada no grupo amino. Próximo do pH 2,68 ocorre a desprotonação no grupo carboxila, com a AMX agora em sua forma zwitteriônica. No pH 7,49 ocorre a desprotonação do grupo amino, agora com AMX apresentando sua forma aniônica, com carga 1-. Por fim, em pH acima de 9,63, ocorre a desprotonação da hidroxila fenólica, com AMX com carga 2-.

Uma das problemáticas acerca do uso deste medicamento é sua difícil degradação. A AMX é excretada do corpo quase sem ser metabolizada, permanecendo como composto ativo nas urinas e fezes, com níveis de excreção de até $86 \pm 8\%$ na urina humana (GARCIA-REIRIZ *et al.*, 2007). Assim, a amoxicilina é considerada um contaminante farmacêutico nos efluentes aquáticos (BAHAMON;

VEGA, 2017). Na literatura reporta-se a toxicidade em organismos aquáticos como o peixe *Oryzias latipes* (LC_{50} de 1000 mg L^{-1}) e alga *Synechococcus leopoliensis* (LC_{50} de $1,56 \text{ g L}^{-1}$), com a concentração de AMX em efluentes industriais e domésticos podendo variar de ng L^{-1} até mg L^{-1} (BUSTO *et al.*, 2020) (PARK; CHOI, 2008) (ZUCCATO *et al.*, 2010) (GRENNI *et al.*, 2018). A AMX como contaminante pode também impactar diretamente a saúde humana, como causar alergias e aumentar a resistência das bactérias ao antibiótico. Em doses mais altas, a AMX é considerada potencialmente mutagênica, carcinogênica e teratogênica (SODHI *et al.*, 2021).

A AMX é comumente adotada como modelo de estudo da degradação de antibióticos β -lactâmicos na natureza (FRONTISTIS *et al.*, 2017). Há diversos estudos sobre a remoção de AMX do meio ambiente, focadas em técnicas físicas (como adsorção e osmose reversa), químicas (como fotocatalise e oxidação eletroquímica) e biológicas (como filtro aerado e tecnologia biológica anaeróbia) (PUTRA *et al.*, 2009) (EGEA-CORBACHO LOPERA *et al.*, 2019) (MIRZAEI *et al.*, 2019) (SANTOS *et al.*, 2013) (BAGHAPOUR *et al.*, 2015) (SU *et al.*, 2019).

Diversos trabalhos na literatura tratam do uso da oxidação eletroquímica para degradar a AMX (BIAN *et al.*, 2019)(KAUR *et al.*, 2019)(GANIYU *et al.*, 2016)(FERREIRA *et al.*, 2020). Porém, estes trabalhos estão mais focados em otimizar os parâmetros experimentais para destruir a AMX com mais eficiência do que estudar o próprio mecanismo de oxidação. Comumente é sugerido que a degradação da AMX pode começar pela perda do grupo amino ou pela abertura do anel β -lactâmico, mas pouco é discutido sobre o mecanismo destas reações.

Quanto à adsorção, costuma-se realizar modificação do eletrodo de trabalho para conseguir detectar e/ou otimizar o sinal da AMX (REZAEI; DAMIRI, 2009) (KUMAR *et al.*, 2010) (CHEN *et al.*, 2019). No que diz respeito a ajustes em isotermas de adsorção, até o melhor conhecimento dos autores, não há estudos acerca da adsorção de AMX em eletrodo de carbono vítreo ou de ouro sem haver modificações.

Devido às lacunas a respeito do mecanismo de oxidação e de adsorção da AMX em eletrodos, neste trabalho serão adotadas técnicas eletroquímicas para estudar os possíveis mecanismos de reação e de adsorção da AMX em eletrodos de carbono vítreo e de ouro sem modificações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Oxidação e adsorção da AMX

Como a degradação da AMX é de interesse da comunidade científica, existem estudos na literatura acerca do uso da técnica de oxidação eletroquímica para destruir a AMX do meio em que se encontra. Nesses estudos, os pesquisadores costumam avaliar o eletrodo para realizar a oxidação, a corrente que deve ser aplicada, a concentração de eletrólito de suporte a ser adotada e também avalia-se o efeito do pH (BIAN *et al.*, 2019)(KAUR *et al.*, 2019)(GANIYU *et al.*, 2016)(FERREIRA *et al.*, 2020). Como o desejo destes trabalhos é a mineralização da AMX (sua degradação até a formação de CO₂), pouco é discutido sobre o mecanismo da oxidação. Em certos estudos, o próprio eletrólito de suporte age como oxidante da AMX, participando da reação (KAUR *et al.*, 2019) (FERREIRA *et al.*, 2020). Nestes trabalhos, os autores costumam sugerir como primeira etapa da eletrólise da AMX o ataque de hidroxilas ao anel β-lactâmico, provocando sua abertura (BIAN *et al.*, 2019). Por conta do efeito dos diferentes parâmetros nos experimentos de eletrólise da AMX, estes não são os melhores trabalhos para usar como referência da determinação do mecanismo de oxidação da AMX.

O uso de eletrodos modificados para estudar a adsorção da AMX é bastante comum, pois é muito visada a construção de sensores eletroquímicos para detectar a AMX. Rezai e Damiri realizaram uma modificação do eletrodo de carbono vítreo, usando nanotubos de carbono, para conseguir detectar a oxidação da AMX (REZAEI; DAMIRI, 2009). Sem o eletrodo modificado, nenhum sinal foi visto entre a janela de potencial de 0 a 1,5 V. Os autores verificaram que a oxidação envolvia 1 e⁻ / 1 H⁺, devido à oxidação do grupo fenólico, gerando uma espécie quinona. Kumar *et al.* (KUMAR *et al.*, 2010) também realizaram um estudo eletroquímico da adsorção da amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo modificado com paredes de nanotubos de carbono. Os pesquisadores determinaram que a adsorção ocorre através do ânion fenoxila (Ph-O⁻), após a oxidação do grupo fenólico a 0,5 V vs. Ag/AgCl, sem envolvimento de outros grupos funcionais da molécula.

Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2019) desenvolveram um sensor eletroquímico a partir de um eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno tridimensional e ácido poliglutâmico para detectar quantitativamente a AMX. O estudo foi realizado a

partir da combinação de métodos eletroquímicos (voltametrias, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronocoulometria) e simulações computacionais (simulações da teoria funcional de densidade, ou DFT). Os autores verificaram que a oxidação ocorre através do grupo fenólico, com a transferência de $1 e^- / 1 H^+$.

Quanto à oxidação de penicilinas em eletrodo de ouro, Koprowski *et al.* verificaram que essa oxidação costuma ser igual para os diferentes tipos de antibióticos do grupo das penicilinas, com exceção justamente da AMX, devido à presença do grupo fenólico na molécula, que é o grupo eletroativo preferível para a oxidação (KOPROWSKI *et al.*, 1993). A presença da camada de óxidos no eletrodo de ouro seria essencial para catalisar a oxidação das penicilinas, não sendo vista oxidação antes da formação da camada de óxidos nas voltametrias. Ademais, a oxidação das penicilinas seria irreversível, sem ser visto pico de redução que não seja referente à redução dos óxidos na superfície do eletrodo. Além disto, os autores comentam que em eletrodo de carbono vítreo, o sinal dado pela penicilina G é mínimo, devido a não haver os óxidos no eletrodo de carbono vítreo, sendo visto sinais anódicos em pHs mais extremos devido aos produtos de hidrólise das penicilinas (KOPROWSKI *et al.*, 1993).

Há outros estudos acerca da adsorção de moléculas similares à amoxicilina. Gómez e colaboradores estudaram a adsorção da penicilina G em eletrodo de mercúrio (GÓMEZ *et al.*, 1996). Os resultados foram melhor descritos pelo modelo da isoterma de Frumkin, com $A = -3,5$ e $\Delta G_{ads} = -38,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor negativo de A indicou interações repulsivas entre as moléculas de penicilina, o valor de ΔG_{ads} indicou uma adsorção fraca e, além disso, os autores concluíram que a adsorção ocorria através do anel benzênico, devido à interações entre o anel benzênico e os elétrons livres do eletrodo metálico.

Já Erceg e colaboradores estudaram a adsorção de cefalexina, um antibiótico β -lactâmico, em eletrodo de mercúrio (ERCEG *et al.*, 1997). Os resultados também foram melhor ajustados no modelo de isoterma de Frumkin, com um valor negativo do parâmetro de interação e ΔG_{ads} da ordem de grandeza de adsorções físicas. Os autores também atribuíram a adsorção às interações entre o anel benzênico e os elétrons livres do eletrodo metálico de mercúrio.

2.2 Eletrodo de carbono vítreo

Certas características são desejadas nos materiais adotados em eletrodos, como alta condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica, rápida transferência de elétrons e alta reprodutibilidade elétrica (RANA *et al.*, 2019). O carbono vítreo mostrou ser um material promissor para eletrodos inertes devido à baixa taxa de oxidação, alta inércia química, pequenos poros, baixa permeabilidade de gás e líquido, ampla janela de potencial e baixo custo (DEKANSKI *et al.*, 2001). Além disso, o carbono é capaz de formar fortes ligações covalentes com diversos materiais, o que vem sendo bastante explorado para o processo de modificação de superfícies (MCCREERY, 2008). Eletrodos de carbono vítreo modificados estão sendo adotados como biossensores de paracetamol, rutina e sulfonamidas em fármacos (KASSA; AMARE, 2019), como sensor de glicose (TEMOÇIN, 2021), catecóis (ZHANG *et al.*, 2020), entre outros.

Procedimentos de limpeza e pré-tratamento costumam ser adotados para garantir a reprodutibilidade e a presença dos grupos oxigenados na superfície do eletrodo. A limpeza do eletrodo de carbono vítreo consiste no polimento do eletrodo em um tipo específico de pano para polimento, molhado com alumina (USLU; OZKAN, 2007). A exposição do eletrodo a ácidos também faz parte do procedimento de limpeza do eletrodo (VAN DER LINDEN; DIEKER, 1980).

O pré-tratamento do eletrodo de carbono vítreo leva a formação de diversos grupos funcionais oxigenados em sua superfície, como carbonilas, hidroxilas fenólicas, lactonas, éteres e carboxilatos (MCCREERY, 2008). A presença destes grupos oxigenados modificam o comportamento da superfície em relação da adsorção e cinética de transferência de elétrons, por exemplo (MCCREERY, 2008).

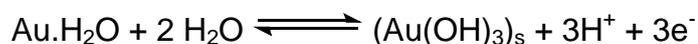
2.3 Eletrodo de Ouro

Na literatura encontram-se diversas aplicações para o eletrodo de ouro, como na fabricação de biossensores de dopamina e glicose, por exemplo (ATTA *et al.*, 2019) (JUSKA; PEMBLE, 2020), na detecção de bactérias como *E. coli* e *Mycobacterium tuberculosis* (LIN *et al.*, 2019) e também na investigação de adsorção de proteínas (MOULTON *et al.*, 2003).

O eletrodo de ouro possui comportamento semelhante ao eletrodo de platina, mas possui limites em sua janela de potencial devido a sua oxidação, que ocorre em potenciais maiores que 1,3 V vs. RHE (BURKE *et al.*, 1994). Mas, apesar disto, o eletrodo de ouro é um eletrodo eficiente e amplamente adotado para formação de eletrodos modificados.

O eletrodo possui um caráter predominantemente hidrofóbico e uma forte interação com compostos que possuem enxofre em sua estrutura. A interação dos alcanotióis causa a formação de monocamadas automontadas (SAMs) na superfície do eletrodo devido à formação termodinamicamente favorável de ligações ouro-tiol (MENDES *et al.*, 2004). Esta ligação é estável em uma ampla janela de potencial e, dessa forma, possui diversas aplicações como na fabricação de biossensores e fins analíticos. Outros grupos funcionais como $-NH_2$, $-COOH$, $-CN$, etc, também podem interagir com o eletrodo de ouro (ASLAM *et al.*, 2001).

Semelhante ao procedimento de limpeza do eletrodo de carbono vítreo, a limpeza do eletrodo de ouro consiste em mergulhar o eletrodo em solução de ácido concentrado, polir o eletrodo com alumina em suspensão e realizar ciclagens com solução de H_2SO_4 até o voltamograma não sofrer mais alterações. Quando o eletrodo de ouro está limpo, surgem três picos referentes à oxidação do ouro e um pico catódico da redução da camada de óxidos formados na superfície do eletrodo durante varredura anódica. O principal óxido de ouro formado é $Au_2O_3 \cdot H_2O$, mas também podemos ter a formação de $AuOOH$ e AuO (BRUMMER; MAKRIDES, 1964). Juodkazis e colaboradores propuseram a formação de hidróxido de ouro a partir de sua oxidação (JUODKAZIS *et al.*, 1999):



2.4 Adsorção e cinética de adsorção

A adsorção é um fenômeno relacionado à mudança de concentração de uma substância, seja íon ou molécula, nas proximidades de uma interface, em comparação com sua concentração no seio da solução (DAMASKIN; KAZARINOV, 1980). Com o estudo termodinâmico da adsorção, pode-se verificar quais são as forças responsáveis pela adsorção, como a presença de interações hidrofóbicas e existência de ligações de hidrogênio, além de ser possível determinar a forma como

ocorre a adsorção, através de ajustes em isotermas de adsorção. Estudos cinéticos informam a respeito de velocidade, reversibilidade e mecanismo de adsorção. O estudo da adsorção indica ainda questões como a rugosidade da superfície e como o pH da solução e a temperatura podem influenciar na adsorção de moléculas orgânicas em superfícies (RIBEIRO, 2005).

Interações eletrostáticas e não-eletrostáticas influenciam no processo de adsorção. As interações eletrostáticas ocorrem com espécies ionizadas, podendo haver forças atrativas ou repulsivas. Já as interações não-eletrostáticas são atrativas e incluem força de van der Waals, interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio (MORENO-CASTILLA, 2004).

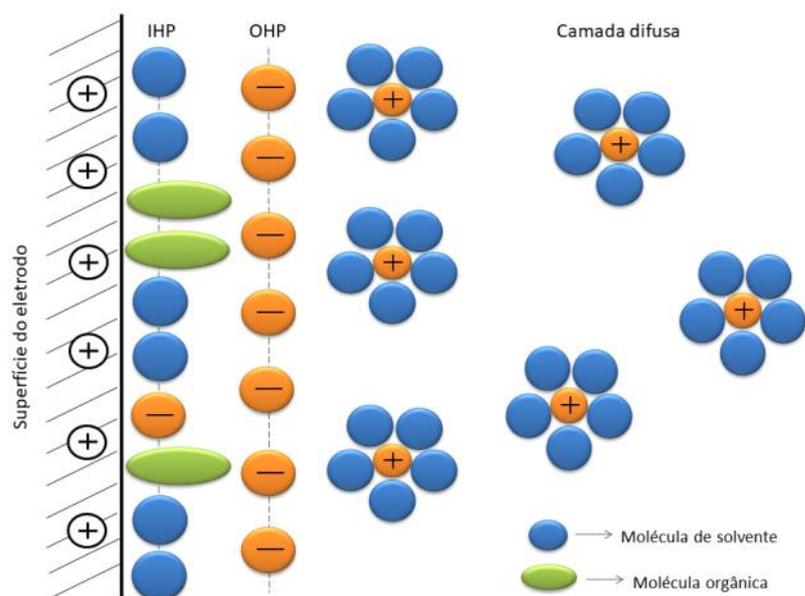
A adsorção é um processo não faradaico, ou seja, ocorre sem transferência de elétrons, em regiões de interface. As regiões de interface são uma região limite entre duas fases diferentes. Um exemplo de região de interface é a interface eletrodo/solução, onde temos um eletrodo sólido e uma solução em fase líquida. Na superfície do eletrodo há regiões conhecidas como “sítios de adsorção”, que é onde pode ocorrer a adsorção de partículas (íons ou moléculas). O número de sítios de adsorção é representado por N e o recobrimento do eletrodo é representado por θ . O recobrimento do eletrodo é dado pela razão entre o número de sítios de adsorção ocupados e o número de sítios de adsorção disponíveis. A velocidade da adsorção, $d\theta/dt$, pode ser determinada pelas mudanças no recobrimento da superfície ao longo do tempo. Quando todos os sítios de adsorção foram ocupados, $\theta = 1$. Já quando nenhum sítio está ocupado, $\theta = 0$.

Dependendo de como ocorre a ligação dos íons e moléculas às superfícies sólidas, a adsorção pode ser classificada como física ou química. A adsorção física ocorre devido a interações de van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. Os valores de entalpia de adsorção física são baixos (em torno de 20 kJ mol^{-1}) e a molécula adsorvida não perde suas características químicas. Já quando a adsorção é química, as moléculas ficam ligadas a superfície sólida através de ligações químicas, podendo haver quebra de ligações e possuem valores de entalpia de adsorção maiores quando comparados com a adsorção física (em torno de 200 kJ mol^{-1}) (ATKINS; DE PAULA, 2008).

Podemos afirmar que a adsorção ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, dentro da região de dupla camada elétrica. Na região de dupla camada elétrica temos a junção de duas fases diferentes com cargas opostas e, conseqüentemente, há uma diferença de potencial (BOCKRIS *et al.*, 2001). A corrente não faradaica surge do carregamento do capacitor da dupla camada elétrica, ou seja, da aproximação de partículas carregadas na região de interface (CHANG; PARK, 2010). A região da dupla camada elétrica possui comportamento semelhante a duas placas paralelas de capacitor. Segundo a Teoria Frumkin-Damaskin, a dupla camada elétrica pode ser representada por um modelo com dois capacitores, C_1 e C_2 , que respectivamente correspondem à área sem molécula orgânica adsorvida e à área recoberta pelas moléculas orgânicas (BARRADAS; SEDLAK, 1972).

No modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz, a adsorção ocorre no plano interno de Helmholtz (IHP). No plano externo de Helmholtz (OHP) a carga é contrabalanceada com uma camada de íons de carga oposta à carga do eletrodo e após a OHP encontra-se a camada difusa, com cátions solvatados. Os íons que estão mais próximos da superfície do eletrodo, no IHP, atuam como um dielétrico, enquanto que a superfície do eletrodo e os íons que interagem com o eletrodo a longa distância, no OHP e na camada difusa, atuam como placas de um capacitor. Podemos observar este comportamento ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz. IHP: plano interno de Helmholtz. OHP: plano externo de Helmholtz.



Fonte: A autora (2023), adaptado de (BOCKRIS *et al.*, 2001).

A Figura 2 ilustra um modelo de dupla camada elétrica, onde podemos ver que o eletrodo carregado atrai íons de carga oposta. Mas na superfície do eletrodo também há moléculas água adsorvidas e a molécula orgânica investigada. A água possui um dipolo permanente, sendo assim eletrostaticamente atraída ao eletrodo. Para a molécula orgânica adsorver, ela substitui uma molécula, ou mais, de água que está adsorvida na superfície do eletrodo (BOCKRIS *et al.*, 2001). Devido à diferença no valor da constante dielétrica da água para a constante dielétrica da molécula orgânica, é possível notar uma mudança no valor da capacitância medida quando a molécula orgânica adsorve substituindo a água. Por isso, nós somos capazes de relacionar o recobrimento do eletrodo devido à adsorção de um adsorbato com mudanças no valor da capacitância.

De acordo com a equação de adsorção de Gibbs, quando a superfície do eletrodo está altamente carregada, as moléculas orgânicas neutras estão desorvidas, por possuírem um baixo valor de constante dielétrica, sendo substituídas por uma camada de água, cuja constante dielétrica é maior. A adsorção das moléculas orgânicas neutras aconteceria próximo ao ponto de carga zero (pzc) do eletrodo (DAMASKIN, 1965). Quando o eletrodo não está no seu pzc, uma camada de água com as moléculas orientadas é formada na superfície do eletrodo. A contribuição na capacitância devido às moléculas de água é muito pequena, de modo que a capacitância da dupla camada pode ser considerada apenas com a contribuição dos íons adsorvidos (BOCKRIS *et al.*, 2001).

Com o início do processo de adsorção das moléculas orgânicas, temos na superfície do eletrodo áreas com moléculas orgânicas adsorvidas (A_1) e áreas sem moléculas orgânicas adsorvidas (A_2). Desse modo, podemos calcular a capacitância total, C , assumindo o modelo de placas paralelas de capacitor, relacionando a capacitância com recobrimento do eletrodo da seguinte forma:

$$C = C_1 + C_2 = \frac{A_1}{d_1} \varepsilon_1 + \frac{A_2}{d_2} \varepsilon_2 = \theta A \frac{\varepsilon_1}{d_1} + (1 - \theta) A \frac{\varepsilon_2}{d_2} = \theta k_1 + (1 - \theta) k_2$$

$$C = k_2 + (k_1 - k_2)\theta \quad \text{Eq. 1}$$

sendo C o valor total da capacitância, C_1 a capacitância onde há adsorbato adsorvido, C_2 a capacitância quando não há adsorbato adsorvido, d_1 é a distância entre a superfície do eletrodo e o OHP referente à área onde há adsorbato

adsorvido, d_2 é a distância entre a superfície do eletrodo e o OHP referente à área onde não há adsorbato adsorvido, ε_1 é a constante dielétrica do adsorbato, ε_2 é a constante dielétrica da água, θ é o recobrimento do eletrodo, k_1 é $A \frac{\varepsilon_1}{d_1}$ e k_2 é $A \frac{\varepsilon_2}{d_2}$.

Temos então uma relação entre recobrimento e capacitância que também pode ser representado por (BARRADAS; SEDLAK, 1972):

$$\theta = \frac{C_{m\acute{a}x} - C}{C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}} \quad \text{Eq. 2}$$

onde C é a capacitância, $C_{m\acute{a}x}$ é a capacitância quando $\theta = 0$, ou seja, quando todos os sítios de adsorção estão disponíveis e $C_{m\acute{i}n}$ é o valor da capacitância quando $\theta = 1$, que é quando todos os sítios estão ocupados pelo analito em questão. Com experimentos de impedância eletroquímica podemos extrair os valores de $C_{m\acute{a}x}$ e $C_{m\acute{i}n}$.

A adsorção pode ocorrer de diferentes maneiras, já que o processo consiste em mais de uma etapa. A etapa lenta é a limitante, sendo a responsável pela velocidade da adsorção. A adsorção pode ser limitada pela difusão das moléculas do seio da solução até a região de interface ou pode ser limitada pelo processo de adsorção em si. Diversos modelos cinéticos foram propostos, de modo a melhor descrever a adsorção e, dessa maneira, determinar a reversibilidade da reação, a constante de velocidade e a etapa limitante do processo de adsorção.

2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção relacionam a concentração inicial de um adsorbato com seu excesso na interface. Como o próprio nome diz, esta relação é observada em uma temperatura fixa (EVERETT, 1972). O excesso da superfície, Γ , pode ser encontrado pela relação:

$$\Gamma = \frac{n_{ads}}{A} \quad \text{Eq. 3}$$

onde n_{ads} é o número de mols da espécie adsorvida e A é a área do adsorbato.

Outra forma de representar a quantidade de espécie adsorvida em um adsorbato é através do recobrimento da superfície, representado pela letra θ . O recobrimento é uma fração do excesso da superfície:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad \text{Eq. 4}$$

onde Γ_s é o valor da quantidade adsorvida no caso da formação de uma monocamada, ou seja, quando todos os sítios de adsorção estão ocupados.

Existem diversos modelos de isoterma, a depender das condições do sistema e de como ocorre a adsorção. Nos tópicos a seguir serão explanados os modelos adotados nesta pesquisa.

2.5.1 *Isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir é uma das mais famosas isotermas e também uma das mais simples (LANGMUIR, 1916) (LANGMUIR, 1917) (LANGMUIR, 1918). Para que possa ser adotada, algumas condições devem ser assumidas:

- ✓ A adsorção não vai além de uma única monocamada;
- ✓ A superfície não possui rugosidades;
- ✓ A interação entre as partículas do adsorbato é desprezível, sendo levadas em consideração apenas as interações com a superfície em que adsorvem;
- ✓ A adsorção é reversível, de modo que há um equilíbrio dinâmico entre o processo de adsorção e de dessorção.

Quando falamos em adsorção de líquidos em superfícies sólidas, podemos representar o modelo da isoterma por:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Kc \quad \text{Eq. 5}$$

onde K é a constante de equilíbrio, c é a concentração e θ é o recobrimento. A constante K é a razão entre a constante de adsorção k_a e a constante de dessorção, k_d . Esta equação pode ser linearizada, assumindo a forma:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad \text{Eq. 6}$$

Dessa maneira, o coeficiente linear da reta no gráfico de c/θ versus c nos permite encontrar o valor de K e a partir de K , pode-se calcular o valor da energia livre de Gibbs do processo de adsorção da molécula que está sendo estudada.

2.5.2 Isoterma de Frumkin

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Frumkin assume que as interações laterais não podem ser desprezadas, ou seja, é necessário levar em conta as interações entre as moléculas de adsorbato (BOCKRIS *et al.*, 2001). A isoterma de Frumkin é baseada no modelo das duas placas paralelas de capacitor. Uma das formas de representar a isoterma é

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2A\theta} = Kc \quad \text{Eq. 7}$$

onde A é o parâmetro de interação entre as moléculas de adsorbato. A isoterma de Langmuir é justamente o caso da isoterma de Frumkin quando essas interações laterais podem ser desprezadas. Quando $A > 0$, há atração entre as moléculas adsorvidas, $A < 0$ implica em repulsão e $A = 0$ reduz a isoterma de Frumkin a de Langmuir.

A isoterma de Frumkin pode ser linearizada, assumindo a seguinte forma:

$$\ln \frac{\theta}{(1-\theta)c} = 2A\theta + \ln K \quad \text{Eq. 8}$$

Temos uma relação linear quando construímos um gráfico do termo à esquerda da Eq. 8 versus θ . O coeficiente linear da Eq. 8 fornece o valor da constante de equilíbrio, K, enquanto que o coeficiente angular fornece o valor das interações laterais, A. Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Frumkin é uma equação transcendental, ou seja, para encontrar o valor de θ , devemos fazer uso de cálculo numérico, pois não é possível isolar θ na isoterma de Frumkin.

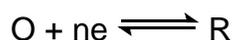
2.6 Métodos de investigação do processo de oxidação e adsorção da amoxicilina

2.6.1 Voltametria Cíclica

Uma das principais técnicas eletroquímicas investigativas é a voltametria cíclica (VC). Com ela, é possível estudar fenômenos em que ocorre a transferência de elétrons ou fenômenos de adsorção em interfaces solução/sólido. Os voltamogramas são gráficos que apresentam como a corrente se comporta com a variação do potencial elétrico aplicado. O sentido da varredura do potencial pode

causar reações de oxidação ou redução (ELGRISHI *et al.*, 2018). A aplicação de uma sobretensão negativa, ou seja, uma varredura no sentido negativo provoca a redução. Este sentido de varredura é o sentido catódico. Já a aplicação de uma sobretensão positiva, que é uma varredura no sentido anódico, provoca oxidação.

Assumindo uma reação eletroquímica reversível começando no sentido catódico:



A relação entre as espécies oxidada e reduzida em solução pode ser descrita pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(O)}{(R)} \quad \text{Eq. 9}$$

onde E é o potencial, E^0 é o potencial padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, n é o número de elétrons transferidos no processo, F é a constante de Faraday, (O) é a atividade da espécie oxidada e (R) é a atividade da espécie reduzida.

Com a varredura do potencial durante o experimento de voltametria cíclica, a concentração das espécies em solução próximas a superfície do eletrodo muda de acordo com a equação de Nernst e a resposta é obtida na forma de corrente elétrica. Ao varrer no sentido negativo, ocorre um aumento da concentração da espécie reduzida próxima à superfície do eletrodo, diminuindo a quantidade da espécie oxidada. O resultado é o surgimento e crescimento de um pico catódico. Neste ponto, a corrente dependerá da difusão de mais espécie oxidada para a superfície do eletrodo. Ao continuar a varredura no sentido negativo, o valor da corrente de pico atinge um máximo e depois a velocidade de difusão da espécie oxidada diminui, resultando na diminuição da corrente. Ao alterar o sentido da varredura, aplicando potenciais cada vez mais positivos, estamos estimulando a oxidação, então surge um pico anódico, similar ao catódico. Se o processo redox for de um elétron e reversível, a separação entre os picos anódico e catódico será de 59,1 mV a 25 °C, de acordo com a equação de Nernst. Quanto mais lenta é a cinética de transferência de elétrons, maior será a distância entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e o potencial de pico catódico (E_{pc}).

A corrente que surge nas voltametrias depende da difusão das espécies do seio da solução para a interface eletrodo/solução e da reação de transferência de elétrons. A constante de transferência de elétrons para o processo da varredura direta (neste caso, redução) pode ser descrita como:

$$k_f = k^0 \exp \left[\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad \text{Eq. 10}$$

sendo k^0 a constante de velocidade padrão de transferência de elétrons, α é o coeficiente de transferência e $E^{0'}$ o potencial padrão formal de redução. O termo α varia de zero a unidade e surge por que apenas uma fração da energia aplicada no sistema diminuirá a barreira de energia de ativação (MABBOTT, 1983). Para a oxidação, a Eq. 10 terá um termo $(1-\alpha)$ no lugar de $-\alpha$.

A reversibilidade do processo redox depende da cinética ser “rápida” ou “lenta”, estando diretamente relacionada a constante de velocidade da reação eletroquímica. Quando a cinética é rápida, o sistema atinge o equilíbrio Nernstiano, de modo que a concentração das espécies oxidada e reduzida podem ser determinados pela equação de Nernst. No caso irreversível este equilíbrio não é atingido (COMPTON; BANKS, 2018).

Matsuda e Ayabe sugeriram em seu trabalho (MATSUDA; AYABE, 1955) que a reversibilidade poderia ser descrita pelo parâmetro Λ :

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left(\frac{FDv}{RT}\right)^{1/2}} \quad \text{Eq. 11}$$

sendo k^0 a constante de velocidade padrão de transferência de elétrons, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão, v a velocidade de varredura, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Temos que para um caso reversível,

$$\Lambda \geq 15, k^0 \geq 0,3 v^{1/2} \text{ cm s}^{-1}$$

para um caso quasi-reversível,

$$15 > \Lambda > 10^{-3}, 0,3 v^{1/2} > k^0 > 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm s}^{-1}$$

e para um caso irreversível,

$$\Lambda \leq 10^{-3}, k^0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$$

assumindo $\alpha = 0,5$.

Dependendo da cinética, o voltamograma apresentará comportamentos diferentes e obedecerá a determinadas equações. Quando a cinética de transferência de elétrons é reversível, limitada por difusão e não é complicada por reações químicas acopladas, a equação de Randles-Sevcik consegue descrever a dependência da corrente em função da velocidade de varredura (BARD; FAULKNER, 2000):

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2} \quad \text{Eq. 12}$$

onde i_p é a corrente de pico, n é o número de elétrons transferidos, A é a área da superfície do eletrodo, c é a concentração do analito no seio da solução, F é a constante de Faraday, v é a velocidade de varredura, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e D é o coeficiente de difusão. A distância entre os picos anódico e catódico será de $59,1/n$ mV e o potencial de pico será independente da velocidade de varredura adotada.

Quando a cinética é reversível, porém limitada pela adsorção do adsorbato, os picos anódico e catódico serão simétricos, não havendo distância entre os mesmos e a corrente dependerá linearmente da velocidade de varredura (BARD; FAULKNER, 2000):

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad \text{Eq. 13}$$

sendo Γ a concentração superficial da espécie adsorvida.

Para processos irreversíveis, as equações apresentadas anteriormente não são aplicáveis. Quando o processo é irreversível, limitado por difusão e sem reação química acoplada, temos a seguinte relação (BARD; FAULKNER, 2000):

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n')^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq. 14}$$

com n' sendo o número de elétrons transferidos na etapa limitante e α o coeficiente de transferência.

No caso da cinética irreversível, a distância entre os picos anódico e catódico será maior que $59,1/n$ mV, podendo inclusive não aparecer o pico da varredura reversa. Além disso, a distância entre os picos aumenta com o aumento da

velocidade de varredura. Na Eq. 15, temos a relação entre o potencial de pico, E_p , e a velocidade de varredura para a cinética irreversível.

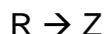
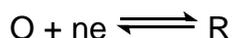
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n' F} \left[0,780 + \ln \frac{D^{1/2}}{k^0} + \ln \left(\frac{\alpha n' F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad \text{Eq. 15}$$

Pela Eq. 15, um gráfico de E_p versus raiz da velocidade de varredura possui uma inclinação que é proporcional a α e ao número de elétrons da etapa limitante da reação.

Para sistemas quasi-reversíveis, a solução matemática é mais complexa, os picos ficam mais largos, de modo que não é possível determinar o número de elétrons a partir da largura do voltamograma e a corrente de pico não é mais proporcional a raiz da velocidade de varredura. Geralmente para contornar este problema, os pesquisadores procuram trabalhar em sistemas reversíveis ou irreversíveis, controlando a velocidade de varredura das voltametrias.

É comum o caso em que reações químicas ocorram antes ou depois de processos redox. A análise das reações químicas acopladas é realizada a partir do comportamento das correntes anódica e catódica. Diversos são os mecanismos com reações química acopladas. Dentre eles podemos citar o mecanismo EC, que é quando após uma reação eletroquímica ocorre uma reação química, CE, que é quando há uma reação química anterior à reação eletroquímica, EE onde há duas transferências de elétrons seguidas e ECE, quando há reação eletroquímica, seguida de reação química, seguida de outra reação eletroquímica. As reações química e eletroquímicas podem ser reversíveis, irreversíveis ou quasi-reversíveis. (MABBOTT, 1983).

Uma maneira de verificar se há reação química acoplada é através do comportamento da corrente de pico das voltametrias. A razão entre a corrente da reação direta e a corrente da reação inversa, em função da velocidade de varredura, possui diferentes comportamentos a depender de qual o mecanismo da reação. Quando a transferência de elétrons é reversíveis e sem reação química acoplada, a razão entre a corrente de pico anódica e catódica é igual a um. Quando há reação química acoplada, esta razão difere, pois a corrente é afetada pelo consumo (ou geração) de espécies na interface. Por exemplo, se temos o caso de um mecanismo $E_r C_i$, onde:



A conversão de R a Z faz com que a corrente de varredura reversa seja menor que a corrente da varredura direta, pois parte da espécie R que deveria ser oxidada a O, foi convertida em uma espécie que não participa da atividade redox em questão. A depender a constante de velocidade da reação química, é possível que nem apareça o pico de oxidação. Portanto, um gráfico de i_r/i_d versus velocidade de varredura, onde i_r é a corrente da varredura reversa e i_d é a corrente de varredura direta, é capaz de indicar a presença de reações químicas acopladas nas voltametrias cíclicas.

A presença de reações químicas acopladas pode complicar o tratamento tradicional dos voltamogramas. Uma maneira de contornar este problema é adotando técnicas de convolução, que convertem as curvas de i vs E para uma forma semelhante à voltamogramas de estado estacionário, que podem ser analisadas mais facilmente (BARD; FAULKNER, 2000). Softwares de programas podem ser adotados para executar os cálculos da convolução.

A solução para a equação de difusão no caso de difusão linear semi-infinita pode ser escrita da seguinte forma:

$$c_O(0, t) = c - \frac{1}{nFAD^{1/2}} \left[\frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u)}{t-u^{1/2}} du \right] \quad \text{Eq. 16}$$

onde $c_O(0,t)$ é a concentração local na superfície do eletrodo e no tempo t , c é a concentração do analito no seio da solução e o termo entre colchetes é a convolução da corrente, que pode ser representado por $I(t)$.

Em condições controladas puramente por difusão, $I(t)$ deve atingir um valor limite, I_l , onde

$$I_l = nFAD^{1/2}c \quad \text{Eq. 17}$$

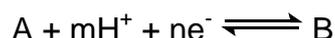
de modo que

$$c_O(0, t) = \frac{[I_l - I(t)]}{nFAD^{1/2}} \quad \text{Eq. 18}$$

Como é possível notar, a Eq. 18 é semelhante ao caso dos voltamogramas em estado estacionário. Estas equações apresentadas anteriormente não dependem

da reversibilidade da reação. A depender da cinética da reação e do mecanismo da reação existem equações que relacionam potencial de pico e $I(t)$. Estas equações serão melhor discutidas na seção de Resultados e Discussão.

Experimentos de voltametria cíclica variando o pH da solução também são capazes de fornecer informações acerca da transferência de prótons e elétrons (COMPTON; BANKS, 2018). Para uma reação do tipo



onde se tem uma cinética eletroquimicamente reversível, pode-se escrever a equação de Nernst da reação:

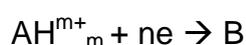
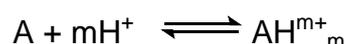
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[A][H^+]^m} \quad \text{Eq. 19}$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[B]}{[A]} - 2,303 \frac{mRT}{nF} pH \quad \text{Eq. 20}$$

onde E pode ser o potencial de pico e E^0 é o potencial padrão. O potencial de pico, neste caso, varia de $2,303 \frac{mRT}{nF}$ por unidade de pH. Com o aumento do pH, o potencial desloca para o sentido negativo proporcionalmente à razão m/n .

Agora, quando a reação é eletroquimicamente irreversível, temos a transferência de elétrons e prótons acontecendo em diferentes etapas:



A dependência do potencial de pico com o potencial será diferente do caso reversível, sendo descrita pela equação:

$$E_p = const + \frac{RT}{(n'+\alpha)F} \ln \frac{[H^+]^m}{K + [H^+]^m} \quad \text{Eq. 21}$$

onde K é a constante de equilíbrio, α é o coeficiente de transferência e n' é o número de elétrons transferidos antes da etapa limitante da reação. Se $[H^+]^+ \ll K$,

$$E_p \sim const - \frac{2,303RTm}{(n'+\alpha)F} pH + \frac{2,303RTm}{(n'+\alpha)F} \log_{10} K \quad \text{Eq. 22}$$

Como mostra a Eq. 22, o potencial de pico de redução é deslocado para potenciais mais negativos com o aumento do pH. Já quando $[H^+]^+ \gg K$,

$$E_p \sim \text{const} \quad \text{Eq. 23}$$

não havendo deslocamento do potencial de pico com a variação do pH.

2.6.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) estuda a resposta de um sistema a aplicação de um potencial ou sinal de corrente alternada, AC, periódica de baixa amplitude (LASIA, 1999). As medidas são realizadas a diferentes frequências, por isso a técnica trata-se de uma espectroscopia. Esta técnica eletroquímica é capaz de fornecer informações sobre a interface estudada, reações que ocorrem na interface e sua estrutura (LASIA, 1999), além de fornecer valores de grandezas como constantes de velocidade, de difusão (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005), o circuito elétrico equivalente que melhor descreve o sistema eletroquímico estudado e seus parâmetros (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Assim, a EIE pode ser adotada em diversas pesquisas que envolvam reações que ocorrem em regiões de interface, como é o caso eletrodo/solução.

Lisdat e Schäfer destacam em seu artigo de revisão os usos recorrentes da EIE no estudo de mecanismos de corrosão, caracterização de transporte de carga por membranas e interfaces membrana/solução e na otimização de baterias, mas também comenta a aplicação da técnica no estudo de biossensores (LISDAT; SCHÄFER, 2008). Já Chang e Park (CHANG; PARK, 2010) reuniram uma lista de aplicações da EIE como síntese eletroquímica, caracterização e degradação de polímeros condutores e aplicações na área de fotoeletroquímica como em células solares sensibilizadas com corante e caracterização de propriedades de transporte de elétrons. Também há aplicações da EIE na área de saúde, como no desenvolvimento de biossensores para detecção de patógenos (CESEWSKI; JOHNSON, 2020) e na ciência neural (KRUKIEWICZ, 2020).

A EIE é baseada no fenômeno de impedância em sistemas elétricos. A impedância, assim como a resistência, está relacionada com a dificuldade da passagem de corrente elétrica em um circuito. Quando a corrente é do tipo contínua (DC), os resistores oferecem resistência e dissipam energia na forma de calor. Quando a corrente é alternada (AC), capacitores e indutores se opõem a essa passagem de corrente, armazenando energia na forma de campos elétricos e

magnéticos, respectivamente. Assim, podemos afirmar que estes elementos não possuem propriamente uma “resistência” e sim uma reatância. A impedância é então associada à resistência e as reatâncias da seguinte forma:

$$Z = \sqrt{R_e^2 + (X_L + X_C)^2} \quad \text{Eq. 24}$$

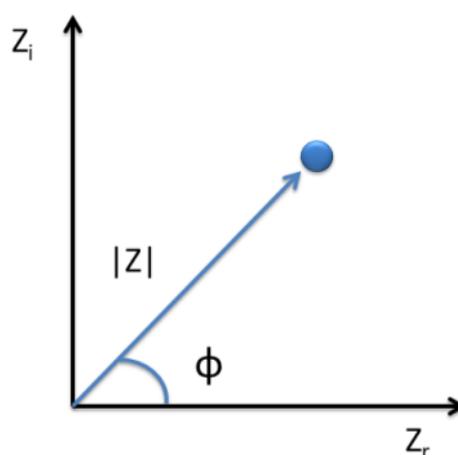
sendo Z a impedância, R_e é a resistência, X_L é a reatância indutiva e X_C é a reatância capacitiva. A impedância abrange, assim, componentes ôhmicos (resistência) e não-ôhmicos (reatância).

Assim como a resistência, a impedância pode ser representada de maneira similar a Lei de Ohm, na forma de uma razão entre potencial e corrente elétrica, em função da corrente i e da frequência ω .

$$Z(i\omega) = \frac{E(i\omega)}{I(i\omega)} \quad \text{Eq. 25}$$

Como a impedância é composta por componentes real, Z_r , e imaginária, Z_i , também é possível representá-la em um plano complexo, como é possível visualizar na Figura 3.

Figura 3 – Representação da impedância em um plano complexo.



Fonte: A autora (2023).

Dessa maneira podemos observar que a impedância possui componente real, imaginária, módulo e ângulo de fase. Podemos representar a impedância também na forma polar, relacionando o módulo, $|Z|$ e o ângulo de fase, ϕ .

$$Z = |Z|e^{i\phi} \quad \text{Eq. 26}$$

Orazem e Tribollett (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008) apresentaram em seu livro que é possível converter os valores de impedância em capacitância da dupla camada elétrica. Para valores de frequência tendendo a infinito, a capacitância efetiva (C_{ef}) pode ser igualada a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}), independente de qual circuito (bloqueante ou reativo) melhor descreva o sistema:

$$C_{ef} = C_{dl} = \frac{-1}{\omega Z_i} \quad \text{Eq. 27}$$

A capacitância efetiva é um número real e pode ser usada para determinar quantitativamente a capacitância total do sistema. Na região de alta frequência, ocorre o bloqueamento da corrente faradaica. Assim, o único fenômeno observado é o relacionado ao carregamento/descarregamento da região de dupla camada elétrica (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Com os valores de capacitância em mãos, torna-se possível elucidar quantitativamente questões a respeito dos fenômenos que ocorrem na região na interface eletrodo/solução.

Para obter um espectro de impedância eletroquímica, é aplicado um potencial contínuo e um sinal alternado de baixa amplitude, variando o valor da frequência dentro de uma faixa estabelecida e obtendo-se a resposta na forma de corrente. Um experimento de impedância fornece gráficos de Nyquist (Z_r vs Z_i) e gráficos de Bode ($\log f$ vs ϕ e $\log f$ vs $\log |Z|$). Com os valores de Z_i extraídos dos gráficos de Nyquist, podemos adotar a Eq. 27 para calcular a capacitância de dupla camada e aplicar os valores de capacitância na Eq. 2, para diferentes valores de recobrimento do eletrodo, e por fim ajustar os resultados em um modelo de isoterma de adsorção, que nos fornece a maneira da adsorção, se há influência de interações laterais e também nos fornece a constante de equilíbrio.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Determinar o mecanismo de oxidação da amoxicilina e sua adsorção em eletrodo de carbono vítreo e em eletrodo de ouro a partir de experimentos de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, comparando com o que já se tem relatado na literatura.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar voltametrias cíclicas em diferentes velocidades e em diferentes pHs adotando eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de ouro;
- Estudar os picos presentes nos voltamogramas, determinar a cinética do mecanismo de oxidação, o número de elétrons transferidos e, quando presente, a reação química acoplada;
- Determinar a partir de qual grupo funcional ocorre a oxidação;
- Ajustar os resultados dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica nos eletrodos de carbono vítreo e de ouro em modelos de isoterma de adsorção;
- Extrair valor de ΔG_{ads} e determinar as forças que agem no processo de adsorção na interface eletrodo/solução.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Procedimentos Experimentais

4.1.1 Soluções e Aparelhagem

Água deionizada ultra pura (resistividade $18,2 \text{ mol L}^{-1} \Omega \text{ cm}$) foi adotada durante todo o procedimento experimental, incluindo no preparo de soluções, lavagem de vidraria e enxágue de eletrodos. Foi empregada para o tratamento da superfície do eletrodo de carbono vítreo uma solução de HNO_3 68-70% (Alphatec) concentrada, uma solução de H_2SO_4 95-97% (Sigma-Aldrich) para a lavagem de vidrarias e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ diluída do ácido concentrado para as ciclagens de limpeza. Como eletrólito de suporte foi utilizado KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck) e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Química Moderna). Foram preparadas soluções estoque de Amoxicilina (Sigma-Aldrich) de 4 mmol L^{-1} em KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 4 mmol L^{-1} de AMX em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para serem diluídas e adotadas nos estudos experimentais. Para acidificar a solução foi adotado H_2SO_4 95-97% (Sigma-Aldrich) e para basificar, KOH (Synth).

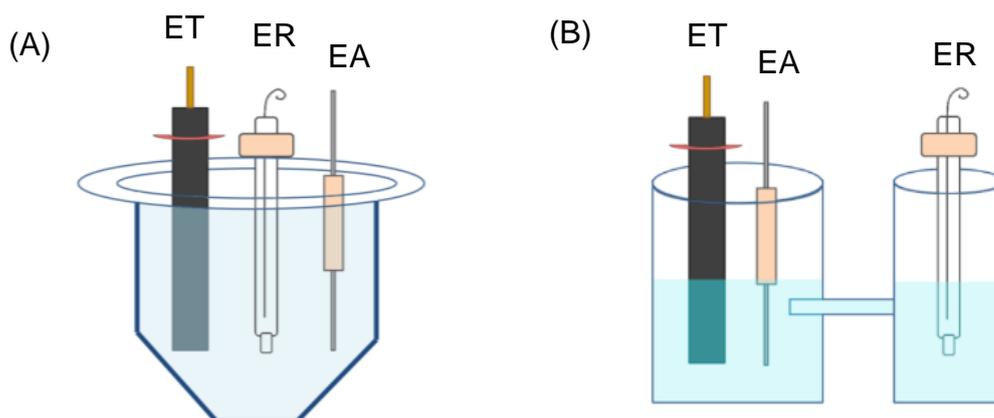
A água deionizada ultra pura foi obtida através de um sistema de purificação da Millipore, modelo Direct-Q 3 UV. Para preparo das soluções foi adotada uma balança analítica Mettler AE 260 DeltaRange, com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$. O aparelho de ultrassom adotado foi o modelo UltraCleaner, da Unique. As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato Gamry (potenciostato/galvanostato/ZRA referência 600TM) com as células mantidas em uma gaiola de Faraday (Gamry Vista Shield).

4.1.2 Célula Eletroquímica e Eletrodos

Para os procedimentos experimentais foram adotadas células de vidro onde ficavam as soluções (eletrolítica e de investigação) e os três eletrodos: de trabalho (ET), auxiliar (EA) e de referência (ER). Os eletrodos de trabalho adotados foram um eletrodo de carbono vítreo da marca BASi, de área $0,07068 \text{ cm}^2$ e um eletrodo de ouro também da BASi, de área $0,020106 \text{ cm}^2$. O eletrodo auxiliar foi um fio de platina e o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl com solução saturada de KCl em seu interior. A célula eletroquímica com eletrodo de carbono vítreo pode ser

representada pela Figura 4 (A), onde foi utilizada uma célula cônica de um único compartimento.

Figura 4 – Representação esquemática da célula eletroquímica montada para os procedimentos experimentais adotando como eletrodo de trabalho (A) carbono vítreo e (B) ouro. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência, EA = eletrodo auxiliar.



Fonte: A autora (2023).

Para os experimentos com eletrodo de ouro, a célula montada foi a apresentada na Figura 4 (B), onde o eletrodo de ouro fica separado do eletrodo de referência por um capilar com membrana porosa, que diminui o fluxo de íons cloreto para a região do eletrodo de trabalho, pois sabe-se que os íons cloretos afetam a oxidação do ouro. Dentro da célula eletroquímica foi adicionada a solução do eletrólito de suporte.

4.1.3 Procedimento de Limpeza

A limpeza do sistema é crucial para obterem-se resultados confiáveis, reprodutíveis e de qualidade. Para a limpeza do eletrodo de trabalho, foi adotada uma metodologia semelhante à usada por Ribeiro (RIBEIRO, 2005), com adaptações que melhor se encaixaram neste trabalho. O procedimento de limpeza tanto para o eletrodo de carbono vítreo como para o de ouro são semelhantes, diferindo apenas no tempo de polimento e nas ciclagens de limpeza. Para o eletrodo de carbono vítreo, a metodologia foi a seguinte: O ET foi mergulhado em solução de HNO_3 concentrado por 10 minutos, depois foi enxaguado com jatos de água

deionizada, seguidos de polimento em pano metalográfico molhado com alumina 0,5 μm de diâmetro por 5 minutos. Depois, o eletrodo foi posto em um béquer contendo água deionizada e foi sonicado em aparelho de ultrassom por 10 minutos. Após lavar os ER e EA com água deionizada, a célula eletroquímica foi montada como se encontra ilustrada na Figura 4 (A), contendo 10 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Com a célula eletroquímica montada, foram realizadas voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, por 10 ciclos, em uma janela de potencial entre 2,0 V e -1,1 V. Depois, foi realizada uma varredura mais lenta, a 20 mV s⁻¹, em uma janela de potencial mais fechada, entre 1,6 V e -0,9 V, com 2 ciclos apenas.

Para o eletrodo de ouro, a metodologia de limpeza foi a seguinte: O ET foi mergulhado em solução concentrada de HNO₃ por 10 minutos, depois foi enxaguado com jatos de água deionizada, seguidos de polimento em pano metalográfico molhado com alumina 0,5 μm de diâmetro por 3 minutos. Depois, o eletrodo foi posto em um béquer contendo água deionizada e foi sonicado em aparelho de ultrassom por 10 minutos. Após lavar os ER e EA com água deionizada, a célula eletroquímica foi montada, como se encontra ilustrada na Figura 4 (B), contendo 10 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Com a célula eletroquímica montada, foram realizadas voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹, por 90 ciclos, em uma janela de potencial entre 2,0 V e -0,3 V. Depois, é realizada uma varredura mais lenta, a 20 mV s⁻¹, em uma janela de potencial mais fechada, entre 1,6 V e 0,2 V, com 2 ciclos apenas. É constatada a limpeza do sistema ao verificar o surgimento dos picos de formação da camada de óxidos no eletrodo acima de 1 V e o pico de redução da camada de óxidos próximo a 1 V.

4.1.4 Voltametrias Cíclicas

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi adotada como método de limpeza do eletrodo de trabalho, como método investigativo e também de caracterização da solução com AMX. Após o procedimento de limpeza, foram realizadas voltametrias cíclicas para investigar possíveis processos redox e adsorção na interface do

sistema solução/eletrodo, com diferentes soluções eletrolíticas, a depender do experimento, e diferentes concentrações de amoxicilina.

4.1.4.1 Voltametrias a diferentes velocidades

Como eletrólito de suporte foi adotado KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, devido aos íons fluoreto não adsorverem especificamente no eletrodo de trabalho de carbono vítreo e no eletrodo de ouro. Entre cada experimento de voltametria cíclica foi realizada a limpeza do eletrodo de trabalho, para garantir que uma superfície livre de qualquer filme que possa ter sido formado no eletrodo durante as ciclagens. As velocidades adotadas neste estudo foram: 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 200 mV s^{-1} . O intervalo de potencial adotado foi de $-0,1 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$.

Com o eletrodo de ouro, não foi observado a diminuição dos picos com as ciclagens, de modo que não foi necessário realizar limpeza entre as diferentes medidas. As velocidades adotadas foram 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s^{-1} . O intervalo de potencial adotado foi de $0,2 \text{ V}$ a $1,3 \text{ V}$.

A concentração de AMX adotada para os estudos a diferentes velocidades, tanto para eletrodo de carbono vítreo, como para eletrodo de ouro, foi de 1 mmol L^{-1} .

4.1.4.2 Voltametrias a diferentes pHs

A fim de investigar o comportamento dos picos redox, foi realizado um estudo em diferentes pHs para o eletrodo de carbono vítreo. Para soluções com pH ácido, foi adotado Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte e para pH básico foi adotado KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foram preparadas as seguintes soluções estoque para mudar o pH do meio: $10 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$.

Os pHs iniciais adotados foram 2, 4, 5, 7,46, 8,22 e 11. Para o meio atingir pH 2, foi adicionado $10 \mu\text{L}$ de $10 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na célula eletroquímica. Para pH 4, foi adicionado $10 \mu\text{L}$ de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Para pH 5, foi adicionado $1 \mu\text{L}$ de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. O pH 7,46 é o valor teórico de pH para solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . O pH 8,22 é o valor teórico de pH para solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KF. Por fim, o pH 11 foi obtido adicionado $10 \mu\text{L}$ de 1 mol L^{-1} de KOH na célula eletroquímica.

As velocidades adotadas para estudo foram 5 mV s^{-1} e 60 mV s^{-1} . A janela de potencial adotada foi de $-0,1 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$. A concentração de AMX utilizada para os estudos a diferentes pHs foi de 1 mmol L^{-1} .

Da mesma forma que nas medidas a diferentes velocidades, o eletrodo também foi submetido ao procedimento de limpeza entre cada medida a diferente pH.

Já com eletrodo de ouro, foram realizados estudos no seguinte valores iniciais de pHs: 2, 4, 7,46 e 8,22. Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi adotado como eletrólito de suporte para pHs menores que 8,22 e para pH 8,22 foi adotado KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. A metodologia para alterar o pH do meio foi a mesma adotada com eletrodo de carbono vítreo, adicionando H_2SO_4 na célula eletroquímica para acidificar quando necessário. A velocidade adotada nesse estudo foi de 5 mV s^{-1} e a concentração de AMX foi de 1 mmol L^{-1} . A janela de potencial foi 0,2 a 1,3 V.

4.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Antes de qualquer medida de impedância, o eletrodo de trabalho era submetido ao procedimento de limpeza descrito anteriormente. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o uso de um potenciostato. A janela de frequência adotada foi de 10^5 a 10^{-1} Hz , com potencial AC fixo em 10 mV . A região escolhida para fazer os experimentos de adsorção foi determinada após realização de voltametria cíclica para encontrar a faixa de potencial da região de dupla camada elétrica, região em que só ocorrem processos não-faradaicos. Os experimentos de impedância foram intercalados com voltametrias cíclicas na região da dupla camada elétrica.

4.1.5.1 Medidas de adsorção no eletrodo de carbono vítreo

Após determinação da região de dupla camada elétrica, foi decidido realizar os experimentos de adsorção na faixa de potencial entre $0,3$ e $0,7 \text{ V}$, adotando os seguintes potenciais DC: $0,3$, $0,4$, $0,5$, $0,6$ e $0,7$. As concentrações de AMX adotadas para este estudo foram: $0,5$, 1 , $1,5$, 2 , $2,5$ e 3 mmol L^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicata. Medidas de impedância sem AMX na célula, apenas

com o eletrólito de suporte, foram realizadas para servir como controle. O eletrólito de suporte adotado foi KF 0,1 mol L⁻¹.

4.1.5.2 Medidas de adsorção no eletrodo de ouro

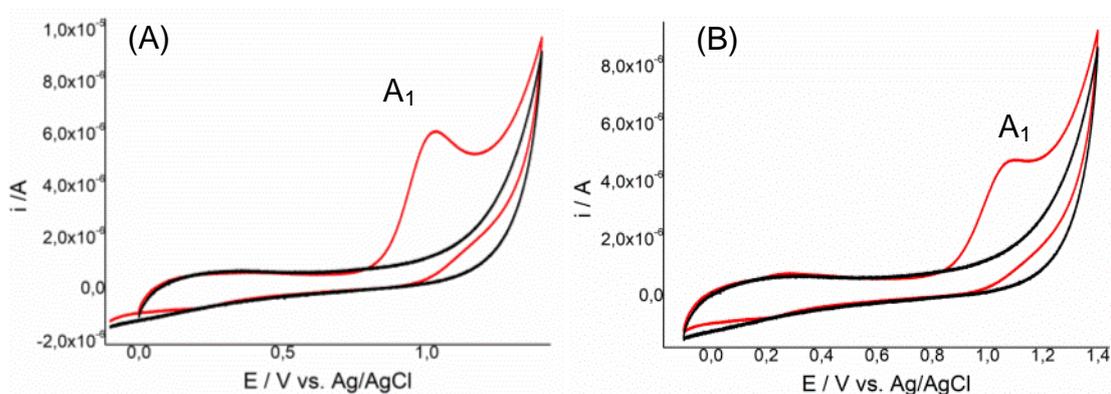
Após determinação da região de dupla camada elétrica, foi decidido realizar os experimentos de adsorção na faixa de potencial entre 0,3 e 0,6 V, adotando os seguintes potenciais DC: 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,55 e 0,6 V. As concentrações de AMX adotadas para este estudo foram: 5, 10, 15 e 20 μmol L⁻¹. Os experimentos foram realizados em triplicata. Medidas de impedância sem AMX na célula, apenas com o eletrólito de suporte, foram realizadas para servir como controle. O eletrólito de suporte adotado foi KF 0,1 mol L⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo voltamétrico em eletrodo de carbono vítreo

Para iniciar a investigação do comportamento eletroquímico da AMX, começamos o estudo realizando experimentos de voltametria cíclica, com KF 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte e adotando velocidade de varredura igual a 5 mV s⁻¹. Os voltamogramas encontram-se apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Voltametria cíclica sem AMX (curva preta) e com 1 mmol L⁻¹ AMX (curva vermelha). Solução eletrolítica: KF 0,1 mol L⁻¹, pH 8,22. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Intervalo de potencial: -0,6 V a 1,6 V. Eletrodo de carbono vítreo. (A) Primeiro ciclo, (B) Segundo ciclo.



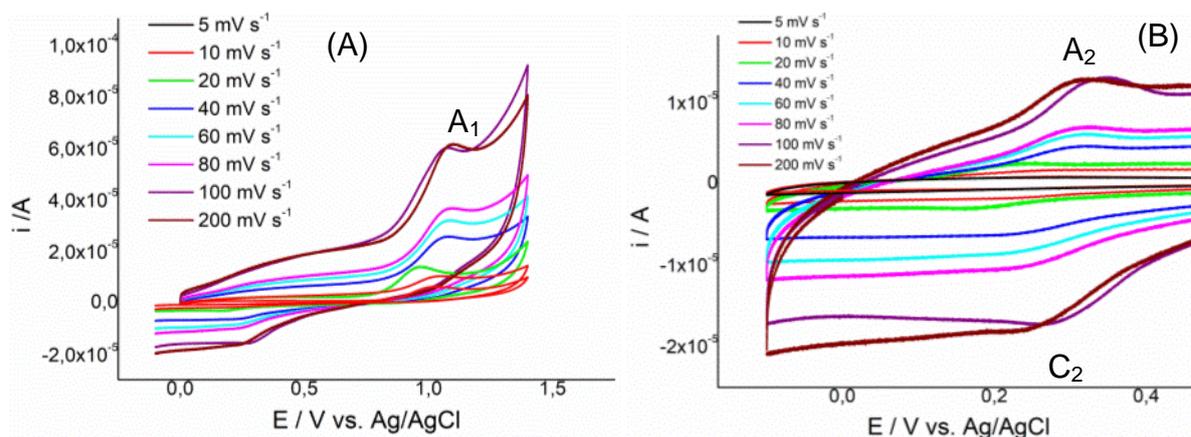
Fonte: A autora (2023).

A Figura 5 (A) apresenta o primeiro ciclo de varredura do experimento de voltametria cíclica. O voltamograma só com o eletrólito de suporte está apresentado pela curva preta, e o voltamograma com o eletrólito de suporte e com 1 mmol L⁻¹ de AMX é apresentado pela curva vermelha. Na voltametria só com o eletrólito de suporte podemos observar a descarga de gás O₂ na célula eletroquímica acima de 1,1 V. Quando realizamos o experimento com AMX observamos o surgimento de um pico anódico irreversível A₁ com potencial de pico próximo de 1,0 V. A corrente de pico é maior na primeira varredura do que na segunda, como podemos comparar pela Figura 5 (B). O pico em 1,0 V no voltamograma com AMX foi atribuído à oxidação da AMX.

Ao realizar voltametrias cíclicas a maiores velocidades, além de aparecer o pico de oxidação A₁, foi observado o surgimento de um pico anódico próximo a 300 mV e um pico catódico próximo a 250 mV, a partir da velocidade de varredura de 20

mV s^{-1} , que aparece apenas após a oxidação da AMX em aproximadamente 1,0 V, como pode-se observar na Figura 6.

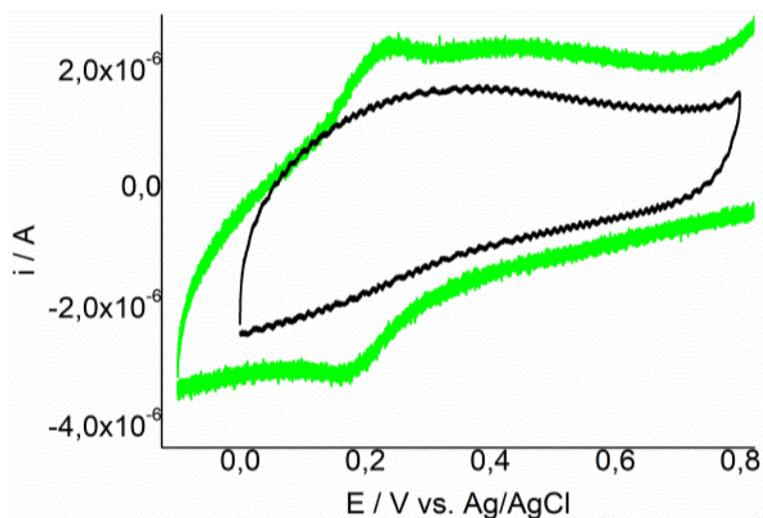
Figura 6 – Voltametrias com KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e AMX 1 mmol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura, entre 5 e 200 mV s^{-1} e adotando eletrodo de carbono vítreo. (A) Primeiro ciclo. (B) Segundo ciclo.



Fonte: A autora (2023).

A partir da velocidade 20 mV s^{-1} , no primeiro ciclo da voltametria, varrendo no sentido anódico, apenas o pico anódico A_1 aparece. Ao mudar o sentido de varredura para o sentido catódico, surge o pico catódico C_2 e, revertendo o sentido da varredura novamente, observar-se o surgimento de um pico anódico A_2 , que não havia aparecido no primeiro ciclo. Para verificar a dependência do surgimento do par de picos redox, foram realizadas voltametrias entre 0 e 0,8 V, iniciando a varredura em 0 V (Figura 7), e foi constatado que de fato o par de picos redox só aparece após a oxidação da AMX, implicando em um mecanismo composto por um processo eletroquímico de oxidação da AMX, seguido de uma reação química que produz um produto que é eletroquimicamente ativo no potencial próximo a 300 mV. Como o par de picos redox só aparece em maiores velocidades de varredura levantamos duas hipóteses: a primeira é de que o produto que é eletroquimicamente ativo não é estável, sofrendo degradação. Seria então necessária uma varredura rápida do potencial para poder observá-lo antes de se decompor. A segunda hipótese é que a espécie gerada a partir da reação química difunde para o seio da solução, e quando realizamos voltametrias muito lentas não conseguimos ver o par de picos redox por que esta espécie não está mais próxima da região de interface.

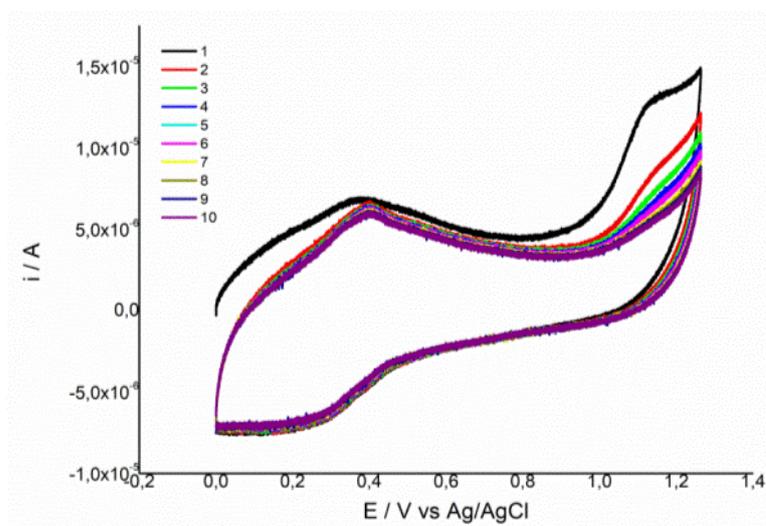
Figura 7 – Voltametria cíclica a 20 mV s^{-1} com solução 1 mmol L^{-1} de AMX em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KF. A linha preta é referente à voltametria realizada sem oxidar a AMX em 1 V e a linha verde é obtida após oxidar a AMX em 1 V .



Fonte: A autora (2023).

Além disso, foi possível notar a diminuição das correntes de pico com as ciclagens. A Figura 8 apresenta uma voltametria com vários ciclos, onde podemos notar a diminuição mais significativa da corrente de pico referente ao pico A_1 . Os picos A_2/C_2 diminuem em menor taxa.

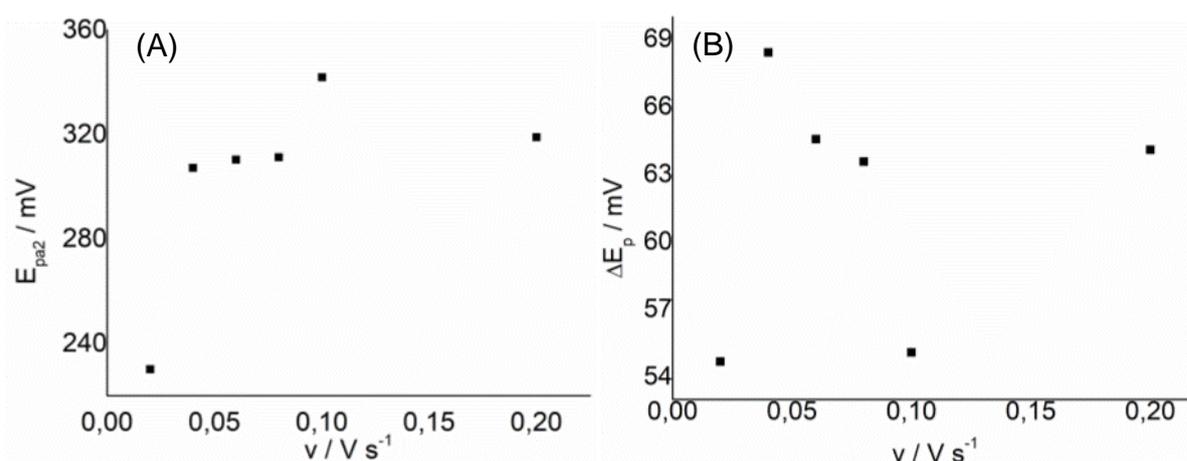
Figura 8 – Voltametria cíclica com 10 ciclos consecutivos com solução de AMX 1 mmol L^{-1} e solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 .



Fonte: A autora (2023).

Devido à indefinição do potencial de pico para o pico C_2 , primeiro verificamos apenas a variação de E_p do pico A_2 . A Figura 9 (A) apresenta a variação de E_p com a velocidade de varredura para o pico A_2 , que nos fala sobre a reversibilidade da reação referente ao par de picos A_2/C_2 . Se E_p não varia com o potencial, a reação é reversível. A Figura 9 (A) nos mostra que há uma grande variação de E_{pa2} com v entre as velocidades 20 e 40 mV s^{-1} , depois E_{pa2} continua variando, só que em menor taxa. Também realizamos uma estimativa da distância entre os potenciais de pico dos picos A_2 e C_2 , como mostra a Figura 9 (B). O valor de ΔE_p flutuou entre 68,4 e 54,7 mV, o que poderia indicar uma cinética reversível de 1 elétron, por ser próximo do valor teórico de 59 mV (BARD; FAULKNER, 2000). Mas ainda poderia ser o caso de uma cinética quasi-reversível de transferência de mais de 1 elétron.

Figura 9 – (A) Variação de E_{pa2} versus velocidade de varredura. (B) Variação de ΔE_p com velocidade de varredura. Eletrodo de carbono vítreo.

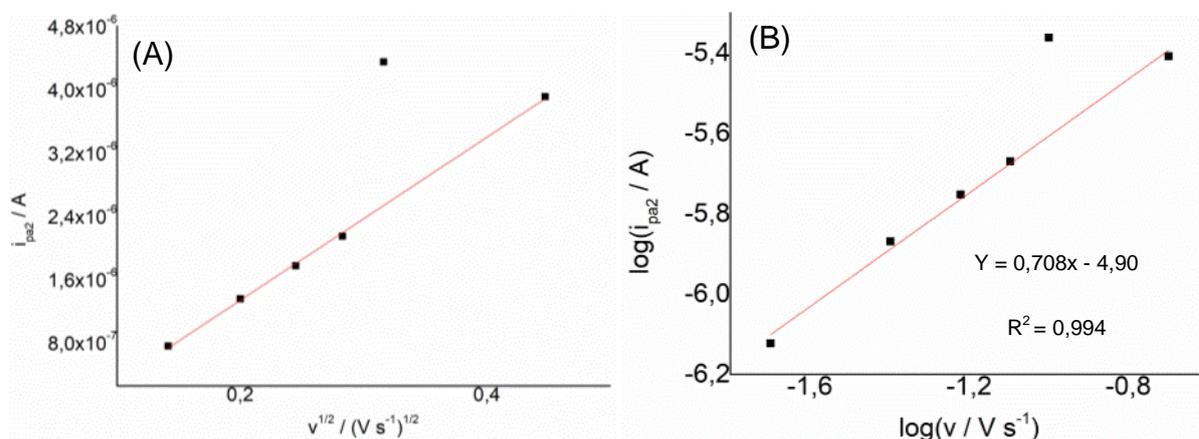


Fonte: A autora (2023).

Quando um processo é quasi-reversível, i_p não é proporcional a $v^{1/2}$. Já quando é reversível ela é proporcional a $v^{1/2}$ pela equação de Randles-Sevick e quando é irreversível, também é proporcional a $v^{1/2}$, só que pela equação de Nicholson-Shain (BARD; FAULKNER, 2000). A Figura 10 (A) apresenta a relação entre i_p e $v^{1/2}$. O ponto em 100 mV s^{-1} foi claramente um ponto fora da reta, pois é visível a continuidade da reta do ajuste em todas as outras velocidades. A relação entre i_p e $v^{1/2}$ aparenta ser linear. Mas quando plotamos um gráfico de $\log i_{pa2}$ vs $\log v$ encontramos uma inclinação de aproximadamente 0,71, que nos indica que a corrente de pico não é proporcional a raiz da velocidade de varredura. Pois se fosse proporcional a inclinação deveria ser próxima de 0,5. Então estes resultados

associados à variação de ΔE_p com a velocidade de varredura nos confirmam uma cinética quasi-reversível do par de picos A_2/C_2 , associado a mais de um elétron.

Figura 10 – Gráfico de (A) i_{pa2} vs $v^{1/2}$ e (B) $\log i_{pa2}$ vs $\log v$. Eletrodo de carbono vítreo e [AMX] 1 mmol L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Quanto ao pico A_1 , temos um voltamograma com característica de reação eletroquímica irreversível, cineticamente falando, pois o pico de redução da AMX não é visto. Devido às complicações causadas pela presença de uma reação química acoplada, foi decidido adotar a técnica de convolução para tratar estas voltametrias. Com a convolução da voltametria, podemos simplificar os voltamogramas, de modo a extrair as informações acerca do processo químico/eletroquímico que esteja ocorrendo, mesmo havendo reações químicas acopladas.

Para um mecanismo EC de primeira ordem, podemos ter o caso de uma cinética onde a etapa lenta da reação é a difusão, a transferência de elétrons segue a lei de Nernst e não há influência cinética da reação química, que é o caso conhecido como controlado por difusão (DO). Quando o sistema estudado encontra-se na zona cinética DO, o potencial de pico do voltamograma não varia com a velocidade de varredura (NADJO; SAVÉANT, 1973). Para DO, a dependência da corrente da convolução I com o potencial é dada pela seguinte equação (SAVÉANT; TESSIER, 1975):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L - I}{I} \quad \text{Eq. 28}$$

onde I_L é a corrente limite, cuja unidade é C.s^{-1/2}, e os outros parâmetros tem os significados já expostos neste trabalho. Já quando a transferência de elétrons

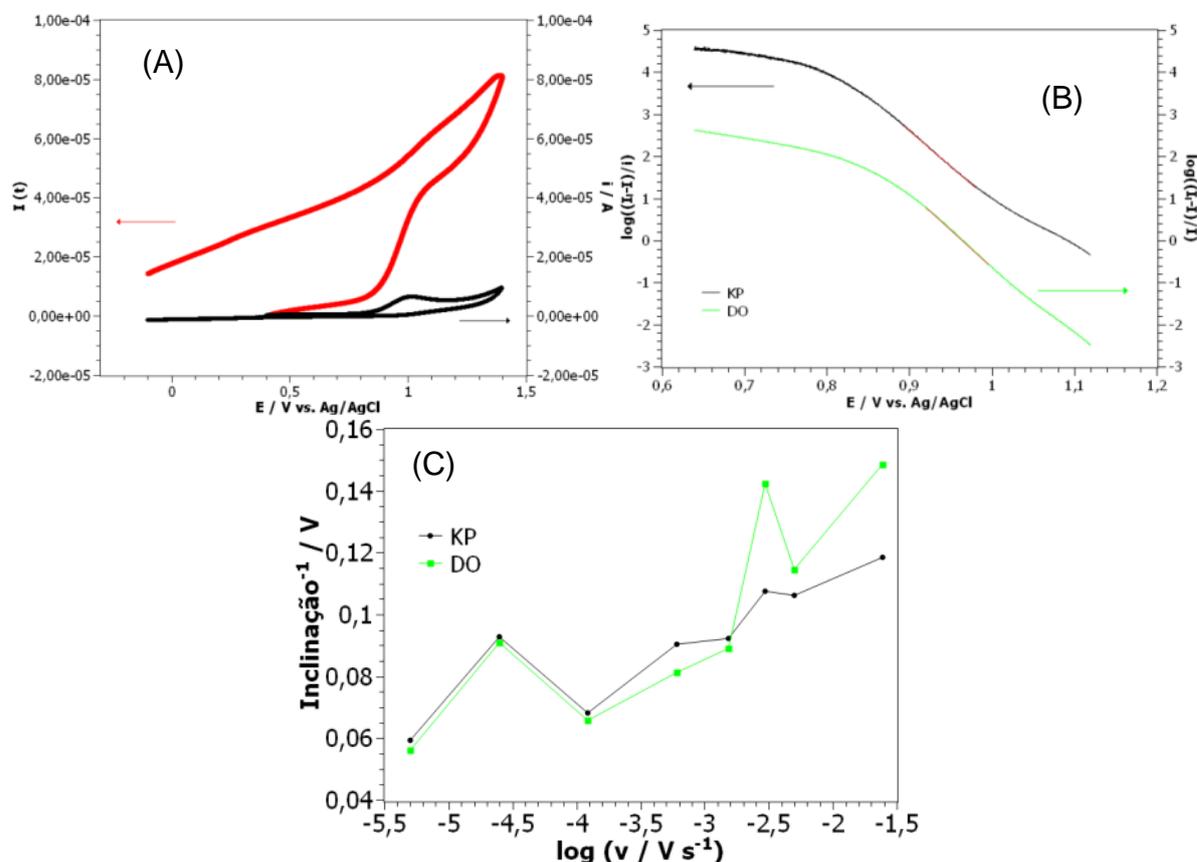
obedece à equação de Nernst, mas há a presença de um estado estacionário que surge da influência da reação química na difusão, o processo é conhecido como controlado por cinética (KP). As condições são puramente cinéticas, porém a transferência de carga é nernstiana. Quando o sistema encontra-se na zona cinética KP, o potencial de pico varia linearmente com o logaritmo da velocidade a uma taxa de 29,6 mV na direção anódica (para reação de oxidação). Ademais, o pico do voltamograma apresenta comportamento completamente irreversível (NADJO; SAVÉANT, 1973). A dependência do potencial com a corrente voltamétrica i e a corrente da convolução I é (SAVÉANT; TESSIER, 1975):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln k + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_1 - I}{i} \quad \text{Eq. 29}$$

sendo k a constante de velocidade da reação química. Para haver a possibilidade de mudança de DO para KP, são necessárias pelo menos duas ordens de grandeza de diferença entre as velocidades de varredura, sendo a região KP para menores velocidades e a DO, para maiores velocidades (SAVÉANT; TESSIER, 1975). Neste trabalho, variou-se a velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} . Com os valores de I e I_1 obtidos da convolução, a inclinação de um gráfico de E vs $\ln \frac{I_1 - I}{I}$ para uma cinética DO ou vs $\ln \frac{I_1 - I}{i}$ para cinética KP fornece o número de elétrons participantes da reação redox.

A Figura 11 (A) apresenta o voltamograma da velocidade 5 mV s^{-1} e sua respectiva convolução. Devido ao crescimento da banda anódica próximo a 1,2 V, a convolução não chegou a um valor limite de corrente. Logo, a I_1 foi estimada após o fim do pico de oxidação da AMX e antes do crescimento da banda anódica a 1,2 V. Este tratamento dos resultados foi repetido em todas as velocidades de varredura. Das convoluções efetuadas, apenas o ajuste linear da convolução da velocidade 5 mV s^{-1} (Figura 11 (B)) teve uma inclinação próxima no valor teórico de 59 mV para a transferência de 1 elétron, com valor 59,2 mV para a equação controlada por cinética (KP). O ajuste da equação da cinética controlada por difusão (DO) forneceu uma inclinação de 56 mV. Para as outras velocidades, as inclinações foram todas maiores que 60 mV, indicando um $n < 1$ para o caso de uma cinética puramente difusional ou controlada por cinética (Figura 11 (C)). Portanto, as velocidades entre 10 e 200 mV s^{-1} não encontram-se na região KP nem na região DO.

Figura 11 – (A) Voltamograma (linha preta) e convolução (linha vermelha) para velocidade 5 mV s^{-1} . (B) Ajuste linear da convolução a 5 mV s^{-1} para situação KP e DO. (C) Inclinações dos ajustes lineares para as velocidades 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 200 mV s^{-1} . $[\text{AMX}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

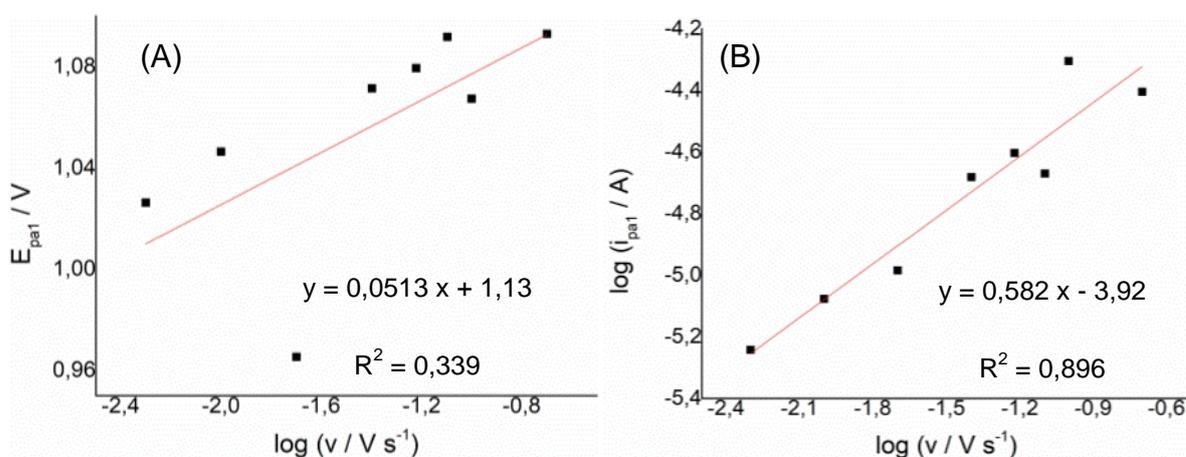
Entre 10 e 200 mV s^{-1} , as equações 28 e 29 não se aplicam. Há outras zonas cinéticas como quasi-reversível, que não é o caso por não vermos o pico de redução da AMX e zonas cinéticas intermediárias em que não há solução logarítmica simples (SAVEANT; TESSIER, 1978). Em contrapartida, na velocidade 200 mV s^{-1} , a inclinação de $118,5 \text{ mV}$ para o ajuste KP indica uma cinética irreversível (IR) com $n = 1$ e $\alpha = 0,5$, segundo a Eq. 30 (SAVEANT; TESSIER, 1978).

$$E = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_L - i}{i} \quad \text{Eq. 30}$$

Portanto, a 5 mV s^{-1} , o sistema possuía uma cinética do tipo KP e em 200 mV s^{-1} temos um sistema de cinética irreversível na transferência de carga, sem influência da reação química (IR). Possivelmente entre as velocidades 10 e 200 mV s^{-1} , o sistema encontrava-se na zona cinética KI, uma zona cinética que fica entre KP e IR e é caracterizada pela presença de um estado estacionário na concentração do produto da oxidação da AMX. A voltametria para sistemas com cinética KI possui

comportamento irreversível, assim como vimos neste trabalho. Além disso, quando um sistema está na zona cinética KI, a inclinação do gráfico de E_p vs $\log v$ apresenta valores entre $29,6/n$ mV e $59,1/n$ mV, quando $\alpha = 0,5$. Isso ocorre por ser uma zona de transição entre KP e IR. Quando a variação da velocidade não vai além de 2 a 3 ordens de magnitude, o gráfico aparenta ser linear (NADJO; SAVÉANT, 1973). A Figura 12 (A) mostra que a inclinação do gráfico de E_p vs $\log v$ foi de 51,33 mV, confirmando que o sistema encontra-se na região de cinética KI na faixa de velocidade entre 10 e 100 mV s^{-1} . Além disto, quando se passa da zona cinética KP para IR, a dependência de i_p continua sendo proporcional a $v^{1/2}$, assim como apresenta a Figura 12 (B). Se a cinética fosse QR, ao invés de KP, i_p não seria proporcional a $v^{1/2}$ (BARD; FAULKNER, 2000).

Figura 12 – (A) Variação do potencial de pico referente ao pico A_1 (E_{pa1}) versus logaritmo da velocidade de varredura. (B) Dependência da corrente de pico i_{pa1} com a velocidade de varredura. Resultados em eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Também foi testada a Eq. 31 para tratamento de convolução com mecanismo EC, cinética KP, sendo a reação química uma dimerização. O tratamento das convoluções forneceram inclinações maiores que 70 mV, indicando que a reação química presente neste estudo não é de dimerização.

$$E = E^0 + \frac{RT}{3nF} \ln \frac{2}{3} \frac{k}{nFAD^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_1 - I}{i^{2/3}} \quad \text{Eq. 31}$$

Quanto a um possível mecanismo CE, pelas baixas velocidades adotadas, a corrente i do voltamograma deveria atingir um platô, chegando a um valor máximo, enquanto que a corrente I da convolução do voltamograma não deveria atingir um limite, crescendo com o aumento do potencial (IMBEAUX; SAVÉANT, 1973). Este

comportamento não foi observado, o que implica que não há reação química precedendo a reação eletroquímica.

E, por fim, analisamos o mecanismo ECE. Para um mecanismo ECE, as equações que relacionam E_p com I possuem a mesma inclinação que para o mecanismo EC, além da taxa de variação de E_p com a velocidade ser a mesma também (IMBEAUX; SAVÉANT, 1973). Porém, a corrente i é o dobro para o mecanismo ECE em relação ao mecanismo EC. Se nosso mecanismo for um mecanismo ECE, pela característica do voltamograma, onde temos que o primeiro processo eletroquímico tem características irreversível, seguido de uma reação química, seguido de outra reação eletroquímica, estaríamos na zona cinética KP ou KI, de baixa velocidade. Para este caso, todo o produto da oxidação da AMX seria imediatamente convertido ao produto que é eletroquimicamente ativo na janela de potencial estudada, por isso não é visto o pico de redução para a primeira reação eletroquímica. Também, o pico da primeira oxidação deveria ter maior corrente na primeira do que nas varreduras seguinte, o que de fato vemos nos nossos experimentos. E por fim, o mecanismo ECE prevê que a corrente do primeiro pico de oxidação deve ser maior do que a corrente de pico do par redox formado após a reação química, o que é outra característica que notamos em nosso trabalho. Com a diminuição da velocidade e a mudança de um regime KP para um regime DO os picos referentes ao segundo processo eletroquímico deveriam sumir. Neste trabalho, não foi atingida a condição cinética DO, logo para todas as velocidades foram vistos os picos do par redox. Então é plausível considerar que o mecanismo da reação seja do tipo ECE.

Como não foi atingida a condição cinética DO, não foi possível encontrar E^0 e nem a constante k . Contudo, em posse da corrente limite, pudemos encontrar o valor máximo do coeficiente de difusão, devido à dependência entre I_l e D , como apresenta a Eq. 32. Para um mecanismo ECE, a corrente é o dobro do valor para um mecanismo EC, por isso temos um fator 2 multiplicando a equação da corrente limite apresentada pela Eq. 17 na Introdução (IMBEAUX; SAVÉANT, 1973). Sendo $I_l = 5 \times 10^{-5} \text{ C.s}^{-1/2}$ para a convolução da voltametria a 5 mV s^{-1} , obtivemos $D = 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para calcular o coeficiente de difusão adotamos o valor da área geométrica do eletrodo. Entretanto, sabe-se que a área real do eletrodo é maior que a geométrica. Portanto, o valor do coeficiente de difusão encontrado deve ser seu

valor máximo, para o caso da área real ser igual à área geométrica. Na prática, $D < 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. No trabalho de Khalilzadeh e colaboradores (KHALILZADEH *et al.*, 2009), o coeficiente de difusão da ampicilina, um antibiótico que só difere da amoxicilina devido à ausência do grupo hidroxila ligado ao anel aromático, foi de $4,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, com a concentração da ampicilina sendo entre 3 e 4 mmol L^{-1} , adotando solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} como eletrólito de suporte e tendo utilizado um eletrodo de pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho. Desse modo, houve proximidade entre o D encontrado neste trabalho com sistemas similares.

$$I_l = 2nFAD^{1/2}c \quad \text{Eq. 32}$$

Outra maneira de determinar o número de elétrons participantes da reação de oxidação da AMX é a partir da união dos resultados das voltametrias com as convoluções. Em 5 mV s^{-1} a transferência de elétrons é reversível, pela cinética ser KP. Portanto a Eq. 12 apresentada na Introdução para sistemas reversível é aplicável para este caso. Substituindo o n da Eq. 12 pelo n da Eq. 32 nós temos a seguinte relação para obtenção de n:

$$n = \frac{(i_p 2F)^2}{v[I_l(2,69 \times 10^5)]^2} \quad \text{Eq. 33}$$

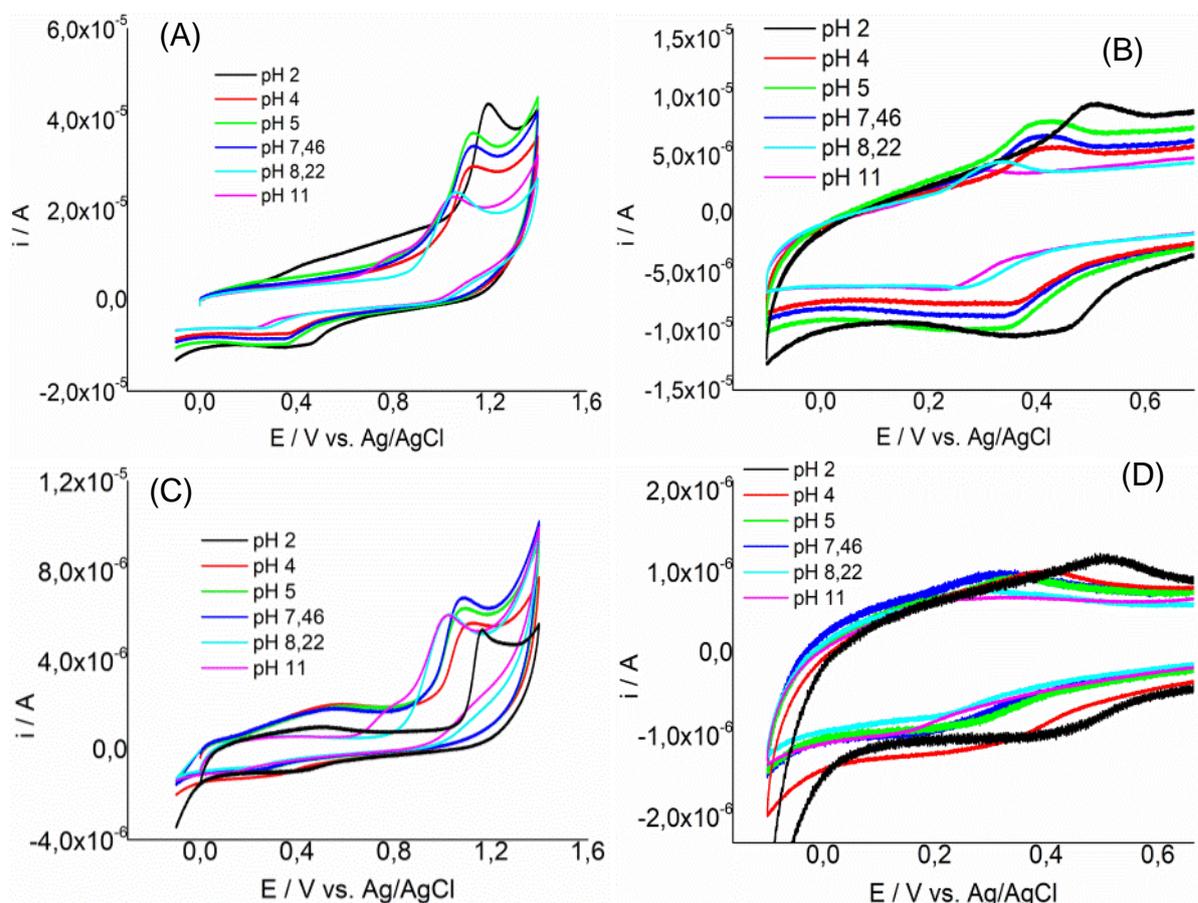
Com isso, encontramos $n = 1,16$, havendo concordância entre os resultados da voltametria e da convolução da voltametria.

Também foram realizadas voltametrias em diferentes pHs. É comum haver hidrólise da AMX tanto em meio ácido como em meio básico, havendo a abertura do anel β -lactâmico (BHATTACHARYYA; CORT, 1978) (HIRTE *et al.*, 2016), sendo isto bastante explorado na degradação da AMX em meio aquoso. Em pHs extremos, a AMX sofre hidrólise em seu anel β -lactâmico, formando predominantemente em pH alcalino o ácido peniciloico, que pode perder CO_2 e formar ácido peniloico e em pH ácido forma-se principalmente o ácido penicilênico (BHATTACHARYYA; CORT, 1978).

A Figura 13 (A) apresenta o primeiro ciclo das voltametrias realizadas em pH 11, 8,22, 7,46, 5,0, 4,0 e 2,0, na velocidade 60 mV s^{-1} , a Figura 13 (B) nos mostra o segundo ciclo das voltametrias a 60 mV s^{-1} para que possamos ver o par de picos A_2/C_2 . Já a Figura 13 (C) apresenta o primeiro ciclo dos voltamogramas em 5 mV s^{-1} ,

onde não aparecem os picos A_2/C_2 . E a Figura 13 (D) apresenta o segundo ciclo das voltametrias em 5 mV s^{-1} .

Figura 13 – Voltametrias a diferentes pHs com $[\text{AMX}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e eletrodo de carbono vítreo. (A) Curva 1, velocidade de varredura 60 mV s^{-1} . (B) Curva 2, velocidade de varredura 60 mV s^{-1} . (C) Curva 1, velocidade de varredura 5 mV s^{-1} . (D) Curva 2, velocidade de varredura 5 mV s^{-1} .

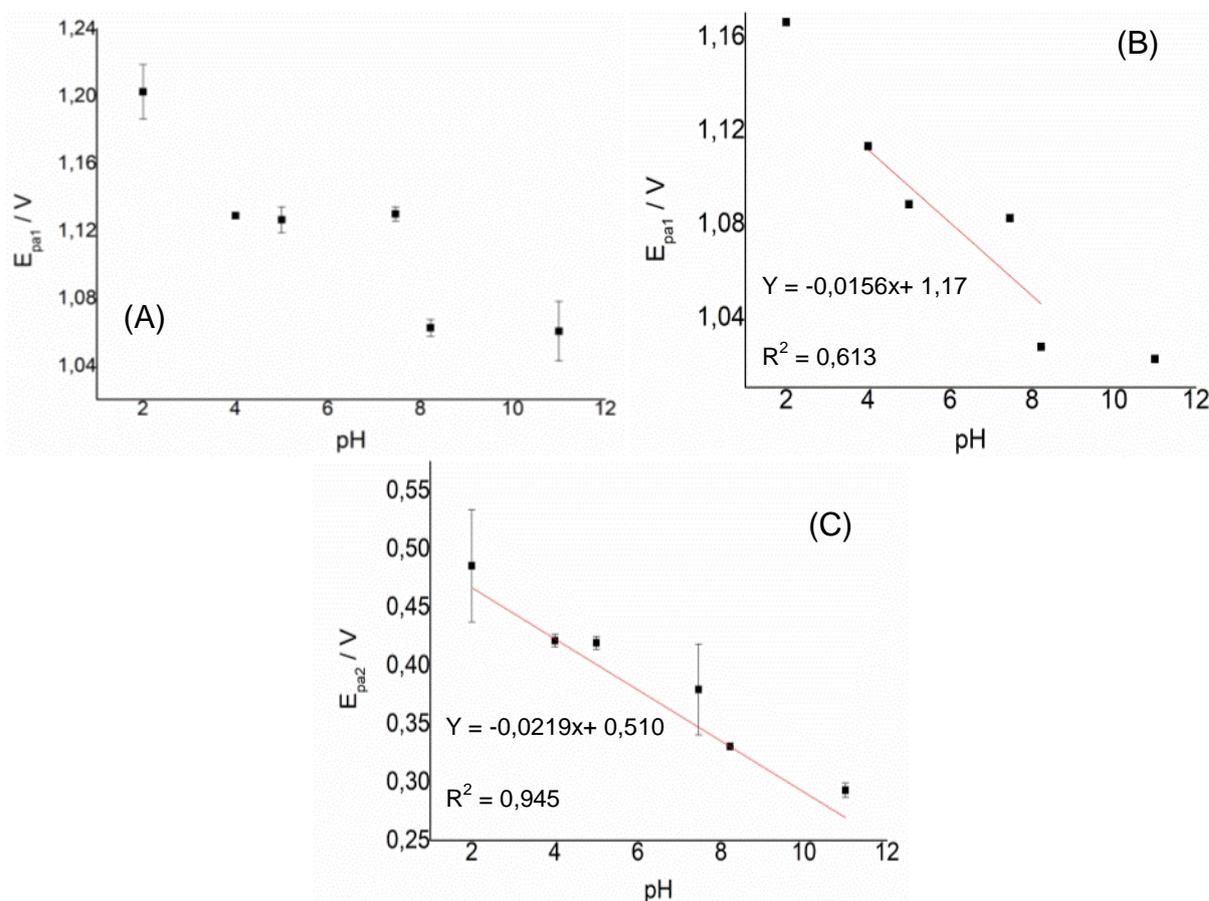


Fonte: A autora (2023).

A Figura 13 (A) nos mostra um deslocamento dos picos dos voltamogramas no sentido positivo com a diminuição do pH. Podemos afirmar que no pH 11 há mais uma reação ocorrendo que não acontece nos outros pHs devido ao surgimento de uma banda próxima a 0,8 V. Esta banda pode ser correspondente à oxidação de um produto da hidrólise alcalina do anel β -lactâmico, com a abertura do anel e formação do ácido peniciloico (HIRTE *et al.*, 2016). A abertura do anel β -lactâmico leva ao surgimento de uma amina secundária, que é mais facilmente oxidada do que uma amina primária (HAMMERICH; SPEISER, 2015). Em pH 2 o pico A_1 aparenta ser mais fino. Este comportamento sugere que o mecanismo de oxidação da AMX seja diferente neste pH. O comportamento para velocidade de 5 mV s^{-1} foi semelhante, como mostra a Figura 13 (C). A banda anódica em torno de 0,5 V que é vista a baixa

velocidade é efeito do eletrólito de suporte. Na Figura 14 encontram-se os gráfico de potencial de pico versus pH para os picos A_1 , A_2 e C_2 .

Figura 14 – Potencial de pico versus pH. (A) Pico A_1 , 60 mV s^{-1} (B) Pico A_1 , 5 mV s^{-1} (C) Pico C_2 , 60 mV s^{-1} .



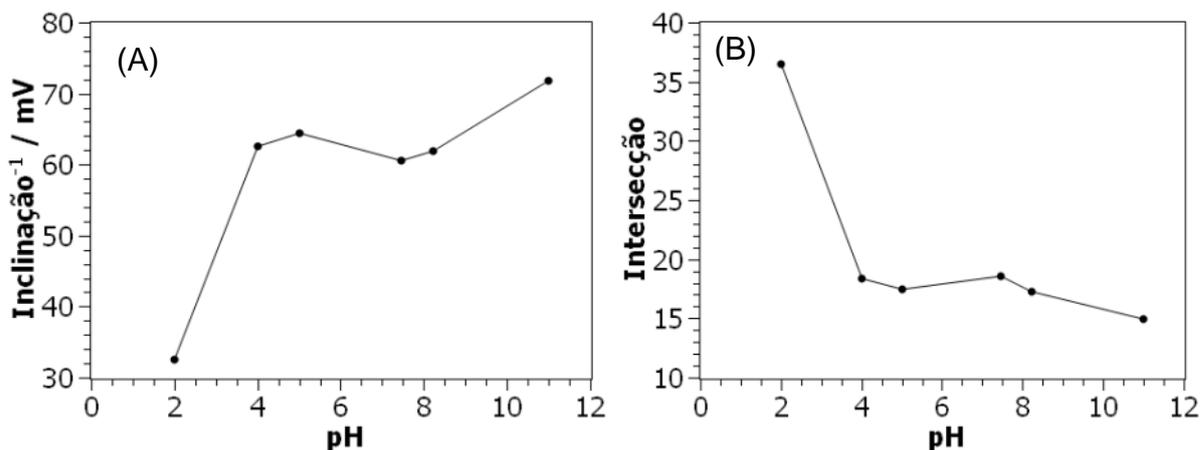
Fonte: A autora (2023).

A Figura 14 (A) apresenta uma variação de E_{pa1} de 16 mV para a mudança de pH de 2 para 11, uma variação baixa, menor do que o esperado de 59 mV para uma transferência de $1 \text{ H}^+ / 1 \text{ e}^-$. Na Figura 14 (B) a variação foi de 14 mV por pH. A variação de E_{pa2} com o pH foi maior, sendo de 25 mV por unidade de pH, como está apresentado na Figura 14 (C)

Sabendo que a cinética em 5 mV s^{-1} é KP, pudemos realizar convoluções dos voltamogramas a diferentes pHs e extrair o número de elétrons para o pico A_1 . Unindo os resultados das convoluções com a inclinação no gráfico de E_p vs pH foi possível determinar o número de prótons da reação. A Eq. 20 que relaciona E_p com pH encontra-se na Introdução.

A Figura 15 apresenta a variação da inclinação e da intersecção dos ajustes das convoluções com o pH para o modelo cinético KP. Para o pH 2, a convolução deu uma inclinação de 32,6 mV, indicando que o número de elétrons participante da reação do pico A_1 é dois. A inclinação entre pHs 4 e 8,22 flutuou próximo a 60 mV, indicando transferência de apenas um elétron. Para pH 11, a inclinação foi de 71,8 mV. Este alto valor indica que possivelmente neste pH, a cinética não está mais no regime KP, e sim no regime KI. Portanto, para este pH não é possível extrair diretamente o número de elétrons transferidos a parte da equação de KP, mas possivelmente a transferência é de um elétron também. Realizando um ajuste linear entre pH 4 e pH 8,22, onde sabemos que $n = 1$, obtivemos uma inclinação de 15,62 mV por pH. Esta inclinação indica transferência de 0,25 prótons por elétron. Devido a este baixo valor, assumimos que praticamente não há transferência de próton no pico A_1 . A Figura 15 (B) nos mostra que, entre pH 4 e 8 não houve grande variação da intersecção com o pH. A intersecção da equação de cinética KP é diretamente relacionada com a constante da reação química, k . Como nesta faixa de pH a intersecção não mudou, podemos afirmar que o mecanismo da reação foi o mesmo.

Figura 15 – (A) Inclinação dos ajustes lineares no modelo cinético KP versus pH. (B) Intersecção dos ajustes lineares no modelo cinético KP versus pH. Eletrodo de carbono vítreo.



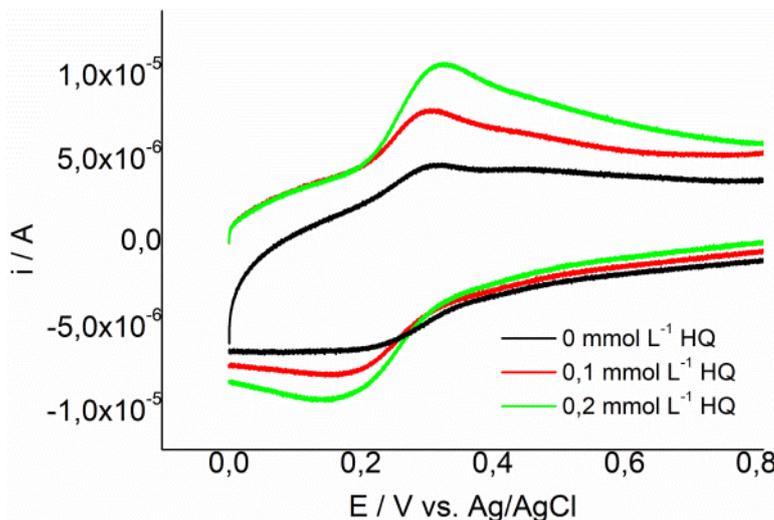
Fonte: A autora (2023).

A Figura 13 (D) mostra que o par de picos A_2/C_2 não estão bem definidos, sendo mais definidos na velocidade 60 mV s^{-1} e em pH mais ácido, como pH 2. Este comportamento pode sugerir que em pHs mais ácidos a reação química que produz a espécie que é reduzida no pico C_2 é catalisada pela presença dos prótons em solução. A Figura 14 (C) mostra o deslocamento do potencial de pico para o pico A_2 . A posição do par de picos redox nos levou a considerar a possibilidade de

benzoquinona ser um produto da oxidação da AMX. Se a oxidação da AMX gerasse benzoquina, o gráfico de potencial de pico tanto catódico como anódico versus pH deveria ser uma reta de inclinação 59 mV, devido ao processo redox de benzoquinona/hidroquinona ser reversível e envolver o mesmo número de elétrons e prótons (COMPTON; BANKS, 2018). No gráfico da Figura 14 (C), a inclinação da reta foi de aproximadamente 22 mV, sendo este o valor do deslocamento dos picos com o aumento do pH incompatível com o valor teórico para o par hidroquinona/benzoquinona. Se a inclinação foi diferente de 59,1 mV, significa que o número de prótons participantes da reação é diferente do número de elétrons.

Porém, ao adicionarmos hidroquinona em nossa célula contendo AMX, pudemos ver o aumento das correntes de pico próximas ao nosso par redox. A Figura 16 mostra que os picos do par HQ/BQ ficaram mais distantes que o valor teórico esperado de 30 mV, indicando que o processo é quasi-reversível, possivelmente devido a um bloqueio do eletrodo por conta da adsorção da AMX e/ou seus produtos de oxidação. Com o aumento da concentração de hidroquinona na célula eletroquímica, houve novamente aumento das correntes de pico do par redox. Como pela análise em diferentes pHs foi determinado que o número de elétrons envolvidos na reação do pico A_2 é diferente do número de prótons transferidos, levantamos a possibilidade de o problema está na solução eletrolítica escolhida, pois por não ser uma solução tampão então o pH poderia estar variando, não sendo críveis os gráficos da Figura 14.

Figura 16 – Voltametrias cíclicas com AMX 3 mmol L⁻¹, KF 0,1 mol L⁻¹ e diferentes concentrações de hidroquinona. A curva preta corresponde ao experimento sem adição de HQ à célula eletroquímica. A curva vermelha é com 0,1 mmol L⁻¹ de HQ adicionado à célula e a verde é 0,2 mmol L⁻¹ HQ na célula eletroquímica. Velocidade de varredura: 60 mV s⁻¹. Intervalo de potencial: 0 a 1,2 V. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Como os picos A₁ e A₂/C₂ apareceram em todos os pHs estudados, ou seja, os produtos são os mesmos, assumimos que a oxidação da AMX não ocorre pelo anel β-lactâmico, já que em pHs extremos como 2 e 11 ocorre processo de hidrólise do anel β-lactâmico, de modo que podemos ter em solução espécies como ácido peniciloico e peniloico da amoxicilina (HIRTE *et al.*, 2016).

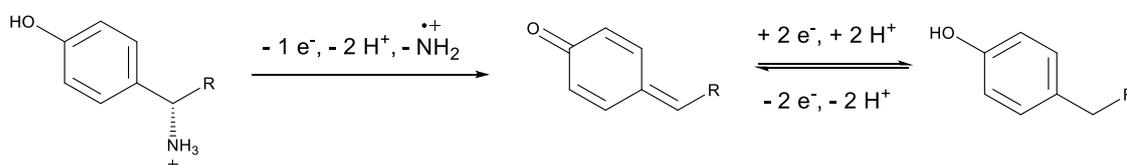
Como foi discutido na Introdução, comumente a literatura relata que a oxidação da AMX ocorre pela hidroxila fenólica. Rezaei e Damiri chegaram a relatar a formação da respectiva quinona após a oxidação da AMX (REZAEI; DAMIRI, 2009). Enache e Oliveira-Brett realizaram um estudos acerca da oxidação de fenóis e fenóis para-substituídos (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011) e concluíram que a oxidação de para-fenóis seria de um elétron e um próton, seguido de uma reação química onde há entrada de água no anel aromático na posição orto, formando orto-benzoquinona. Esta espécie é eletroativa e sofre redução reversível envolvendo 2 elétrons e 2 prótons. Como a hidroxila ligada ao anel aromático aumenta a carga do anel, por ser um grupo eletrodoador, a adição nesse anel aromático ocorre apenas nas posições orto ou para. Enache e Oliveira-Brett justificam que, no caso de fenóis para-substituídos, a adição da água será sempre pela posição orto, devido à posição para estar ocupada. Para a adição ocorrer na posição para, seria necessário quebrar a ligação entre o carbono aromático e o carbono seguinte da cadeia alifática. Em

nosso trabalho, pelas convoluções foi visto que a primeira etapa da reação é a oxidação da AMX envolvendo 1 elétron, o que é compatível com o que Enache e Oliveira-Brett sugeriram em seu mecanismo. Não pudemos extrair o número de elétrons referentes aos picos A_2/C_2 , porém devido à distância dos mesmos podemos afirmar que há mais de um elétron participando da reação. Além disso, a voltametria com hidroquinona sugere fortemente a formação de espécie similar a quinona em nosso sistema. O mecanismo proposto por Enache e Oliveira-Brett é um mecanismo ECE, assim como possivelmente é o nosso.

Analisando a estrutura da AMX, podemos ver que a oxidação deve ser realmente pela hidroxila fenólica. Os grupos amidas não sofrem oxidação eletroquímica, estando no mesmo nível de oxidação dos ácidos carboxílicos (CLAYDEN *et al.*, 2000). Para oxidar as amidas, seria necessário acontecer uma reação química, com ataque de hidroxilas na ligação entre o carbono da carbonila e o nitrogênio. O grupo ácido carboxílico já está muito oxidado, sendo necessário aplicar potenciais bem mais positivos para haver quebra da ligação e liberar CO_2 . Quanto ao grupo amina, as aminas primárias são mais difíceis de oxidar do que aminas secundárias e terciárias. A oxidação de aminas primárias é complexa, levando a diferentes produtos (HAMMERICH; SPEISER, 2015). Masui *et al.* estudaram a oxidação de aminas primárias em eletrodo de carbono vítreo adotando voltametria cíclica como técnica investigativa, solução tampão em meio aquoso e pH 11 e em seu trabalho não observaram oxidação de aminas primárias (MASUI *et al.*, 1968). Já Deinhammer e colaboradores conseguiram ver a oxidação irreversível de aminas primárias em solução etanólica, pH 7 e eletrodo de carbono vítreo, com a transferência de um elétron e um próton, seguida de adsorção da molécula no eletrodo. Porém a oxidação só era vista em potenciais maiores que 1,25 V vs. Ag/AgCl. Também não foram visualizados outros picos (DEINHAMMER *et al.*, 1994). Este mecanismo não seria capaz de explicar o que acontece no sistema estudado neste trabalho, pois após a AMX oxidar e adsorver pelo grupo amina, não haveria grupo funcional onde poderia ocorrer a redução. Ademais, sabemos que nosso mecanismo envolve uma reação química, pois sem oxidar a AMX não vemos o par de picos A_2/C_2 . Por fim, nossos estudos com convolução mostraram que a cinética de transferência de elétrons não é irreversível.

Em seu trabalho, Barnes e Mann propuseram que a oxidação de aminas, em baixos potenciais, em eletrodo de platina com acetonitrila como meio, ocorreria através da oxidação da amina em um elétron, seguido da liberação dessa amina como um radical e com a formação de um carbocátion (BARNES; MANN, 1967). O potencial de oxidação da benzilamina foi de 1,5 V vs. Ag/AgCl. O carbocátion poderia perder um próton, de modo a formar o referente hidrocarboneto ou então poderia polimerizar. Seguindo a ideia proposta por Barnes e Mann, um esquema reacional foi proposta na Figura 17.

Figura 17 – Esquema reacional de oxidação da AMX pelo grupo amina proposta para este trabalho.

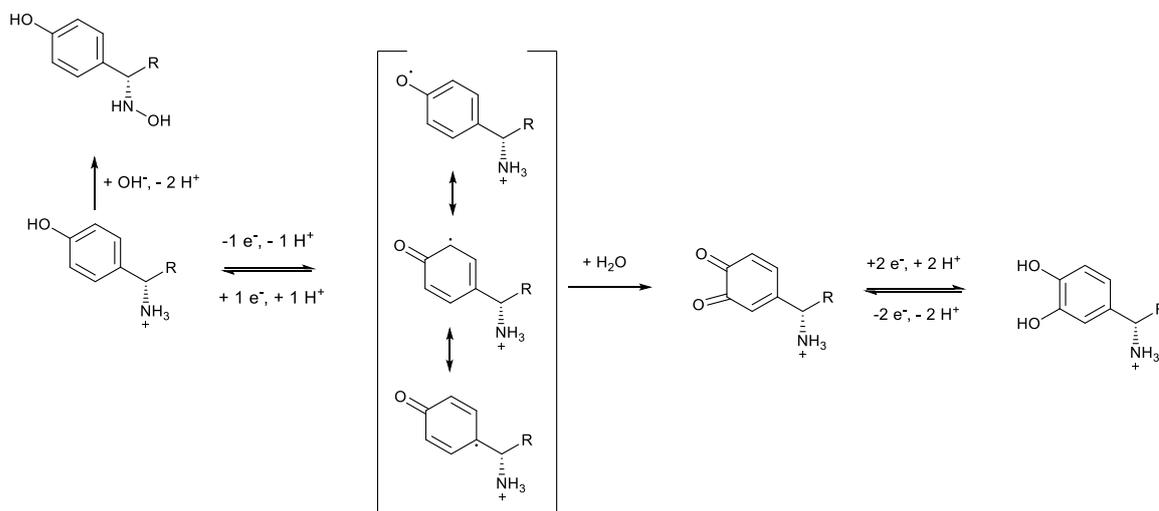


Fonte: A autora (2023), adaptado de (BARNES; MANN, 1967).

A Figura 17 nos mostra a oxidação da AMX através do grupo amina envolvendo um elétron e a saída do grupo amina, com a formação de uma metileno quinona. Hsin *et al.* realizaram a oxidação da AMX com um oxidante forte, MnO_2 , formando a correspondente metileno para-quinona da AMX, que apresenta um par de picos redox quasi-reversível (CHIU *et al.*, 2009). As metileno quinonas são mais reativas quimicamente que as quinonas, sendo as metileno quinonas mais simples consideradas intermediários de curta reação, podendo sofrer facilmente uma adição nucleofílica na ligação dupla exocíclica (TOTEVA; RICHARD, 2011). A possibilidade de formação de um intermediário como uma metileno quinona poderia justificar por que o par de picos referentes à sua redução e oxidação não são vistos em baixa velocidade de varredura. Se a oxidação da amina fosse por 2 elétrons, como é o caso em pH 2, haveria a formação da respectiva imina. Contudo, o mecanismo da Figura 17 não consegue explicar por que haveria uma transferência de 2 elétrons seguida de uma reação química que forma a espécie vista nos picos A_2/C_2 . Além disso, como foi discutido anteriormente é reportado na literatura que a oxidação é mais fácil pela hidroxila fenólica do que pelo grupo amina na amoxicilina. Então possivelmente o mecanismo não é o apresentado na Figura 17.

Com a ideia de Enache e Oliveira-Bret (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011), podemos sugerir que a oxidação da AMX poderia ocorrer através do mecanismo proposto na Figura 18.

Figura 18 – Mecanismo proposto de oxidação da Amoxicilina em eletrodo de carbono vítreo com formação de orto-quinona para pHs entre 4 e 11.



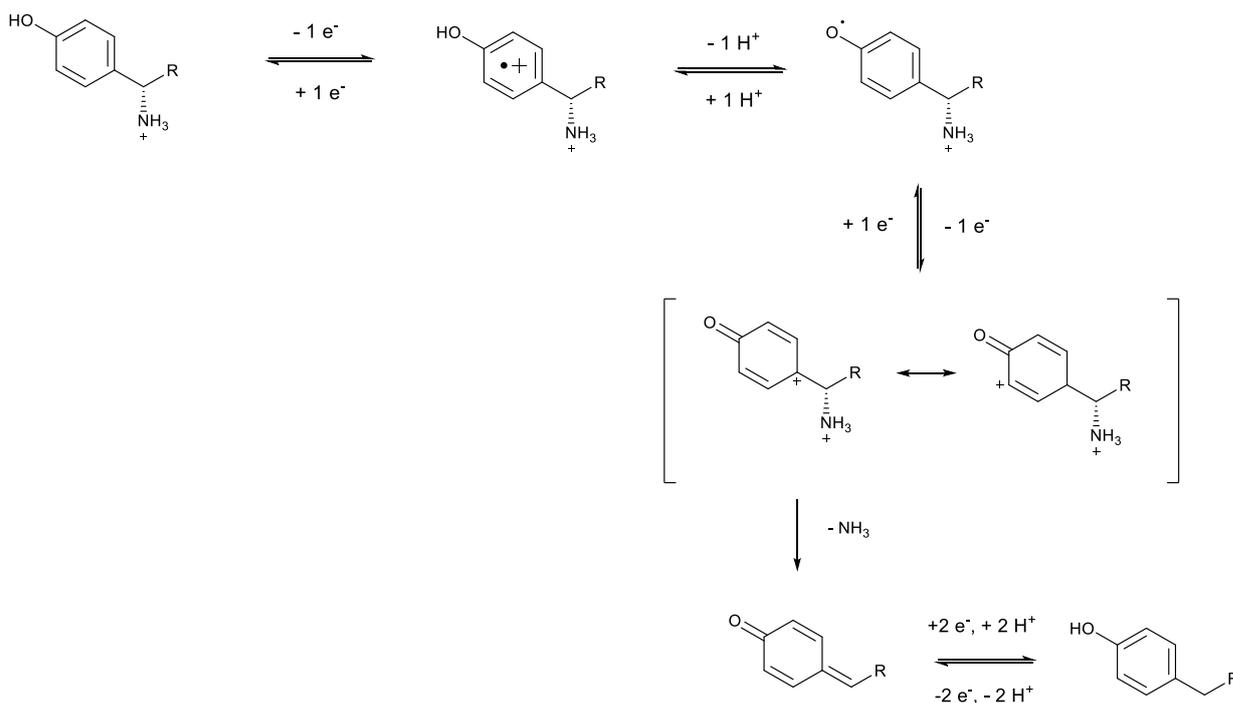
Fonte: A autora (2023), adaptado de (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011).

Para pHs entre 4 e 11 foi encontrado que o primeiro pico de oxidação envolve apenas um elétron. Esta oxidação ocorreria pela hidroxila fenólica, envolvendo transferência de mesmo número de prótons e elétrons, gerando um radical com elétron deslocalizado. O radical mais favorável seria com a carga negativa na posição orto, devido à hidroxila ser um orientador orto-para e a posição para já estar substituída (CLAYDEN *et al.*, 2000). Com isso, seria favorável a formação de uma orto-quinona, a partir da entrada de água na molécula, como foi sugerido por Enache e Oliveira-Brett (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011). Por fim, a orto-quinona gerada pode sofrer redução e oxidação, envolvendo a transferência de 2 elétrons e 2 prótons.

Em pHs mais ácidos e meio prótico, como é o caso do experimento realizado em pH 2, é favorável a oxidação da hidroxila fenólica com transferência rápida de 2 elétrons, que ocorre em uma única etapa, sendo visto apenas um pico com dois elétrons (VERMILLION; PEARL, 1964)(HAMMERICH; SPEISER, 2015). Vermillion e Pearl propuseram um mecanismo de oxidação de fenóis envolvendo dois elétrons e formando o cátion fenoxônio. Depois, este cátion perde um próton e forma a respectiva metileno quinona, que sofre posterior dimerização (VERMILLION; PEARL,

1964). Uma possibilidade é que no pH mais ácido seja semelhante a este mecanismo, já que nas convoluções encontramos $n = 2$ para pH 2. No nosso caso, em pH 2 temos a amina protonada, o que pode favorecer sua saída, com posterior formação da metileno quinona correspondente. Este mecanismo encontra-se ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Mecanismo de oxidação da AMX com formação de metileno quinona proposto para este trabalho em medidas com pH 2.



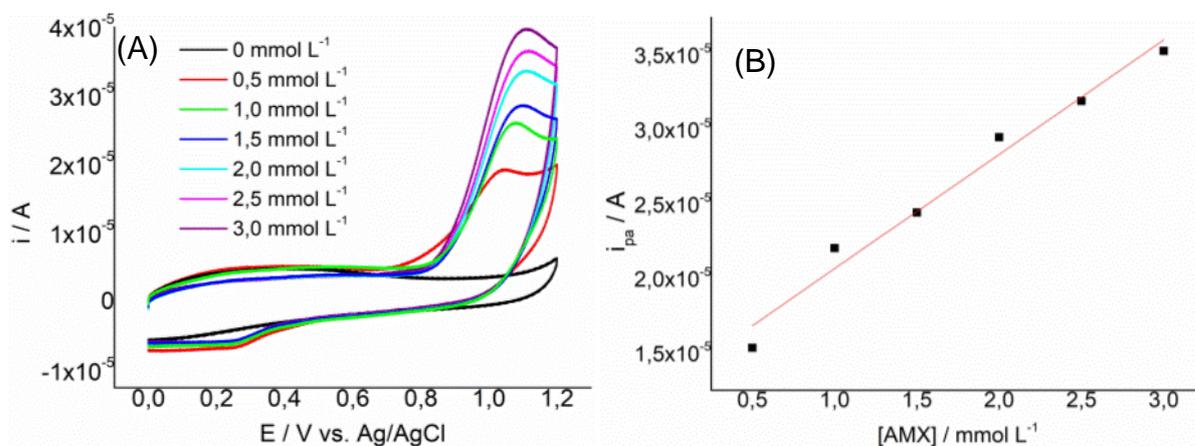
Fonte: A autora (2023), adaptado de (VERMILLION; PEARL, 1964).

A Figura 19 apresenta uma proposta de mecanismo onde há a saída do grupo amina na forma de NH_3 . Em pHs acima de 7,5, a amina encontra-se desprotonada, o que impossibilita sua saída. Em pHs maiores que 9,63 a hidroxila fenólica está desprotonada. Assim, em $pH > 9,63$, a oxidação ocorre sem a transferência do próton. Esta informação é compatível com o que vemos nos gráficos da Figura 14, pois entre pH 8,22 e pH 11 a inclinação do gráfico de E_p vs pH é nula. Teríamos então um mecanismo ECE, onde a AMX é oxidada na hidroxila fenólica, gerando um um cátion, que logo em seguida sofre uma reação química gerando a metileno quinona correspondente, que sofre transferências de 2 elétrons e 2 prótons de forma reversível. O fato de ser possível observar a oxidação da AMX em eletrodo de carbono vítreo sem modificações pode estar atrelado ao tratamento de limpeza do eletrodo, que envolve voltametrias cíclicas em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . O ácido

promoveria a formação de espécies oxidadas na superfície do eletrodo que catalisam a oxidação da AMX. Também seria verdade que, quanto mais ácido o pH, mais a AMX seria oxidada, o que podemos notar devido ao aumento nas correntes de pico referentes ao pico A₁ com a diminuição do pH do meio.

Por fim, foram realizadas voltametrias a diferentes concentrações de AMX, sendo as mesmas adotadas nos experimentos de impedância.

Figura 20 – (A) Voltamogramas variando a concentração de AMX. Intervalo entre 0 e 1,2 V. Velocidade de varredura: 60 mV s⁻¹. (B) Variação de i_{pa1} com [AMX]. Eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 20 (A) mostra um aumento das correntes do pico A₁ com o aumento da concentração de AMX. Este aumento é linearmente proporcional à concentração de AMX e por isso foi possível construir uma curva de calibração (Figura 20 (B)), cuja equação obtida foi a seguinte:

$$i_{pa} = (7,67 \times 10^{-6} \pm 0,58 \times 10^{-6}) [AMX] + (13,0 \times 10^{-6} \pm 1,1 \times 10^{-6})$$

$$R^2 = 0,972$$

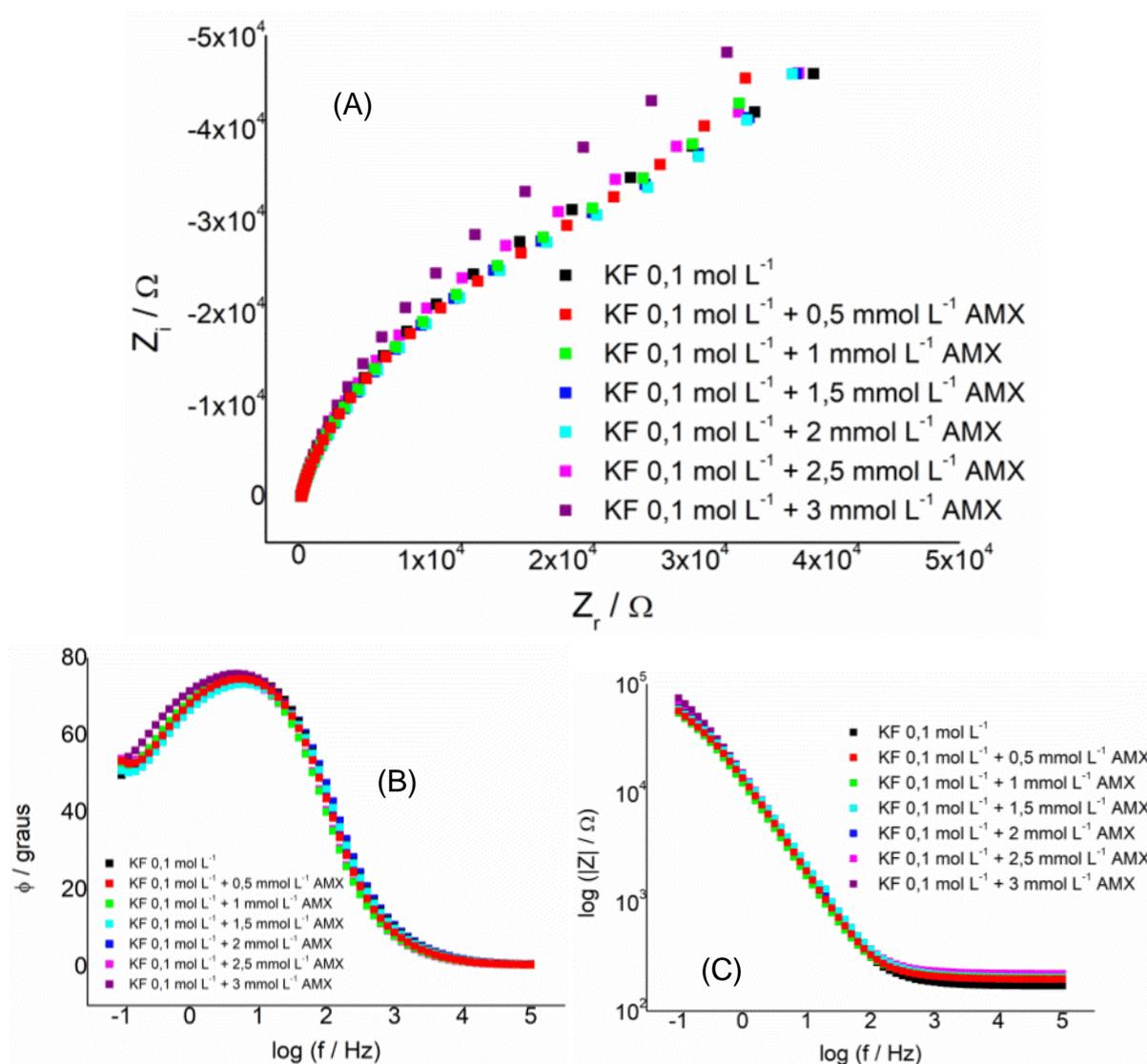
A unidade da concentração adotada nesta curva de calibração é mmol L⁻¹. Este comportamento diretamente proporcional abre possibilidade de desenvolvimento de sensores de AMX para concentrações entre 0,5 e 3 mmol L⁻¹. Outros experimentos podem ser realizados fora desta faixa de concentração para verificar o limite de detecção da AMX no eletrodo de carbono vítreo.

5.2 Estudo impedimétrico da adsorção da AMX em eletrodo de carbono vítreo

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram adotadas nesta pesquisa para estudar a adsorção da AMX na região da interface eletrodo de trabalho/solução. Nesta seção, serão comentados os resultados com eletrodo de carbono vítreo. Os potenciais escolhidos foram 300, 400, 500, 600 e 700 mV, determinados a partir da região de dupla camada elétrica, janela de potencial do voltamograma onde não foi observada atividade faradaica.

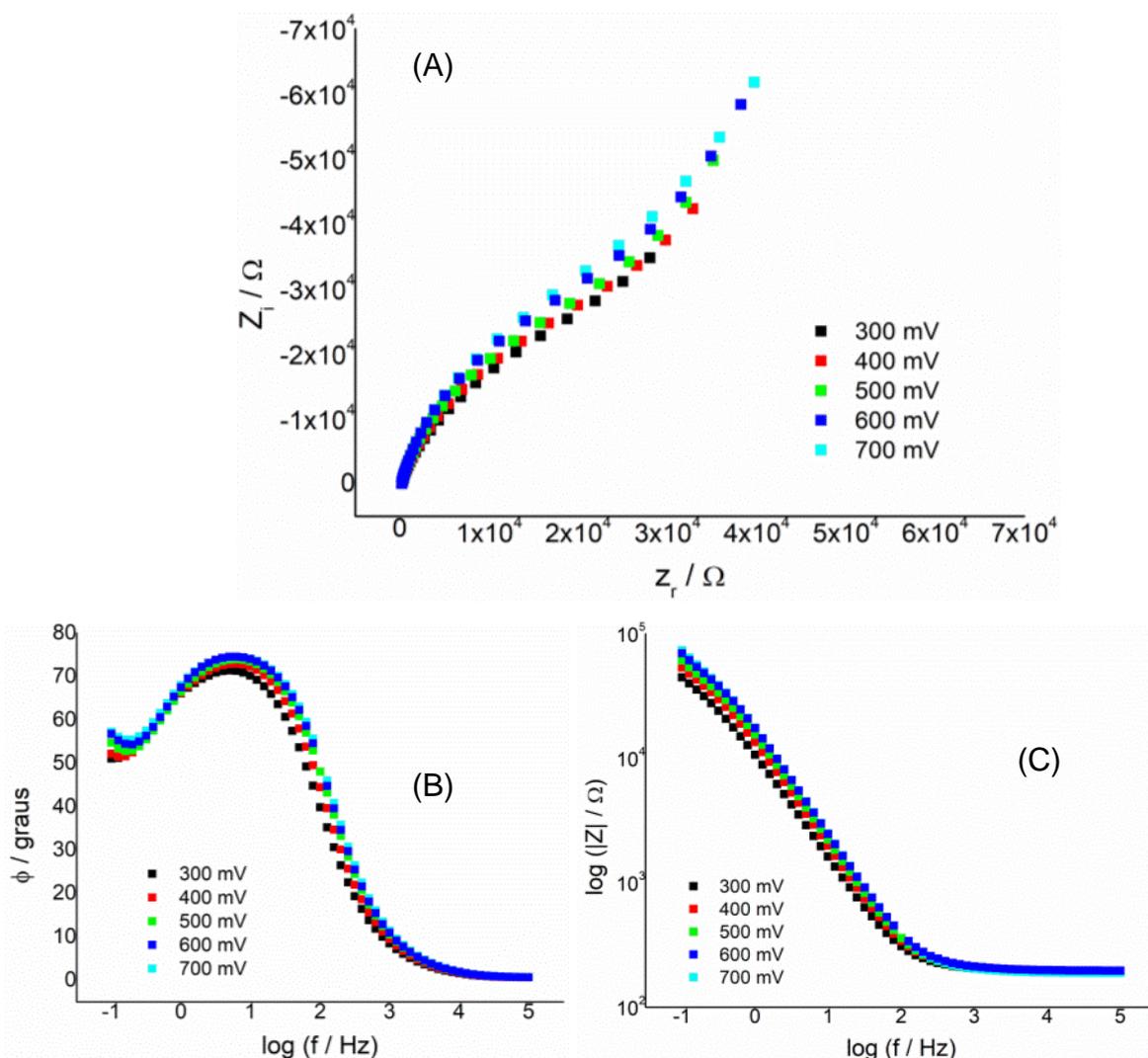
As medidas de EIE forneceram os gráficos de Nyquist e de Bode, que estão apresentados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 – Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L⁻¹ de KF e diferentes concentrações de AMX, no potencial 400 mV, adotando janela de frequência entre 10⁵ a 10⁻¹ Hz e eletrodo de carbono vítreo. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância.



Fonte: A autora (2023).

Figura 22 – Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KF e 1 mmol L^{-1} AMX, aplicando diferentes potenciais DC, adotando janela de frequência entre 10^5 a 10^{-1} Hz e eletrodo de carbono vítreo. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância.



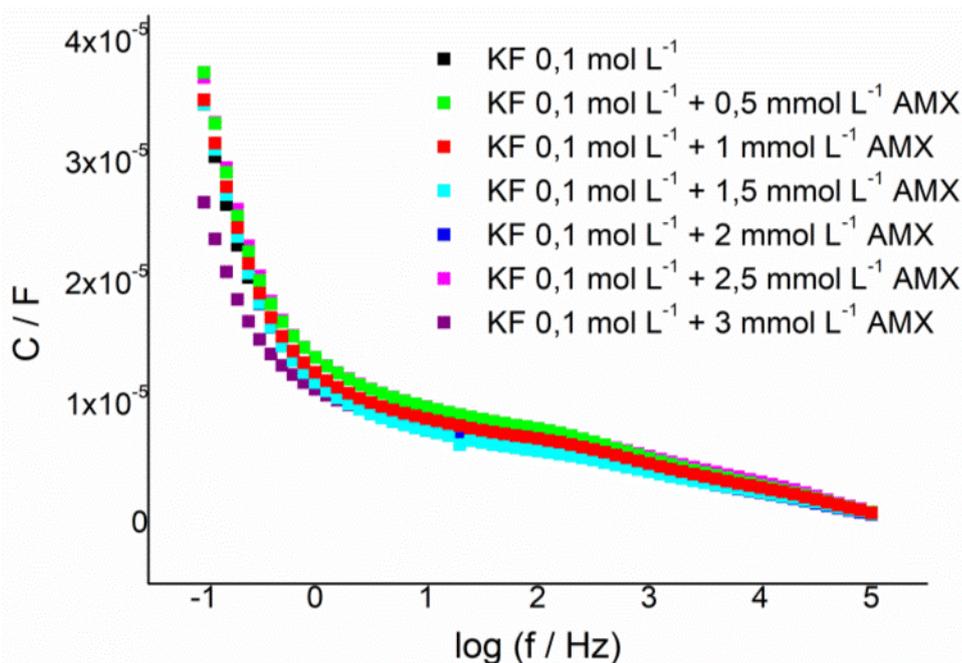
Fonte: A autora (2023).

A Figura 21 mostra resultados da impedância a um potencial fixo de 400 mV, em função da concentração de AMX, enquanto que a Figura 22 mostra os dados em função do potencial, para uma concentração fixa de AMX igual a 1 mmol L^{-1} . O formato dos gráficos de Nyquist e de Bode da Figura 21 foi o mesmo com e sem AMX. É possível notar que nos gráficos de Nyquist (Figura 21 e 22 (A)) há um arco na região de alta frequência, seguido de um crescimento mais linear na região de menores frequências. Este comportamento mostra que o sistema não pode ser descrito por um circuito puramente bloqueante (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). O

comportamento de um circuito reativo também está presente nos gráficos de Bode do ângulo de fase (Figura 21 e 22 (B)), que apresenta uma curva de formato parabólico e não um formato sigmoide, como é o caso para circuitos bloqueantes (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). O gráfico de Bode do módulo da impedância (Figura 21 e 22 (C)) na região de alta frequência teve um comportamento não retilíneo, apresentando curvatura que poderia sugerir um formato sigmoide caso os experimentos fossem realizados em menores valores de frequência. Este conjunto de informações sugere que há processo de pseudocapacitância presente no sistema estudado (FLEISCHMANN, *et al.*, 2020). Esta pseudocapacitância pode ser explicada pela presença de grupos oxigenados na superfície do eletrodo. Nos gráficos da Figura 21 (A) é difícil pontuar a variação da capacitância com a concentração, já nos gráficos da Figura 22 (A) pode-se notar a diminuição de Z_i com aumento do potencial aplicado.

Adotando a Eq. 27, os valores de Z_i puderam ser convertidos em capacitância. Com esses valores de capacitância, foi plotado o gráfico da Figura 23.

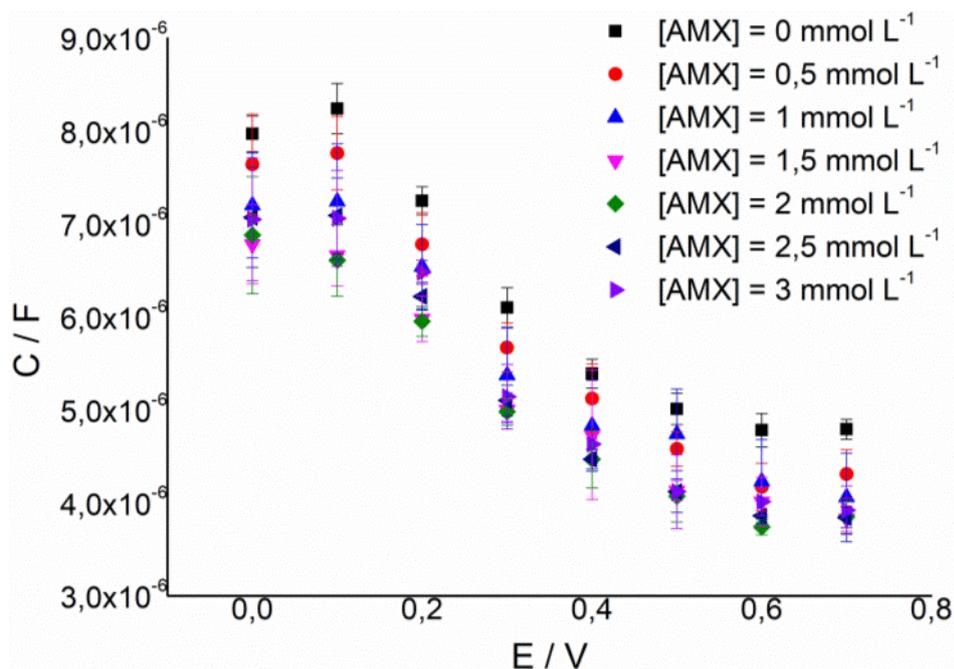
Figura 23 – Capacitância versus logaritmo da frequência para diferentes concentrações de [AMX]. Potencial DC adotado: 400 mV. Janela de frequência: 10^5 a 10^{-1} Hz. Eletrólito de suporte: KF 0,1 mol L^{-1} .



Fonte: A autora (2023).

A Figura 23 apresenta um comportamento quase retilíneo, porém inclinado, na região acima de 1 Hz, com a capacitância caindo com o aumento da frequência. Para uma interface bloqueante ideal, o gráfico de capacitância versus $\log f$ seria uma reta horizontal, com a capacitância constante, independente da frequência adotada. Esta queda da capacitância implica que há uma dispersão na constante de tempo nesta janela de frequência. Apesar deste desvio de comportamento, a Eq. 27 pode ser adotada independente do circuito equivalente que melhor descreva o sistema eletroquímico estudado, contanto que seja adotado um valor de alta frequência para tratar os resultados (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Para os estudos desta pesquisa, foi adotada a frequência de 1 kHz. Para entender melhor o comportamento da capacitância com o potencial, foi plotada a Figura 24.

Figura 24 – Capacitância versus potencial, diferentes concentrações de AMX. Valores de capacitância extraídos das medidas de EIE. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.

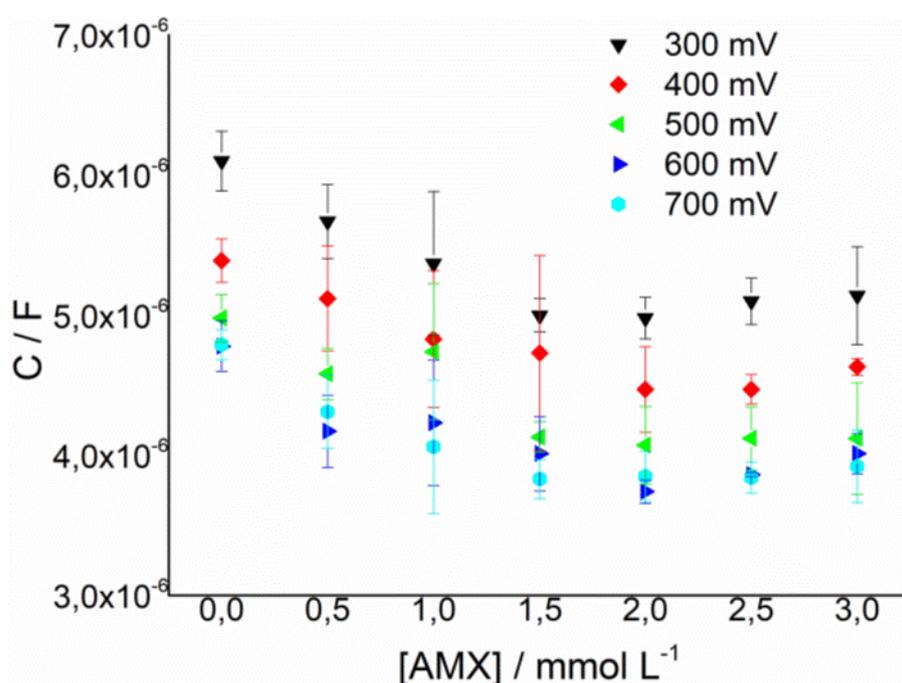


Fonte: A autora (2023).

A Figura 24 mostra um comportamento típico para adsorção de compostos orgânicos, com a capacitância variando com o potencial, passando por valores máximo e mínimo (DAMASKIN *et al.*, 1985)(LUST *et al.*, 1998)(GÓMEZ *et al.*, 1996). Na Figura 24 é possível notar que a capacitância tem seu máximo em 0,1 V, caindo com o aumento do potencial até atingir um patamar. No pH da solução eletrolítica a AMX encontra-se com carga líquida -1. O potencial de carga zero (pzc) do eletrodo

de carbono vítreo em solução onde não há adsorção específica e em pH maior que 6, encontra-se em potencial menor que 0 V (WEBER; CHENG, 1979), portanto o eletrodo de trabalho está carregado positivamente em toda janela de potencial estudada neste trabalho. Logo, poderia se supor uma atração eletrostática entre a AMX, que está carregada negativamente e o eletrodo de trabalho, que está com carga positiva. É possível notar a queda da capacitância em relação à medida sem AMX e a medida com AMX, mas o comportamento do gráfico de capacitância versus potencial é o mesmo para todos os casos, o que pode indicar uma adsorção fraca da AMX. Para analisar melhor a variação da capacitância com a concentração foi plotado o gráfico da Figura 25.

Figura 25 – Gráfico da variação da capacitância com a concentração de AMX em diferentes potenciais. Valores de capacitância correspondente às médias das triplicatas. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 25 mostra uma queda no valor da capacitância com o aumento da concentração, como é previsto pelo modelo de placas paralelas de capacitor (BARRADAS; SEDLAK, 1972). O valor da capacitância segue diminuindo até perto da concentração 2 mM. A queda da capacitância com a adição da AMX não é tão acentuada, possivelmente devido a uma adsorção de natureza física. Há um leve aumento da capacitância nas maiores concentrações em todos os potenciais, o que

foge do comportamento descrito pelo modelo de placas paralelas de capacitor e pode ser efeito de uma mudança na forma de adsorção da AMX.

Para explicar melhor o modo da adsorção da AMX e extrair os parâmetros físico-químicos da adsorção, tentou-se ajustar os resultados na isoterma de Langmuir e na isoterma de Frumkin.

A união da isoterma de Langmuir (Eq. 6) com a equação do modelo de placas paralelas de capacitor (Eq. 2) fornece uma equação (Eq. 34) de uma reta e pode fornecer os valores de C_{\min} e de K de adsorção a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear, respectivamente. A dedução da equação encontra-se no apêndice A deste trabalho.

$$\frac{c}{C_{\max}-C} = \frac{1}{(C_{\max}-C_{\min})K_L} + \frac{c}{C_{\max}-C_{\min}} \quad \text{Eq. 34}$$

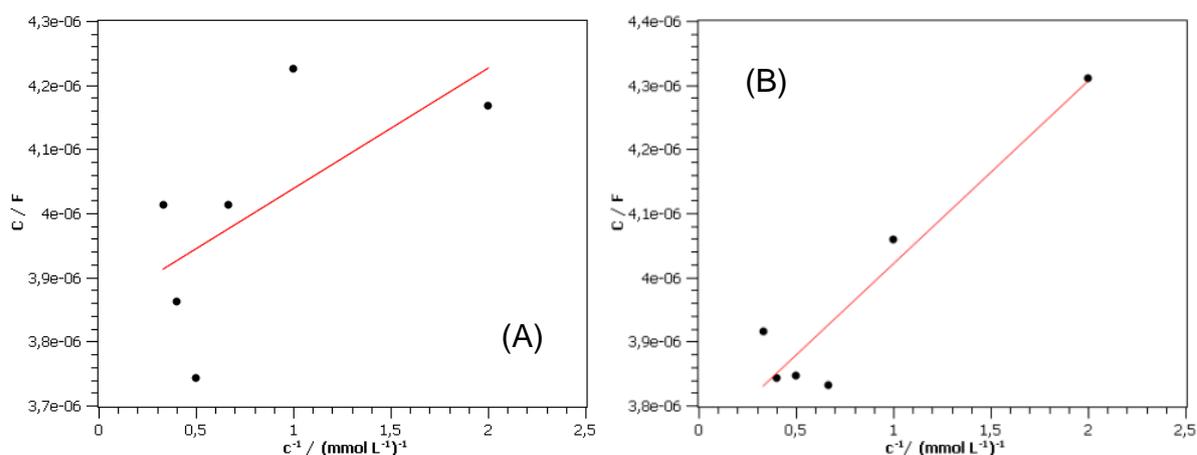
Temos que o C_{\max} é o valor da capacitância quando $\theta = 0$, ou seja, quando não há AMX na célula eletroquímica, C_{\min} é a capacitância quando $\theta = 1$, ou seja, quando todos os sítios de adsorção estão ocupados com o adsorbato, c é a concentração de AMX no seio da solução e K_L é a constante de equilíbrio extraída da isoterma de Langmuir. A vantagem desta equação é não haver a necessidade de conhecer o valor de C_{\min} , podendo trabalhar em termos de capacitância, e não de θ .

Já com a equação de Frumkin este tratamento não pode ser realizado, devido à equação de Frumkin ser uma equação transcendental, ou seja, é uma equação que não pode ser reduzida a uma equação polinomial e sua solução deve ser encontrada adotando cálculo numérico (vide Introdução). Na equação de Frumkin, não conseguimos isolar o parâmetro θ . Ao trabalhar com a forma não linear da equação, não conseguimos separar a dependência do parâmetro de interação A e C_{\min} , de modo que não é possível fazer um ajuste não-linear e extrair os parâmetros físico-químicos com confiança em seus valores. Assim, para ajustar os resultados na isoterma de Frumkin, é necessário conhecer C_{\min} .

Moncelli e Foresti relataram duas metodologias equivalentes para extrair C_{\min} , unindo a isoterma de Frumkin e o modelo de placas paralelas (ou em série) de capacitores (MONCELLI; FORESTI, 1993). A extração de C_{\min} ocorre a partir da extrapolação da reta de um gráfico de $1/C$ vs $1/c$ ou C vs $1/c$. As autoras reportaram que as duas metodologias são válidas e fornecem valores equivalentes de C_{\min} .

Portanto, neste trabalho os C_{\min} para os ajustes na isoterma de Frumkin foram extraídos a partir da extrapolação de retas de C vs $1/c$. No decorrer da discussão deste trabalho, serão apresentadas as figuras com o melhor e o pior ajuste nas isotermas testadas, de acordo com o resíduo relativo da capacitância calculado, e os parâmetros extraídos e a qualidade dos ajustes serão apresentados em tabelas. Na Figura 26 encontram-se o melhor e o pior ajuste referentes ao tratamento adotado para extrair C_{\min} para o ajuste na isoterma de Frumkin.

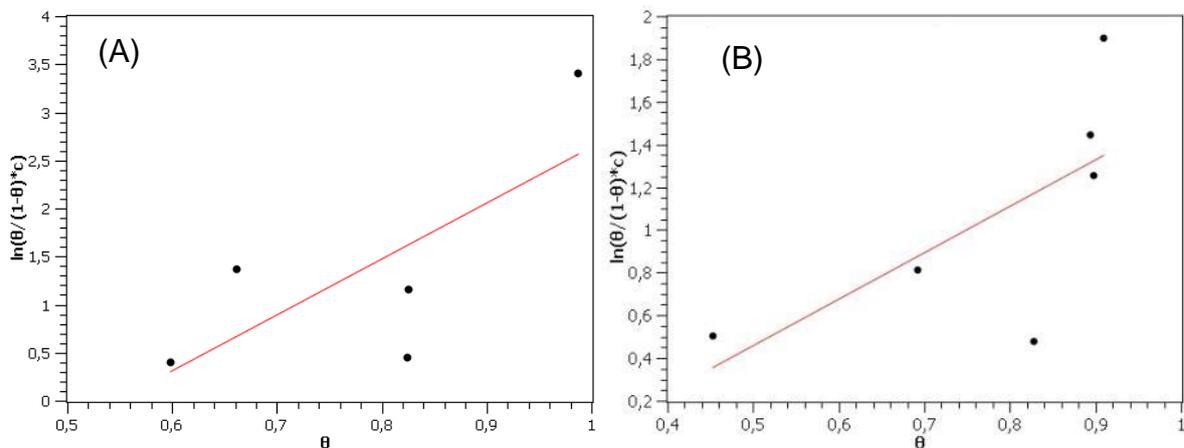
Figura 26 – Gráficos de Capacitância versus inverso da concentração para resultados em eletrodo de carbono vítreo. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Os valores extraídos de C_{\min} e a qualidade do ajuste estão na Tabela 1. A determinação do C_{\min} é de extrema importância, pois diferenças de 5% no C_{\min} causam mudanças de mais de 50% nos parâmetros A e K . Ao testar o ajuste em um gráfico de $1/C$ vs $1/c$ a diferença no C_{\min} obtida foi de 0,46%, estando dentro da margem de erro e fornecendo uma variação em K e A de 15,2% e 11,2%, respectivamente. Portanto as metodologias realmente dão resultados equivalentes. Com o valor de C_{\min} , foi possível plotar a isoterma de Frumkin, como está ilustrada abaixo, adotando a Eq. 8.

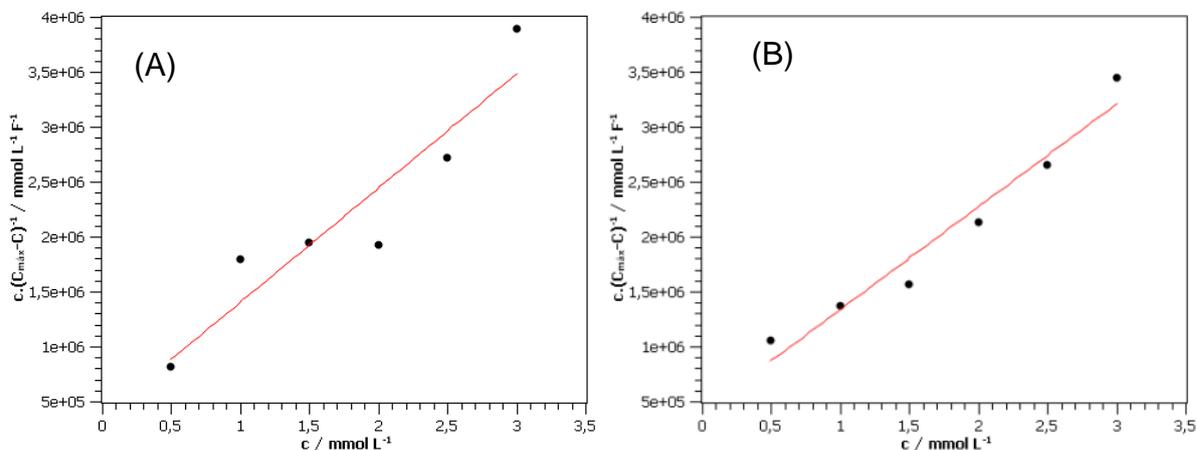
Figura 27 – Isotermas de Frumkin para resultados em carbono vítreo. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

O ajuste na isoterma de Langmuir adotando a Eq. 6 também foi realizado, estando apresentado na Figura 28. O C_{\min} da isoterma de Langmuir foi extraído do ajuste na própria isoterma de Langmuir.

Figura 28 – Isotermas de Langmuir. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros de adsorção C_{\min} , A e K para ambas as isotermas encontram-se apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Parâmetros encontrados para o ajuste linear na isoterma de Frumkin. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.

| Potencial / V | C _{min} / μF | R ² | K _F / (L mmol ⁻¹) | A | ΔG _{ads} / kJ mmol ⁻¹ | R ² |
|---------------|-----------------------|----------------|--|-----------------|---|----------------|
| 0,3 | 4,9056 ± 0,0869 | 0,83070 | 0,3043 ± 0,2862 | 1,4026 ± 0,6145 | -24,118 ± 2,330 | 0,56570 |
| 0,4 | 4,4088 ± 0,0705 | 0,86929 | 0,2304 ± 0,1705 | 1,5679 ± 0,5043 | -23,429 ± 1,833 | 0,70728 |
| 0,5 | 3,9717 ± 0,0367 | 0,95579 | 0,6095 ± 0,4358 | 0,9167 ± 0,4516 | -25,839 ± 1,772 | 0,57872 |
| 0,6 | 3,8506 ± 0,1095 | 0,42231 | 0,04139 ± 0,1032 | 2,9116 ± 1,5747 | -19,175 ± 6,176 | 0,53263 |
| 0,7 | 3,7358 ± 0,0486 | 0,89477 | 0,5316 ± 0,4819 | 1,0886 ± 0,5693 | -25,500 ± 2,246 | 0,47758 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 2 – Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.

| Potencial / V | C _{min} / μF | K _L / (L mmol ⁻¹) | ΔG _{ads} / kJ mmol ⁻¹ | R ² |
|---------------|-----------------------|--|---|----------------|
| 0,3 | 4,8157 ± 0,2286 | 1,4871 ± 1,0101 | -28,049 ± 1,683 | 0,88771 |
| 0,4 | 4,0734 ± 0,3443 | 0,6824 ± 0,4040 | -26,118 ± 1,467 | 0,78611 |
| 0,5 | 3,8740 ± 0,1439 | 1,4928 ± 0,7881 | -28,058 ± 1,3079 | 0,95140 |
| 0,6 | 3,8212 ± 0,1801 | 2,8726 ± 3,4977 | -29,680 ± 3,017 | 0,87715 |
| 0,7 | 3,7174 ± 0,1143 | 2,3398 ± 1,3678 | -29,171 ± 1,448 | 0,95635 |

Fonte: A autora (2023).

A equação adotada para calcular ΔG_{ads} foi:

$$\Delta G_{ads} = RT \left(\ln \frac{1}{55,5 \times 10^3} - \ln K \right) \quad \text{Eq. 35}$$

sendo ΔG_{ads} a energia livre de Gibbs do processo de adsorção da AMX no eletrodo, R a constante universal dos gases, T a temperatura e 55,5x10³ mmol L⁻¹ a concentração da água pura.

Os valores de C_{min} para os ajustes em ambas as isotermas foram equivalentes, dentro da margem de erro, o que traz confiabilidade no valor real de

C_{\min} . Em 500 mV foi necessário excluir o ponto da concentração 1 mmol L^{-1} por estar fora da curva. Em 600 mV foi atingido um valor de capacitância menor que o valor de C_{\min} estimado, porém em todos os outros potenciais estudados o C_{\min} obtido pelos ajustes foi menor que o encontrado experimentalmente. O fato da capacitância não ter atingido o valor mínimo sugere que o máximo de adsorção não foi obtido. É possível observar que o ajuste para a isoterma de Langmuir teve maiores valores de R^2 em quase todos os potenciais, com menores erros associados a K , o que implica que é a isoterma que melhor descreve os resultados da adsorção da AMX em carbono vítreo. O ajuste na isoterma de Langmuir diz que as interações laterais entre as moléculas de adsorbato são desprezíveis. A flutuação nos valores de ΔG_{ads} indica que a mudança de potencial não influenciam tanto na adsorção, estando outras forças além das eletrostáticas influenciando na adsorção no eletrodo. As diferenças nos valores de K_L e K_F podem ser justificadas pela relação (CHUN; CHUN, 2016):

$$K_F = K_L \exp(-4A\theta) \quad \text{Eq. 36}$$

onde a constante de equilíbrio para a isoterma de Frumkin é uma função do recobrimento do eletrodo, sendo sempre menor que a constante de equilíbrio de Langmuir. Ao realizar o cálculo, os valores de K_L e K_F foram correspondentes, considerando a ampla margem de erro em K , tanto para o modelo de Langmuir, como para o modelo de Frumkin. Os resultados encontram-se na Tabela 3. No apêndice B encontram-se as tabelas com os valores de K_F para cada concentração e potencial.

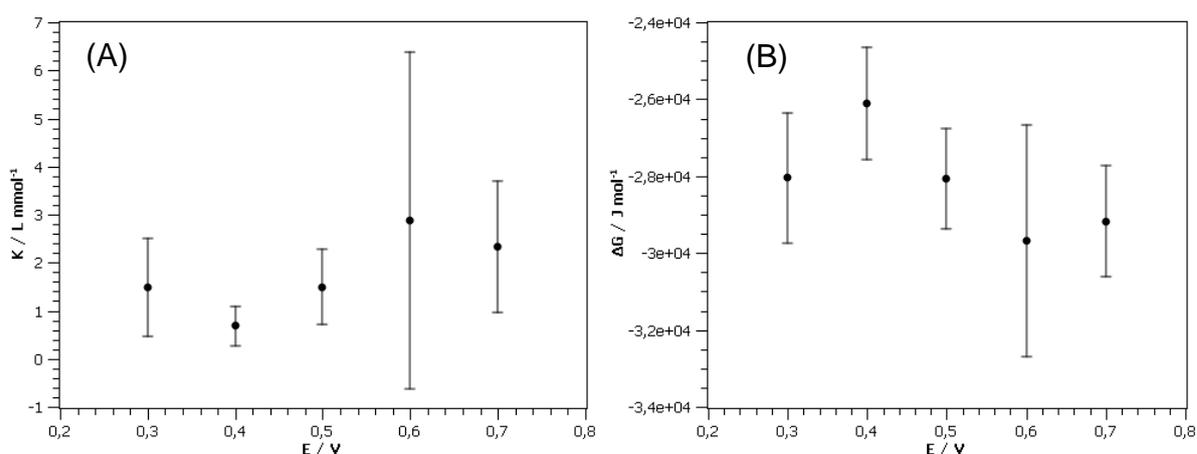
Tabela 3 – Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de carbono vítreo.

| E / V | $K_F / \mu \text{ mol}^{-1}$ |
|-------|--|
| 0,3 | $1,4871 \cdot \exp(-5,6103 \cdot \theta)$ |
| 0,4 | $0,6824 \cdot \exp(-6,2714 \cdot \theta)$ |
| 0,5 | $1,4928 \cdot \exp(-3,6668 \cdot \theta)$ |
| 0,6 | $2,8726 \cdot \exp(-11,6464 \cdot \theta)$ |
| 0,7 | $2,3398 \cdot \exp(-4,3545 \cdot \theta)$ |

Fonte: A autora (2023).

A Figura 29 apresenta o comportamento da constante de equilíbrio K_L e ΔG_{ads} com o potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Quando mais positivo o valor de K_L e, conseqüentemente, mais negativo o valor de ΔG_{ads} , mais forte é a adsorção. Entre 0,3 e 0,4 V houve enfraquecimento da adsorção. A partir de 0,5 V há um aparente aumento de $|\Delta G_{ads}|$, implicando em aumento na força de adsorção. Pela Figura 24, podemos notar que em 0,6 V temos os valores mínimos de capacitância em função do potencial. Como o comportamento do gráfico de capacitância versus potencial é igual com e sem AMX, apenas com uma diminuição no valor da capacitância em todos os potenciais, com a capacitância sendo mínima próximo a 0,6 V, podemos supor que esse máximo de adsorção reflete algo que é visto nas medidas sem AMX. As interações eletrostáticas não são predominantes, pois com a AMX carregada negativamente, se só atuassem forças eletrostáticas, a adsorção deveria aumentar linearmente com aumento do potencial. Uma possível interação é a interação $\pi-\pi$ entre o anel aromático da AMX e os anéis presentes na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Os ajustes na isoterma de Frumkin forneceram valores positivos de A, o que poderia indicar que as interações entre as moléculas de AMX seriam predominantemente atrativas. Uma interação mais forte dos adsorbatos entre si enfraquece as interações com o eletrodo.

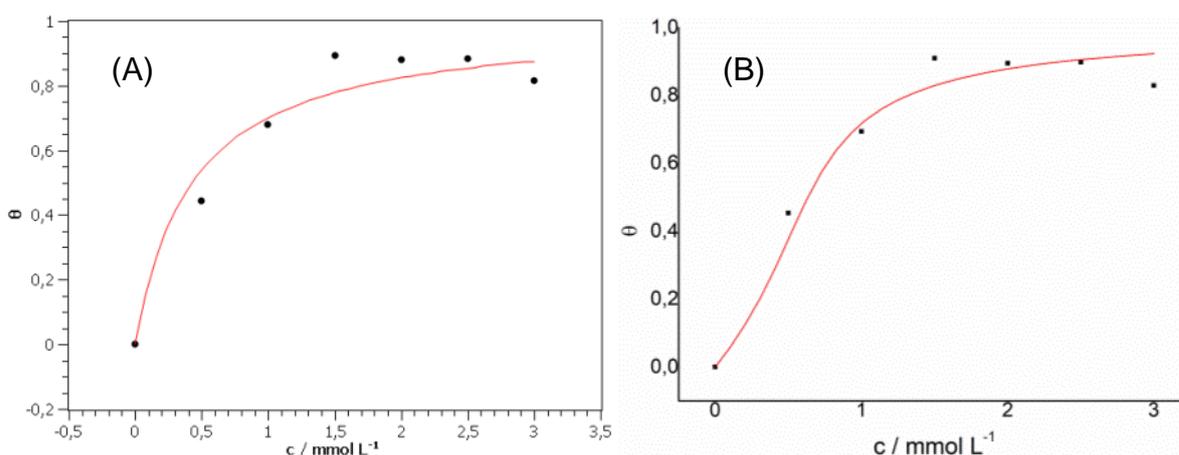
Figura 29 – Variação de (A) K e de (B) energia livre de Gibbs de adsorção com o potencial calculada a partir do ajuste na isoterma de Langmuir. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Com os valores dos parâmetros K , A e C_{\min} , é possível calcular valores teóricos de capacitância para cada concentração estudada. E com os valores teóricos de capacitância, é possível calcular valores teóricos de recobrimento e comparar com os valores de recobrimento calculados a partir dos resultados experimentais. A Figura 30 apresenta gráficos de θ vs concentração, onde os pontos pretos são referentes aos valores de θ encontrados aplicando diretamente os modelos de isoterma nos valores de capacitância obtidos experimentalmente e as linhas vermelhas são ajustes calculados para valores teóricos de θ calculado em posse dos parâmetros físico-químicos K , A e C_{\min} . Os gráficos foram plotados para os resultados em 700 mV.

Figura 30 – Isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin em 700 mV. Eletrodo de carbono vítreo.



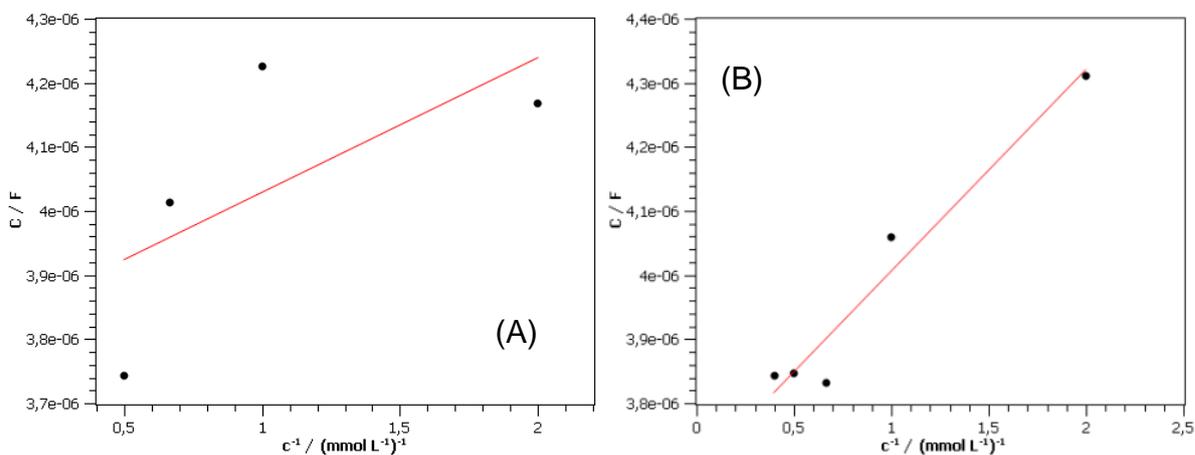
Fonte: A autora (2023).

Há uma aparente falta de correspondência entre o recobrimento real e o teórico nos dois ajustes. A discrepância entre os resultados experimentais e o que era esperado, tanto no formato das curvas, junto com os grandes erros associados à constante de equilíbrio nos leva a questionar a validade dos ajustes das isotermas. Logo, decidimos testar outro método para tratar os resultados.

Devido ao comportamento de aumento da capacitância nas maiores concentrações de AMX, foram testados ajustes até a concentração em que a capacitância cai com aumento da concentração, tanto para a isoterma de Frumkin como para a isoterma de Langmuir. Foi adotado o intervalo até 2 mmol L^{-1} para o tratamento dos resultados. Para 400 mV e 700 mV, foi possível ajustar até $2,5 \text{ mmol}$

L⁻¹. Na Figura 31 encontram-se os gráficos para extração do C_{\min} adotado para a isoterma de Frumkin.

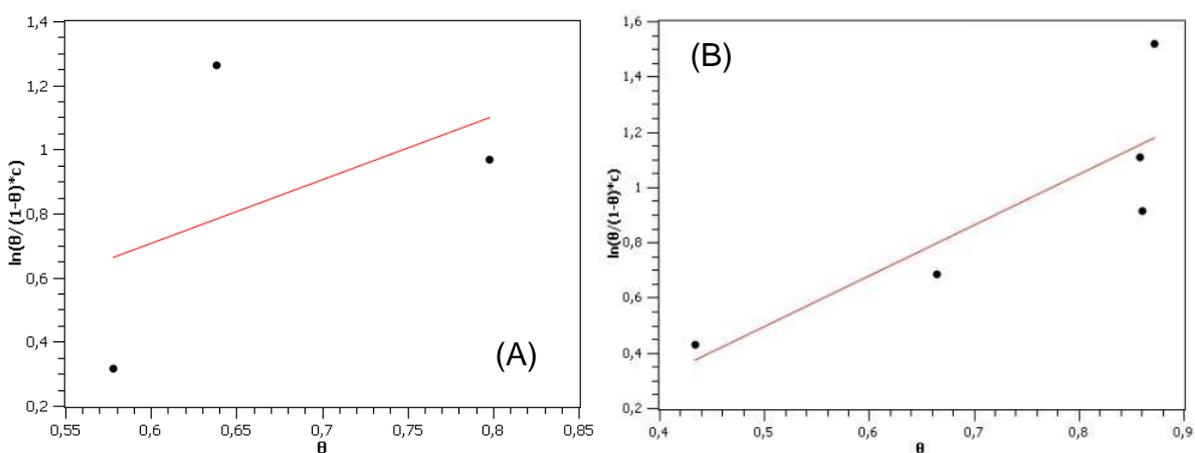
Figura 31 – Gráficos de capacitância versus inverso da concentração para menor intervalo de concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Os valores de C_{\min} e o R^2 encontram-se na Tabela 4. Conhecendo C_{\min} foi possível plotar a isoterma linear de Frumkin, como se encontra apresentado na Figura 32.

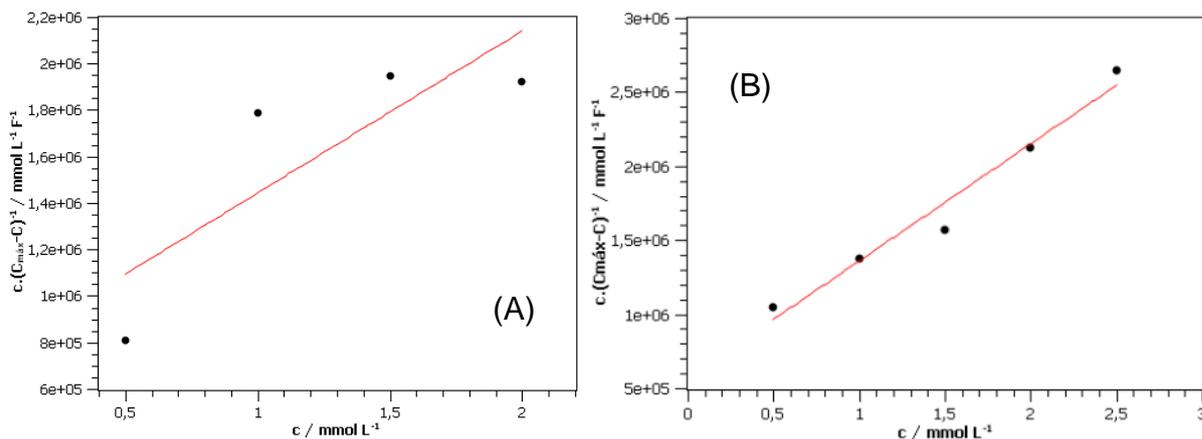
Figura 32 – Isotermas de Frumkin em menor intervalo de concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros extraídos do ajuste da isoterma de Frumkin encontram-se na Tabela 4. Da mesma forma, foi realizado o ajuste na isoterma de Langmuir, com menor intervalo de concentração.

Figura 33 – Ajustes na isoterma de Langmuir adotar menor intervalo de concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV.



Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros C_{\min} e K encontram-se na Tabela 5.

Tabela 4 – Parâmetros encontrados para o ajuste linear na isoterma de Frumkin em menor intervalo de concentração.

| Potencial / V | $C_{\min} / \mu\text{F}$ | R^2 | $K_F / (\text{L mmol}^{-1})$ | A | $\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mmol}^{-1}$ | R^2 |
|---------------|--------------------------|---------|------------------------------|---------------------|---|---------|
| 0,3 | $4,7653 \pm 0,1174$ | 0,91985 | $0,4162 \pm 0,1180$ | $1,1323 \pm 0,2123$ | $-24,894 \pm 0,703$ | 0,93429 |
| 0,4 | $4,3599 \pm 0,0786$ | 0,90901 | $0,2993 \pm 0,1040$ | $1,3424 \pm 0,2518$ | $-24,077 \pm 0,86$ | 0,90452 |
| 0,5 | $3,9001 \pm 0,0059$ | 0,99986 | $0,2140 \pm 0,1208$ | $1,5674 \pm 0,4581$ | $-23,246 \pm 1,398$ | 0,85406 |
| 0,6 | $3,8174 \pm 0,2045$ | 0,43017 | $0,6164 \pm 1,5799$ | $0,9916 \pm 1,8907$ | $-25,867 \pm 6,350$ | 0,21572 |
| 0,7 | $3,6917 \pm 0,0441$ | 0,95180 | $0,6508 \pm 0,3280$ | $0,9210 \pm 0,3325$ | $-26,001 \pm 1,249$ | 0,71889 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 5 – Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir em menor intervalo de concentração.

| Potencial / V | C_{\min} / μF | K_L / (L mmol^{-1}) | $\Delta G_{\text{ads}} /$ kJ mmol^{-1} | R^2 |
|---------------|----------------------------|---------------------------------|--|---------|
| 0,3 | $3,4068 \pm 0,8255$ | $0,3879 \pm 0,1783$ | $-24,719 \pm 1,139$ | 0,84196 |
| 0,4 | $3,1391 \pm 0,6104$ | $0,3004 \pm 0,1193$ | $-24,086 \pm 0,983$ | 0,81973 |
| 0,5 | $3,3466 \pm 2,2108$ | $0,6637 \pm 0,1737$ | $-26,050 \pm 6,485$ | 0,98194 |
| 0,6 | $3,3496 \pm 0,6798$ | $0,9358 \pm 0,9900$ | $-26,901 \pm 2,478$ | 0,69000 |
| 0,7 | $3,5221 \pm 0,1345$ | $1,3920 \pm 0,4798$ | $-27,885 \pm 0,854$ | 0,96718 |

Fonte: A autora (2023).

Em relação ao ajuste na isoterma de Langmuir, o R^2 da isoterma diminuiu nos potenciais de 300, 400 e 600 mV em relação ao estudo com todas as concentrações, os valores de C_{\min} diminuíram para todos os potenciais e o erro associado à C_{\min} aumentou, além de que o C_{\min} extraído da isoterma de Langmuir não é mais compatível com o C_{\min} extraído da isoterma de Frumkin. Adotando o intervalo menor de concentração, o modelo de Langmuir prevê a saturação do eletrodo em concentrações bem maiores do que as adotadas neste estudo. Em 500 mV foi necessário excluir o ponto da concentração 1 mmol L^{-1} por estar fora da curva.

No ajuste da isoterma de Frumkin, os gráficos de C vs 1/c tiveram maior R^2 com o menor intervalo do que com o intervalo inteiro de concentração em todos os potenciais com exceção de 600 mV, havendo compatibilidade entre os C_{\min} encontrados adotando todo o intervalo de concentração e no menor intervalo de concentração. Na isoterma de Frumkin em 600 mV há um ponto a menos em relação à isoterma de Langmuir devido a um ponto onde θ foi maior que 1. Novamente, em 500 mV foi excluído o ponto referente à concentração 1 mmol L^{-1} .

Os valores de K e A extraídos da isoterma de Frumkin também foram compatíveis nas duas metodologias, adotando todas as concentrações ou ajustando no menor intervalo de concentração. Além disso, os valores da constante de equilíbrio encontrados nos ajustes dos modelos de Langmuir e de Frumkin, calculados pela Eq. 36, foram compatíveis em todos os potenciais para os dois

modelos de isoterma assumindo a margem de erro, como podemos visualizar pela Tabela 6.

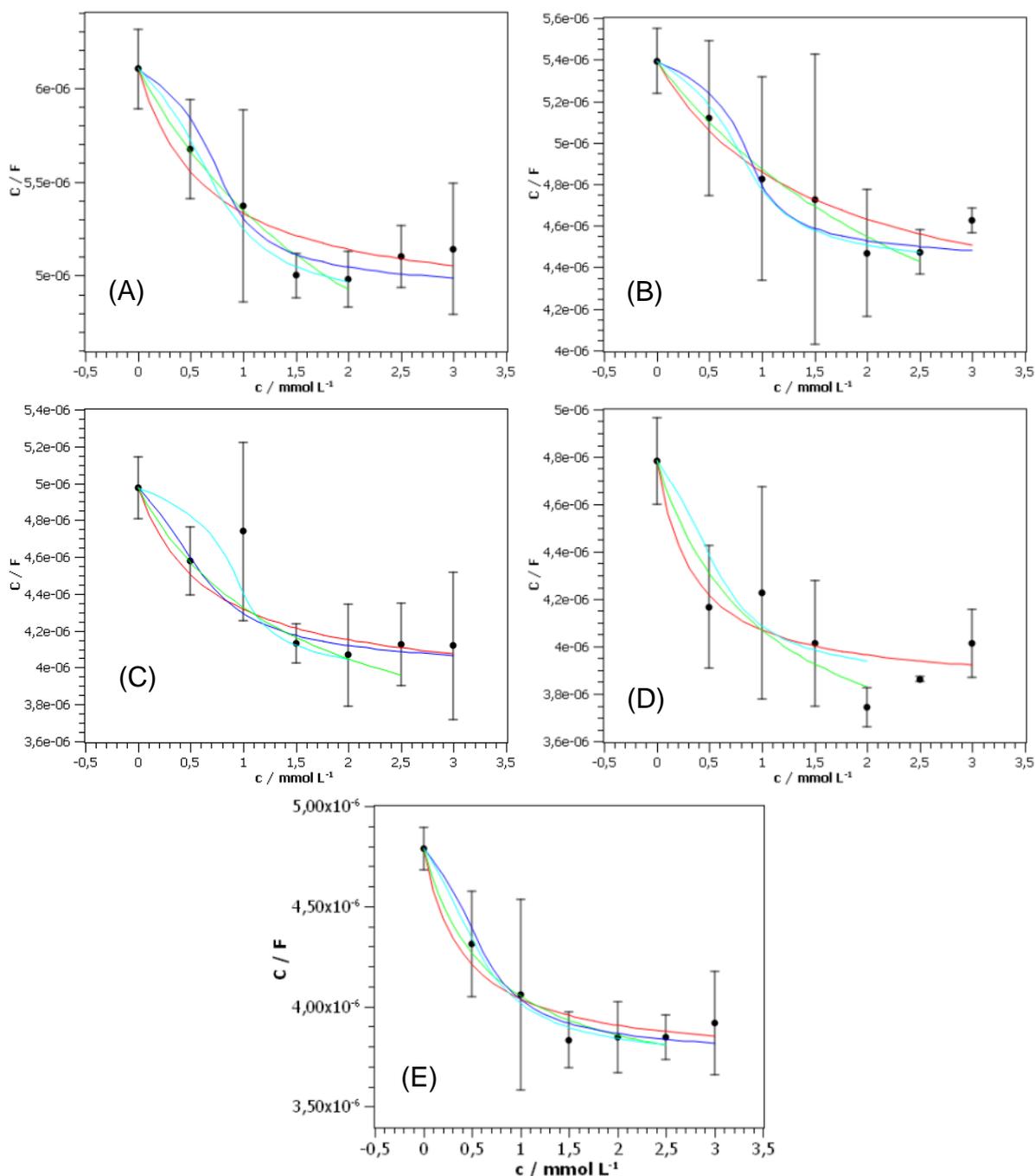
Tabela 6 – Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de carbono vítreo.

| E / V | $K_F / \mu \text{ mol}^{-1}$ |
|-------|---|
| 0,3 | $0,3879 \cdot \exp(-7,134 \cdot \theta)$ |
| 0,4 | $0,3004 \cdot \exp(-4,771 \cdot \theta)$ |
| 0,5 | $0,6637 \cdot \exp(-6,2696 \cdot \theta)$ |
| 0,6 | $0,9900 \cdot \exp(-3,7433 \cdot \theta)$ |
| 0,7 | $1,3920 \cdot \exp(-1,9191 \cdot \theta)$ |

Fonte: A autora (2023).

Como o R^2 é relacionado com o número de pontos de um ajuste linear, sendo maior quanto menor o número de medidas, é mais confiável analisar a qualidade do ajuste através da análise dos resíduos da capacitância. A partir desta análise, podemos comparar os valores experimentais de capacitância, obtidos a partir das medidas de impedância, com a capacitância teórica, calculada a partir dos parâmetros extraídos das isotermas de Langmuir e Frumkin. A metodologia para a dedução da capacitância teórica encontra-se no apêndice C deste trabalho. Na Figura 34 encontram-se os gráficos de capacitância versus concentração, onde os pontos pretos são pontos experimentais e as linhas são correspondentes à capacitância calculada para os parâmetros extraídos dos ajustes nas isotermas. A linha vermelha foi construída para os valores de K extraídos do ajuste na isoterma de Langmuir em todo o intervalo de concentração e a linha verde foi para K extraído do ajuste no menor intervalo de concentração, até onde o modelo de capacitores em paralelo é obedecido. A linha azul escura foi construída para os valores de K extraídos do ajuste na isoterma de Frumkin em todo o intervalo de concentração e a linha azul ciano foi para K e A obtidos do ajuste no menor intervalo de concentração, até onde o modelo de capacitores em paralelo é obedecido.

Figura 34 – Gráficos de capacitância versus concentração, com valores experimentais e teóricos de capacitância, adotando eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. (A) 300 mV, (B) 400 mV, (C) 500 mV, (D) 600 mV, (E) 700 mV. Curva vermelha: isoterma de Langmuir, ajuste em todo intervalo de concentração. Curva azul: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo. Curva verde: isoterma de Langmuir, ajuste em menor intervalo de concentração. Curva ciano: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo de concentração.



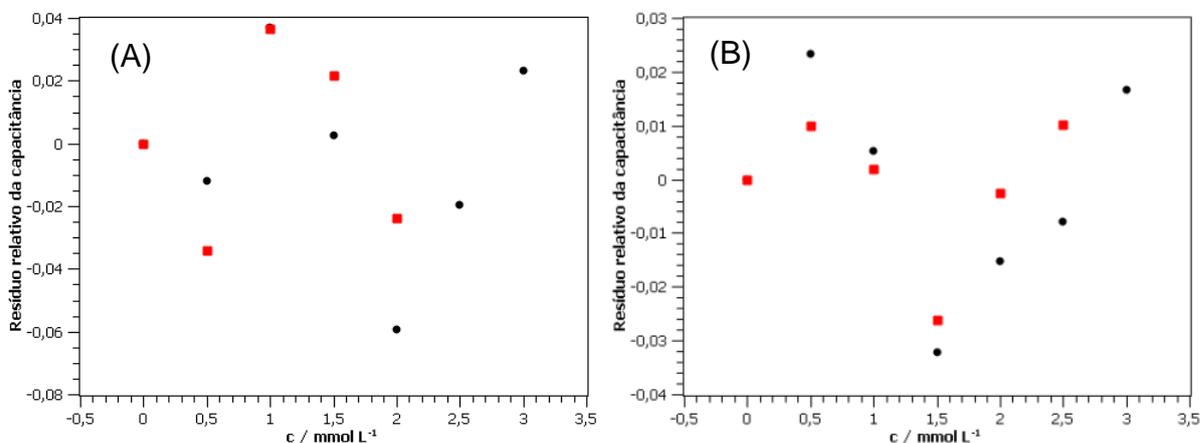
Fonte: A autora (2023).

A Figura 34 apresenta os valores experimentais de capacitância junto com os ajustes para os modelos de Langmuir e de Frumkin. No ajuste da isoterma de Langmuir, o ajuste em todo o intervalo de concentração prevê que os resultados

estão próximos da capacitância correspondente à saturação do eletrodo, devido à tendência de atingir um patamar, enquanto que o ajuste em menor intervalo diz que a saturação ainda está distante, prevendo valores de C_{\min} bem menores. Possivelmente isto acontece devido ao ajuste considerar que o último ponto que está sendo adotado no ajuste está fora da curva, de modo que a capacitância ainda deveria continuar caindo. Já na isoterma de Frumkin, o modelo prevê a saturação do eletrodo próximo a 2 mmol L^{-1} , tanto em menor intervalo de concentração, como em maior intervalo. Visualmente falando, os ajustes em menor intervalo de concentração aparentam se adequar mais ao sistema estudado, com a isoterma de Frumkin sendo o melhor modelo. Em 500 mV o ajuste foi realizado excluindo o ponto de concentração 1 mmol L^{-1} por este estar fora da curva. Em 600 mV , o comportamento da capacitância com a concentração não pode ser ajustado pelo modelo de isoterma de Frumkin em todo o intervalo de concentração, devido a uma descontinuidade próxima a $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, além de não apresentar a queda da capacitância com aumento da concentração.

Para avaliar a qualidade do ajuste, foram calculados os resíduos relativos da capacitância. Os gráficos da Figura 35 são referentes aos ajustes na isoterma de Langmuir. Os pontos pretos são relativos aos ajustes em todo intervalo de concentração e os pontos vermelhos aos ajustes em menor intervalo de concentração.

Figura 35 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Langmuir. Os círculos pretos são referentes ao ajuste em todo intervalo de concentração e os quadrados pretos ao ajuste, até onde a capacitância caiu com a concentração. (A) 600 mV , (B) 700 mV . Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.

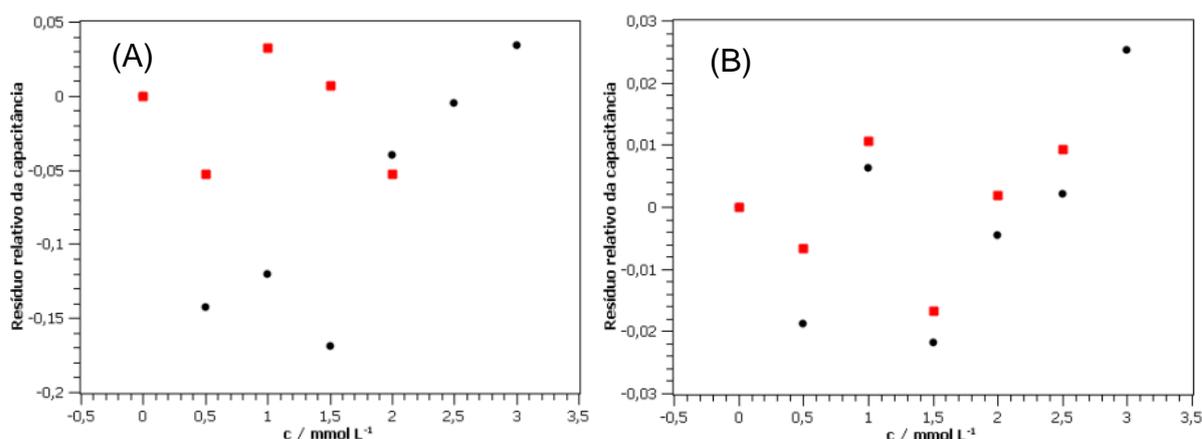


Fonte: A autora (2023).

A Figura 35 apresenta os resíduos da capacitância em função da concentração, para os ajustes na isoterma de Langmuir adotando todo o intervalo de concentração e também para os ajustes em menor intervalo de concentração. Especialmente no potencial de 600 mV, o resíduo foi menor no ajuste em maior intervalo de concentração, enquanto que nos outros potenciais o resíduo foi menor no ajuste em menor intervalo de concentração, ou seja, quando adotamos o intervalo de concentração até onde a capacitância cai, de acordo com o modelo de placas paralelas de capacitor. O modelo de placas paralelas de capacitor não prevê o aumento da capacitância com aumento da concentração de adsorbato, e, como podemos notar, adotar o modelo até onde ele é obedecido nos fornece valores mais confiáveis dos parâmetros de adsorção, como o C_{\min} e K . Os resíduos nos ajustes em todo intervalo para a isoterma de Langmuir apresentam uma tendência de crescer linearmente com o aumento da concentração.

Os resíduos relativos da capacitância também foram calculados para o modelo da isoterma de Frumkin e encontram-se apresentados na Figura 36.

Figura 36 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Frumkin. Os círculos pretos são referentes ao ajuste em todo intervalo de concentração e os quadrados pretos ao ajuste, até onde a capacitância caiu com a concentração. (A) 600 mV, (B) 700 mV. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

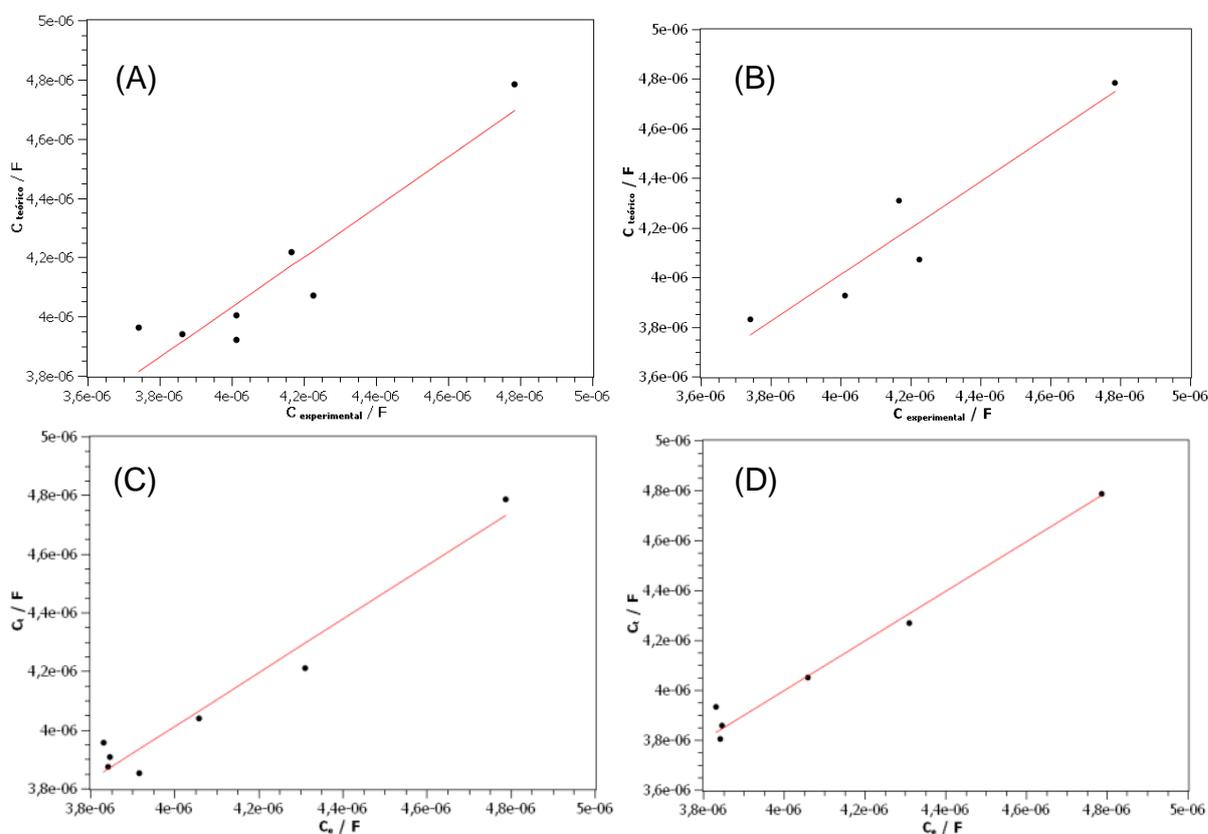
A Figura 36 apresenta os resíduos da capacitância em função da concentração para os ajustes na isoterma de Frumkin. No ajuste da isoterma de Frumkin também é possível observar um aumento do resíduo com aumento da concentração. Em 600 mV a diminuição do erro e da tendência da capacitância foi minimizada pela escolha do ajuste em menor intervalo de concentração.

No geral, os resíduos foram menores para o ajuste em menor intervalo de concentração. Os pontos iniciais de capacitância até parecem se encaixarem melhor

na isoterma de Langmuir, mas o modelo de Langmuir em menor intervalo não consegue descrever a aproximação da saturação do eletrodo, de modo que, portanto, o modelo que melhor descreve os resultados é o modelo de Frumkin. A exceção seria o potencial de 600 mV, onde a própria curva em si de capacitância versus concentração deu um comportamento difícil de ser descrito pelos modelos de isotermas adotados, com R^2 muito baixos e erros em K maiores que o próprio valor de K.

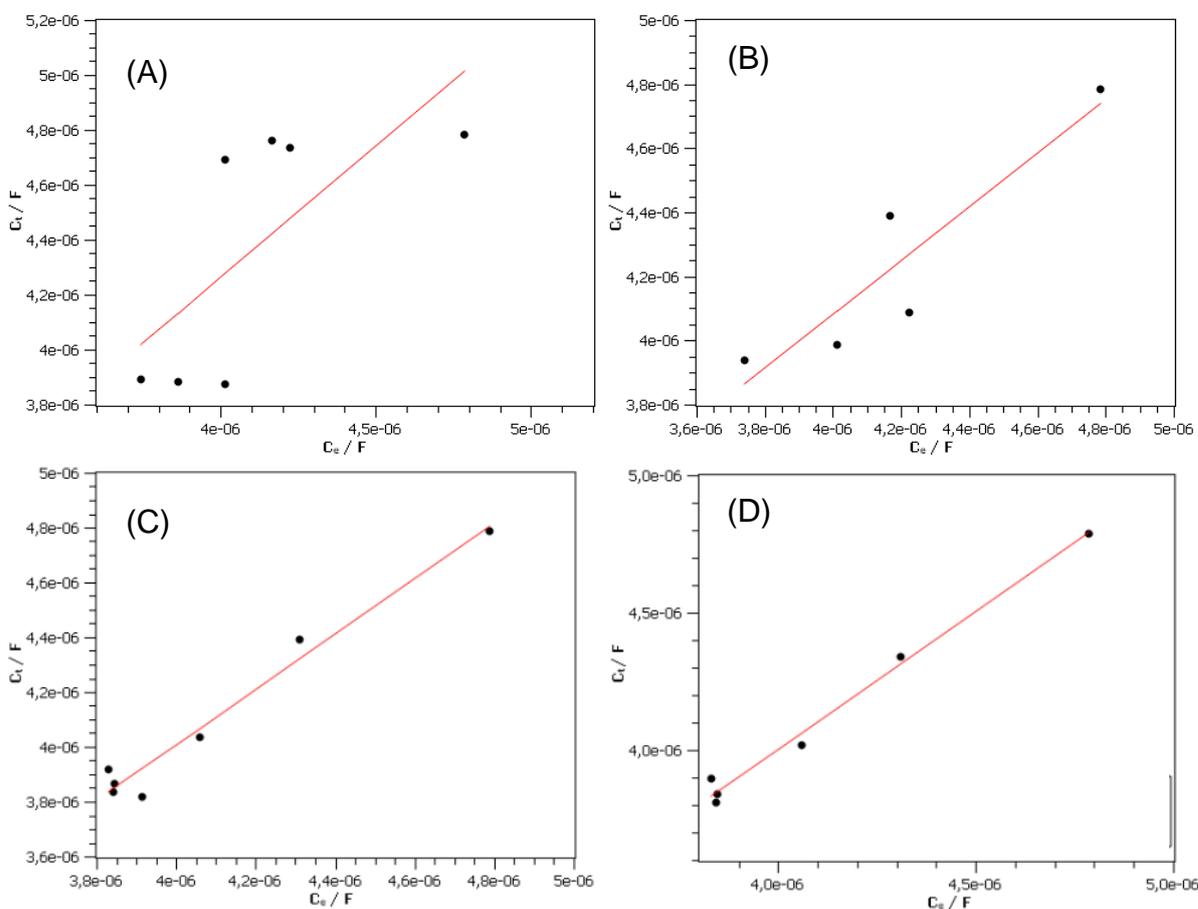
Outra forma de verificar a qualidade do ajuste é através do ajuste linear de um gráfico com capacitância teórica versus capacitância experimental, onde a inclinação deve ser mais próxima possível de 1, com o gráfico tendendo a passar pela origem do plano cartesiano. Na Figura 37 temos os ajustes na isoterma de Langmuir e na Figura 38 temos os ajustes para a isoterma de Frumkin, sendo os gráficos da esquerda referentes aos ajustes no intervalo inteiro de concentração e os gráficos à direita referentes aos ajustes no menor intervalo de concentração. Os valores do coeficiente angular e do R^2 encontram-se nas Tabelas 7 e 8.

Figura 37 – Gráfico da Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajuste na isoterma de Langmuir. (A) 600 mV, todas as concentrações. (B) 600 mV, ajuste até 2 mmol L⁻¹. (C) 700 mV, todas as concentrações. (D) 700 mV, ajuste até 2,5 mmol L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Figura 38 – Gráfico da Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajuste na isoterma de Frumkin. (A) 600 mV, todas as concentrações. (B) 600 mV, ajuste até 2 mmol L⁻¹. (C) 700 mV, todas as concentrações. (D) 700 mV, ajuste até 2,5 mmol L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Tabela 7 – Coeficiente angular e R² extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Langmuir em eletrodo de carbono vítreo. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração.

| Potencial / V | Coef. Angular MI | R ² MI | Coef. Angular II | R ² II |
|---------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 0,3 | 0,9755 | 0,98256 | 0,8559 | 0,91394 |
| 0,4 | 1,0163 | 0,98840 | 0,8867 | 0,92925 |
| 0,5 | 0,8320 | 0,77839 | 0,9345 | 0,96989 |
| 0,6 | 0,9435 | 0,90068 | 0,8455 | 0,87086 |
| 0,7 | 0,9960 | 0,98809 | 0,9155 | 0,95624 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 8 – Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Frumkin em eletrodo de carbono vítreo. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração.

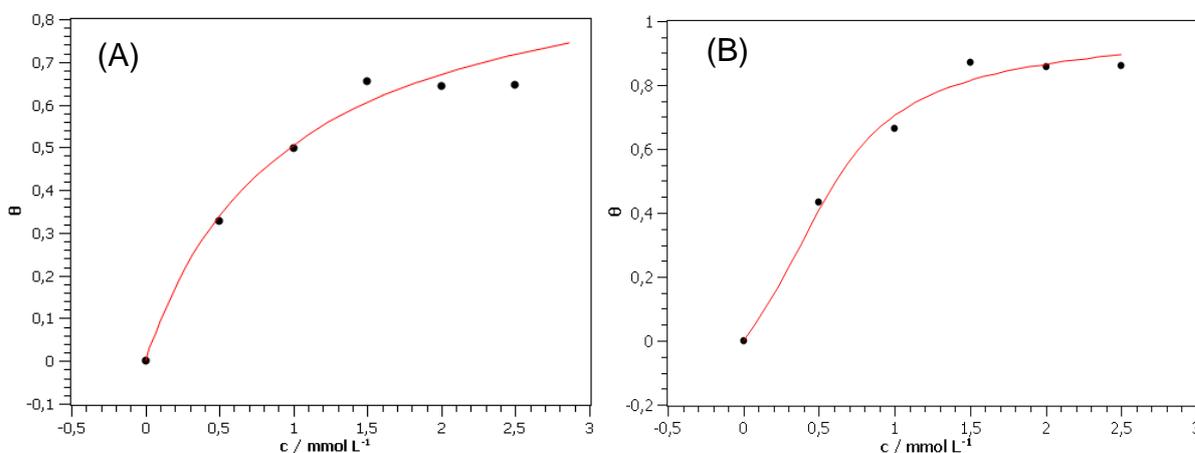
| Potencial / V | Coef. Angular MI | R^2 MI | Coef. Angular II | R^2 II |
|---------------|------------------|----------|------------------|----------|
| 0,3 | 1,0072 | 0,97840 | 1,0431 | 0,93493 |
| 0,4 | 1,0306 | 0,96646 | 1,0642 | 0,93586 |
| 0,5 | 1,0842 | 0,93403 | 1,0007 | 0,98703 |
| 0,6 | 0,8434 | 0,83966 | 0,9568 | 0,49359 |
| 0,7 | 1,0021 | 0,98891 | 1,0160 | 0,97028 |

Fonte: A autora (2023).

As Tabelas 7 e 8 mostram os coeficientes angulares e os valores de R^2 para os ajustes na isoterma de Langmuir e de Frumkin, respectivamente. Comparando os ajustes que foram melhores, no caso a isoterma de Langmuir em intervalo inteiro e a isoterma de Frumkin em menor intervalo, o ajuste que forneceu um coeficiente angular mais próximo de 1 foi o ajuste de Frumkin. Não é plausível comparar os valores de R^2 do ajuste de Langmuir em intervalo inteiro e do ajuste de Frumkin em menor intervalo devido à diferença de pontos entre eles. Os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 refletem o que já foi possível ver nos gráficos de resíduo da capacitância: o ajuste até onde a capacitância cai com aumento da concentração é o que fornece valores de C_{\min} e K que melhor descrevem o sistema estudado. Sendo assim o melhor modelo para descrever os resultados é o modelo de Frumkin.

A Figura 39 nos permite comparar a compatibilidade entre os resultados obtidos experimentalmente e os teóricos. Os pontos pretos do gráfico são os valores de θ calculados a partir das capacitâncias obtidas experimentalmente. Já a linha vermelha é para valores de recobrimento teóricos calculados pelas capacitâncias teóricas para cada concentração de AMX. Este tratamento foi para o potencial de 700 mV, onde os resíduos são baixos tanto para Langmuir como para Frumkin.

Figura 39 – Gráfico das isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin a 700 mV para o ajuste em menor intervalo de concentração. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



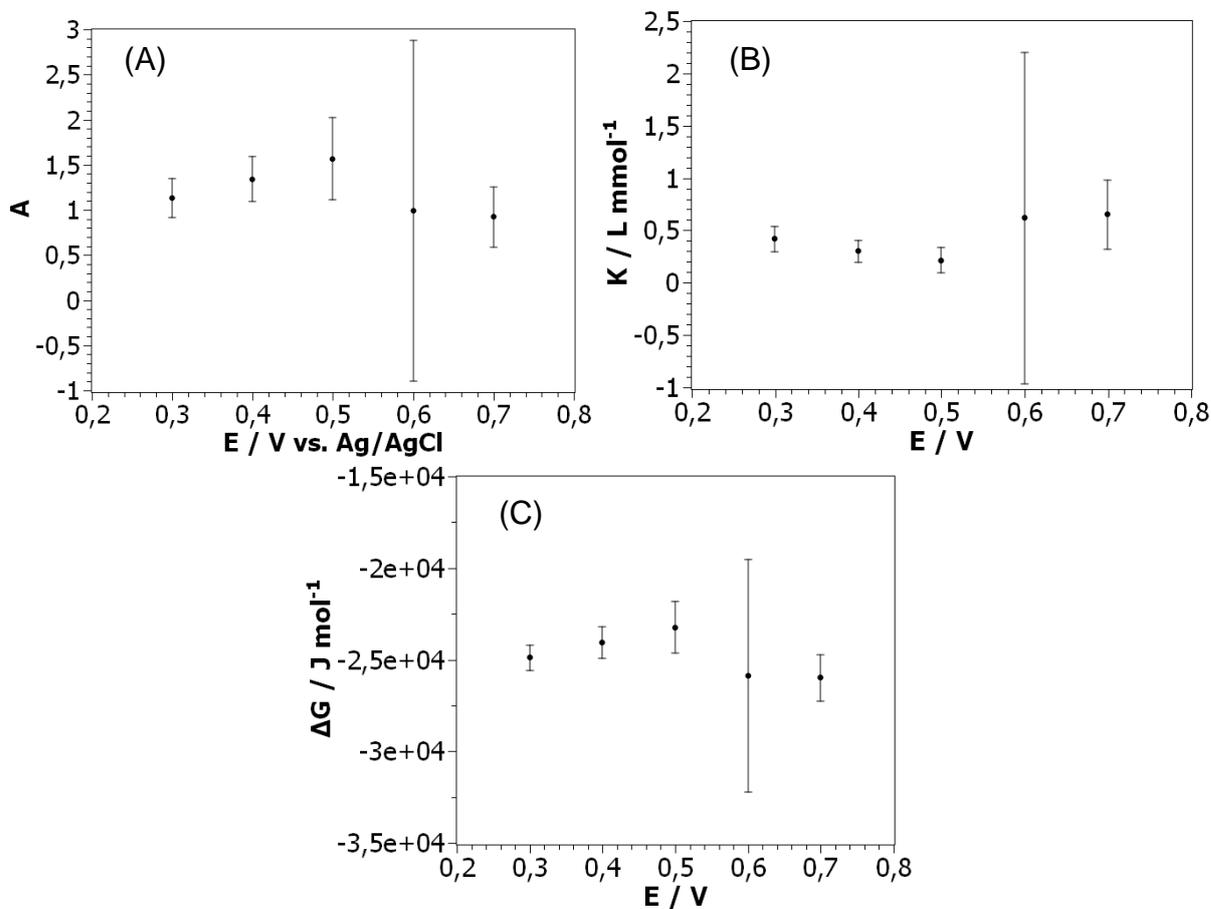
Fonte: A autora (2023).

A Figura 39 apresenta maior compatibilidade entre os recobrimentos calculados e previstos do que a Figura 30. Comparando o ajuste na isoterma de Langmuir com o ajuste na isoterma de Frumkin é possível notar que o ajuste foi melhor na isoterma de Frumkin, descrevendo melhor o início da curva, prevendo a saturação do eletrodo próximo à 2 mmol L^{-1} e sendo mais compatível com os resultados experimentais.

Como os modelos preveem saturação do eletrodo em concentrações maiores do que as adotadas nesta pesquisa, podemos supor que antes de ocorrer essa saturação, o adsorbato passa por uma mudança na sua forma de adsorção no eletrodo, que levaria ao aumento do valor da capacitância.

A Figura 40 apresenta a variação de A , K e de ΔG_{ads} com o potencial. A isoterma de Frumkin implica que as interações laterais não podem ser desprezadas. Como para todos os casos $A > 0$, as interações laterais são de atração entre as moléculas de adsorbato. É observada uma variação de A (Figura 40 (A)), crescente entre os valores de 300 e 500 mV, seguida de uma diminuição até 700 mV. Este comportamento é um reflexo do que é observado no ΔG_{ads} (Figura 40 (C)). Em 600 mV, devido à baixa qualidade do ajuste, temos um grande erro associado a A e a ΔG_{ads} . Como a AMX está com carga -1 e o aumento de potencial não causa aumento na adsorção, com exceção já em 700 mV, isto implica em uma adsorção com outras forças além da eletrostática envolvidas.

Figura 40 – Variação de (A) A, (B) K e de (C) ΔG_{ads} com o potencial. Parâmetros extraídos do ajuste na isoterma de Frumkin, com menor intervalo de concentração. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.



Fonte: A autora (2023).

Na literatura é reportado que a adsorção de aminas e ácidos graxos costuma seguir a isoterma de Frumkin e de Temkin (VRAČAR; DRAŽIĆ, 2002). A presença de heteroátomos influencia na adsorção, principalmente no caso de eletrodos metálicos, havendo uma interação do heteroátomo em ligação insaturada com orbitais d do metal (TRABANELLI; CARASSITI, 1970).

Gómez *et al.* relataram que a adsorção específica do ânion penicilina G em eletrodo de mercúrio obedece a isoterma de Frumkin, com $A = -3,5$ e $\Delta G = -38,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (GÓMEZ *et al.*, 1996). A penicilina G é o ânion da penicilina, com a carboxila desprotonada. O valor negativo de A encontrado no ajuste da isoterma indica interações repulsivas entre os ânions adsorvidos. Por A ser constante, os autores afirmaram que o antibiótico não muda de orientação com a carga do eletrodo. Além disso, foi determinado que a penicilina G adsorve com o anel benzênico voltado para

o eletrodo e o grupo carboxílico fica voltado para a direção da solução, havendo interações específicas dos orbitais π do anel aromático e o eletrodo de mercúrio.

Erceg *et al.* estudaram a adsorção de cefalexina, um antibiótico β -lactâmico semelhante a AMX, em eletrodo de mercúrio através de polarografia AC (ERCEG *et al.*, 1997). O melhor ajuste para estudos em pH 4,77, quando o antibiótico encontra-se na sua forma zwitteriônica, foi da isoterma de Frumkin, que forneceu os valores de $A = 1,2$, $K_0 = 44 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta G = -35,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Já para pH = 9,25, com a cefalexina na sua forma aniônica, adotando também a isoterma de Frumkin, foi obtido um $A = -1,2$, $K_0 = 15 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta G = -33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Foi observada uma adsorção mais forte com o antibiótico na sua forma zwitteriônica, com presença de um denso empacotamento das moléculas adsorvidas. Os valores positivos de A indicam uma interação atrativa lateral, já quando A é negativo, a interação lateral é de repulsão. Os autores atribuem a adsorção da cefalexina à interação dos elétrons π do anel fenólico com o eletrodo de mercúrio carregado positivamente.

Tanto Erceg como Gómez relataram adsorção pelo anel aromático devido a interações π do anel aromático com o eletrodo metálico (Hg). O eletrodo de carbono vítreo pode não ser metálico, mas contém anéis aromáticos em sua estrutura e é capaz de promover interações π - π com o anel aromático da amoxicilina (TESIO *et al.*, 2013). Também poderia haver interações com grupos oxigenados na superfície do eletrodo, como carbonilas, carboxilas, lactonas etc que surgem após o tratamento do eletrodo de trabalho com ácido sulfúrico. Porém estas interações são mais fortes, o que não justifica os baixos valores de ΔG_{ads} . Portanto, a adsorção pode ser justificada por interações π - π .

As interações π - π podem ser de duas formas: face a face e cauda a face (STEED; ATWOOD, 2010). A interação na forma cauda a face pode ser considerada uma ligação de hidrogênio fraca não convencional. Hong *et al.* publicaram uma mudança na forma de adsorção de poliestireno em grafeno com o aumento da concentração do polímero (HONG *et al.*, 2020). O polímero interage com o grafeno através de interações π - π . Porém, em menores concentrações esta interação é do tipo face a face e em maiores concentrações, cauda a face. Os autores comentaram que essa mudança era entalpicamente favorável e que é causada justamente pelas interações π - π . Então, é possível que este fenômeno também esteja ocorrendo no sistema estudado neste trabalho. A AMX pode preferir adsorver inicialmente na

forma face a face e com o aumento da concentração, ocorre a mudança para cauda a face, de modo que surgem mais sítios de adsorção por a AMX ocupar menos espaço no eletrodo na forma cauda a face do que na forma face a face. Esse aumento no número de sítios de adsorção pode ser visto através do aumento da capacitância em concentrações acima de 2 mmol L^{-1} .

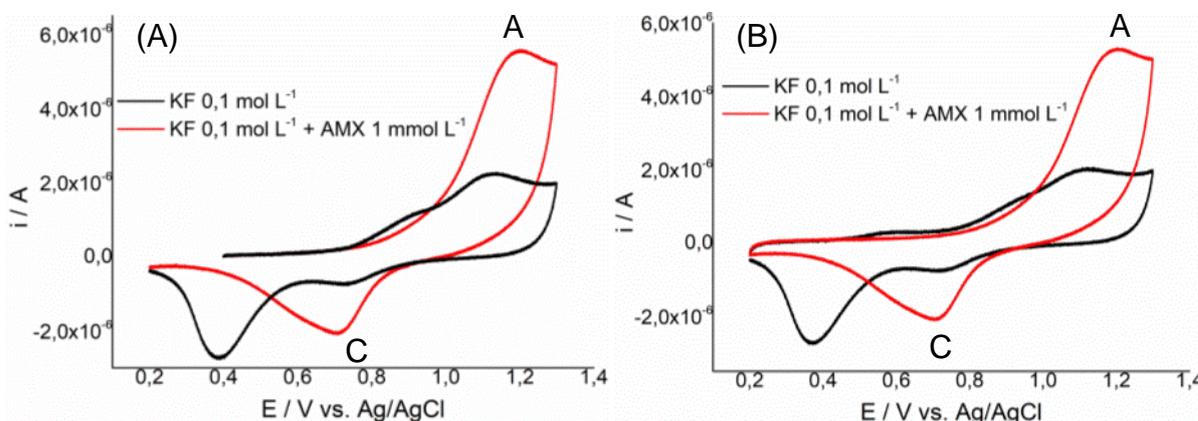
Como o comportamento de A é influenciado pelo ΔG_{ads} , não podemos afirmar que A mudou com o potencial. Os baixos valores de ΔG_{ads} obtidos em todo intervalo de potencial indicam que não houve grande influência das interações eletrostáticas na adsorção.

5.3 Estudo voltamétrico em eletrodo de ouro

Foi realizado um estudo voltamétrico da AMX com eletrodo de ouro. A escolha de adotar este eletrodo foi devido à presença de grupos funcionais que costumam interagir fortemente com o ouro, como o enxofre, ácido carboxílico e o anel aromático fenólico. Assim, esperávamos uma forte interação da AMX com o eletrodo de ouro, seguindo possivelmente um caminho diferente do mecanismo que ocorre com o eletrodo de carbono vítreo.

Primeiramente, foi realizada uma voltametria cíclica entre os intervalos 0,2 V e 1,3 V com e sem AMX, com KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, como se encontra apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Voltametria cíclica sem AMX (curva preta) e com $[\text{AMX}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ (curva vermelha). Velocidade de varredura: 40 mV s^{-1} . Intervalo de potencial: 0,2 V a 1,3 V. Eletrólito de suporte: KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,22. Eletrodo de trabalho: ouro. (A) Curva 1, (B) Curva 2.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 41 apresenta o voltamograma só com o eletrólito de suporte (curva preta) e o voltamograma no o eletrólito de suporte e com AMX 1 mmol L^{-1} (curva vermelha). O voltamograma só com KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta dois picos anódicos e dois picos catódicos no primeiro ciclo, como pode-se ver na Figura 41 (A). No segundo ciclo, apresentado na Figura 41 (B), temos três picos anódicos e dois picos catódicos no voltamograma só com KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estes picos anódicos e catódicos são referentes à formação da camada de óxidos na superfície do ouro e a redução do óxido de ouro formado, respectivamente. Devido ao pH ser levemente básico, além da camada de óxidos formada, também há formação de hidróxidos na superfície do eletrodo. Por isso há mais de um pico anódico e catódico. Já o voltamograma com KF e com AMX mostra que a adição de AMX em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ muda o comportamento do voltamograma, de modo que só podemos ver um pico anódico próximo a $1,1 \text{ V}$ e um pico catódico próximo a $0,7 \text{ V}$. A oxidação da AMX possivelmente libera prótons para o meio, o que torna o pH mais ácido localmente, próximo à superfície do eletrodo de ouro, o que inibe a formação de hidróxido de ouro, de modo que só vemos agora o pico anódico e o pico catódico referente a oxidação e redução da camada de óxidos de ouro. Houve um aumento na corrente de pico anódica próximo a $1,1 \text{ V}$ e na corrente de pico catódica próximo a $0,7 \text{ V}$.

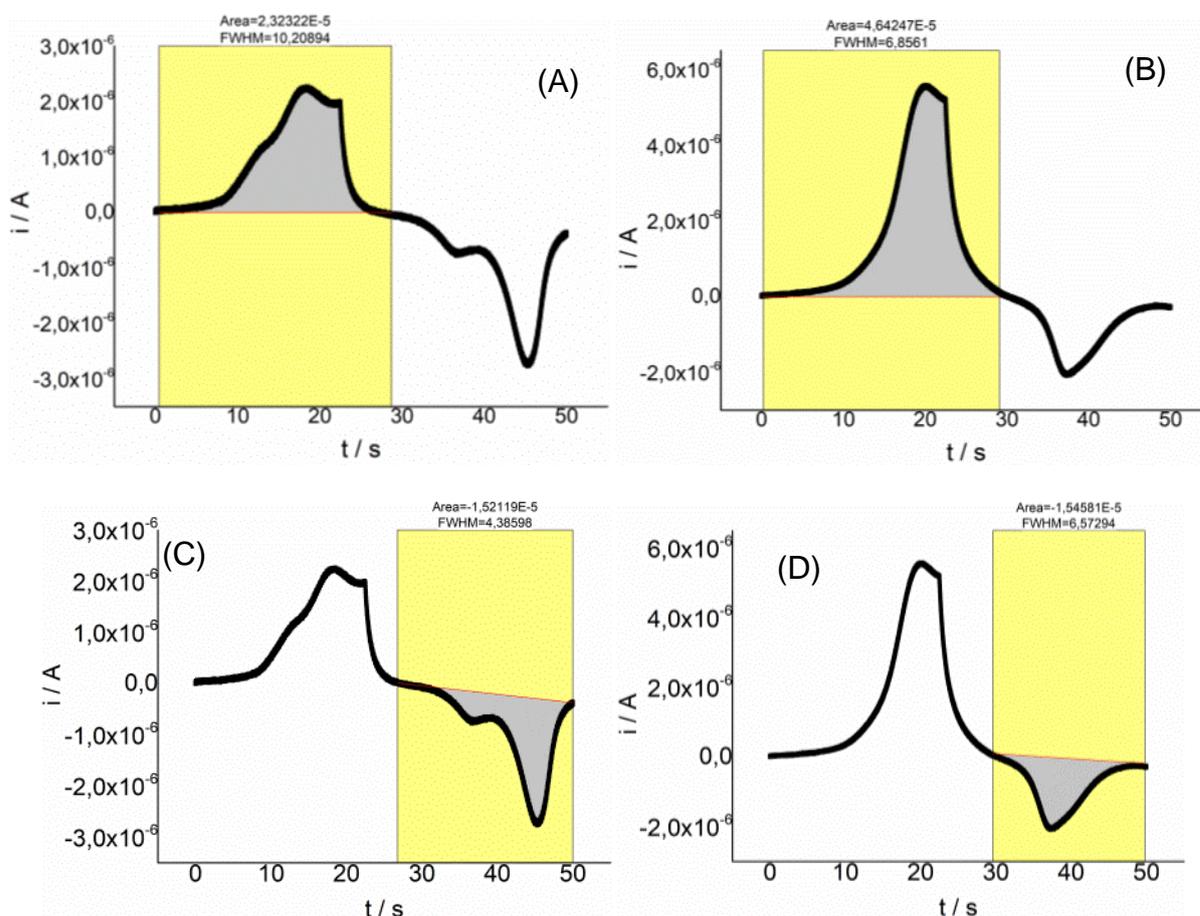
O voltamograma com AMX apresentado na Figura 41 é característico das penicilinas em ouro, apresentando um pico de oxidação referente à formação dos óxidos na superfície do eletrodo e um pico de redução da camada de óxidos. Segundo Koprowski e colaboradores, a presença dos óxidos pode catalisar a oxidação da AMX, o que levaria a um aumento da corrente em relação à voltametria só com eletrólito de suporte, pois além do pico anódico no voltamograma ser referente à formação dos óxidos na superfície do eletrodo, no mesmo potencial também haveria a oxidação da AMX (KOPROWSKI *et al.*, 1993). Koprowski *et al.* também afirmam que a oxidação da AMX ocorre irreversivelmente pelo grupo fenólico, após sua adsorção no eletrodo (KOPROWSKI *et al.*, 1993).

Os voltamogramas foram modificados para apresentar corrente em função do tempo para calcularmos a carga, Q , dos picos dos voltamogramas. A Figura 42 apresenta a maneira utilizada para realizar a integração dos picos. No lado esquerdo da figura temos os voltamogramas só com KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e no lado direito temos os

voltamogramas com KF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e AMX 1 mmol L^{-1} . Na tabela 9 encontram-se as cargas calculadas a partir da integração dos picos anódicos e catódicos nos experimentos só com eletrólito de suporte e com eletrólito de suporte e AMX 1 mmol L^{-1} nos experimentos em diferentes velocidades.

A análise da carga dos picos dos voltamogramas com e sem AMX nas velocidades entre 40 e 100 mV s^{-1} nos revelou que o pico anódico contém não apenas a formação da camada de óxidos na superfície do ouro, mas também contém a oxidação da AMX, devido ao aumento que houve na carga anódica (Q_a) com a adição de AMX na solução. Já o pico catódico da voltametria com AMX é referente apenas à redução da camada de óxidos no eletrodo de ouro, pois não foi observado aumento da carga catódica (Q_c) com a adição da AMX.

Figura 42 – Integração dos voltamogramas em função do tempo em eletrodo de ouro. (A) Integração do pico anódico sem amoxicilina, (B) Integração do pico anódico com amoxicilina em solução. (C) Integração do pico catódico sem amoxicilina, (D) Integração do pico catódico com amoxicilina. Velocidade de varredura: 40 mV s^{-1} .



Fonte: A autora (2023).

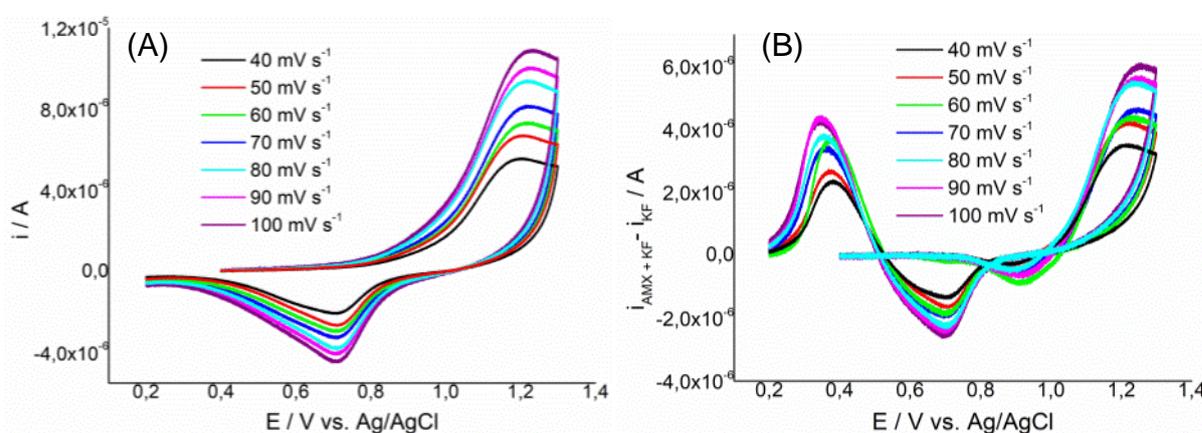
Tabela 9 – Carga dos picos anódicos e catódicos para experimentos com KF 0,1 mol L⁻¹ e com KF 0,1 mol L⁻¹ e AMX 1 mmol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura. Q_a = carga anódica, Q_c = carga catódica. Eletrodo de ouro.

| $v / V s^{-1}$ | Q _a KF 0,1 mol L ⁻¹ / μC | Q _a KF 0,1 mol L ⁻¹ e AMX 1 mmol L ⁻¹ / μC | Q _c KF 0,1 mol L ⁻¹ / μC | Q _c KF 0,1 mol L ⁻¹ e AMX 1 mmol L ⁻¹ / μC |
|----------------|--|--|--|--|
| 0,04 | 23,2 | 46,4 | -15,2 | -15,4 |
| 0,05 | 22,2 | 44,6 | -15,3 | -15,0 |
| 0,06 | 23,9 | 39,7 | -16,5 | -15,1 |
| 0,07 | 22,3 | 37,6 | -14,1 | -14,0 |
| 0,08 | 21,3 | 38,3 | -14,0 | -13,7 |
| 0,09 | 21,7 | 36,0 | -13,7 | -13,6 |
| 0,1 | 20,9 | 35,0 | -12,8 | -12,3 |

Fonte: A autora (2023).

A Figura 43 (A) apresenta voltametrias em diferentes velocidades de varredura. As velocidades adotadas foram 40, 50, 60, 80, 90 e 100 mV s⁻¹. Não há mudança na forma dos voltamogramas para esta faixa de velocidade, aparecendo os mesmos picos de oxidação e de redução independente da velocidade adotada. Devido aos picos com AMX serem nos potenciais dos picos da voltametria com KF 0,1 mol L⁻¹, realizou-se uma subtração das voltametrias com AMX dos brancos, como está ilustrado na Figura 43 (B).

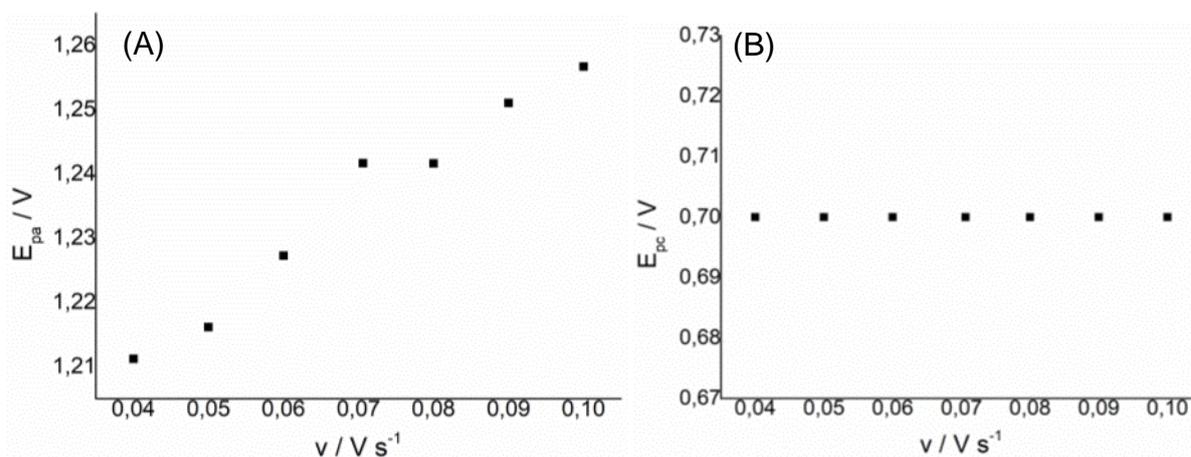
Figura 43 – Voltametrias cíclicas a diferentes velocidades de varredura adotando eletrodo de ouro e [AMX] = 1 mmol L⁻¹, (A) sem subtrair da voltametria só com KF 0,1 mol L⁻¹, (B) subtraída da voltametria só com KF 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora (2023).

Foi analisado o deslocamento dos potenciais de pico com a velocidade de varredura a partir da Figura 43 (B) para verificar a cinética da reação. A Figura 44 apresenta os gráficos de E_{pa} e E_{pc} versus velocidade.

Figura 44 – Deslocamento dos potenciais de pico em função da velocidade de varredura. (A) E_{pa} e (B) E_{pc} . Eletrodo de trabalho: ouro.



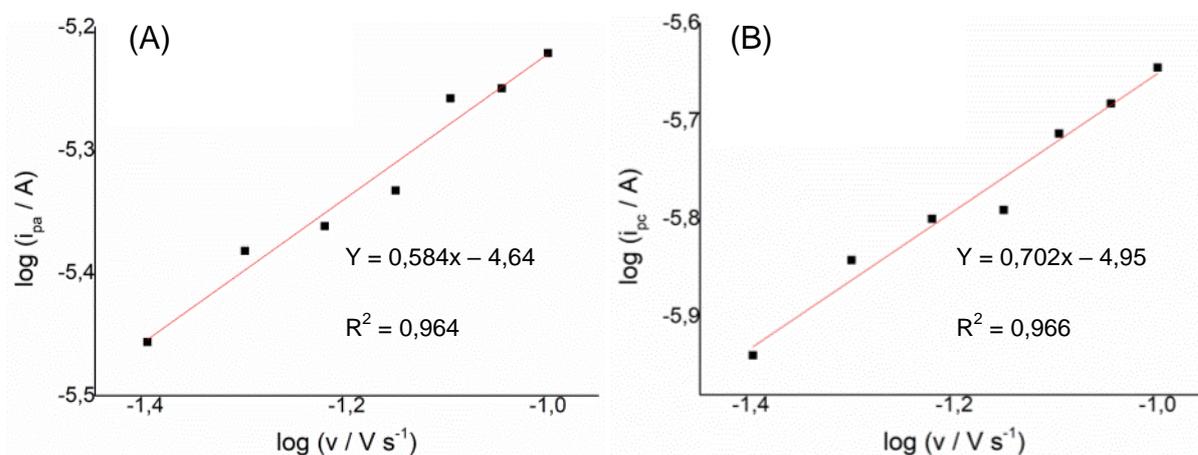
Fonte: A autora (2023).

A Figura 44 (A) mostra um deslocamento linear do pico anódico com o aumento da velocidade de varredura para maiores potenciais, porém o pico catódico não é deslocado, como mostra a Figura 44 (B), flutuando em valores entre 0,704 e 0,700 V. O fato de E_{pa} deslocar com a velocidade de varredura sugere uma cinética limitada por difusão, pois depende do deslocamento da espécie do seio da solução para a região da interface, para então ocorrer a oxidação. Já o fato de E_{pc} não depender da velocidade de varredura implica que a espécie em questão está adsorvida no eletrodo de ouro, sendo esta mais uma possível evidência de que o pico catódico é referente apenas à redução da camada de óxidos adsorvida no eletrodo de ouro.

É possível notar o aumento das correntes de pico referentes ao pico A e ao pico C com o aumento da velocidade de varredura na Figura 43 (B). A corrente de pico anódica i_{pa} foi plotada versus logaritmo da velocidade de varredura, como está ilustrado na Figura 45 (A) e seu ajuste deu uma inclinação de aproximadamente 0,58. Quando a inclinação de um gráfico de $\log i_p$ vs $\log v$ dá próximo ao valor 0,5, isto é um indicativo de uma cinética limitada por difusão (WUDARSKA *et al.*, 2015). Já no estudo do pico catódico C também foi subtraída a corrente de pico com AMX da medida sem AMX e com isso foi plotado o gráfico da Figura 45 (B), de $\log i_{pc}$ vs

$\log v$, que deu uma inclinação de 0,70. Este valor indica uma cinética mista, possivelmente devido à influência da AMX difundindo na solução.

Figura 45 – Gráfico do logaritmo da corrente de pico versus logaritmo da velocidade de varredura. (A) Pico anódico e (B) pico catódico. Eletrodo de trabalho: ouro.



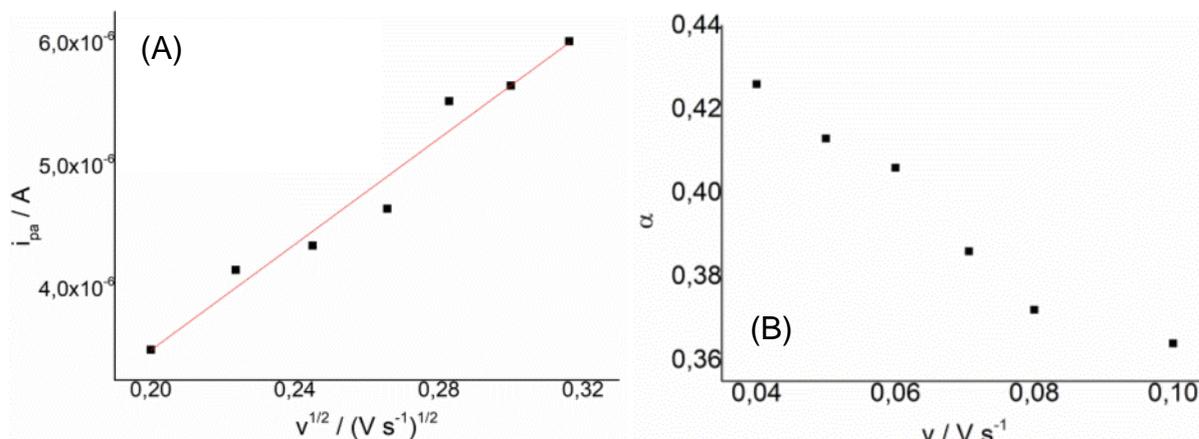
Fonte: A autora (2023).

Por não terem sido observadas alterações causadas por uma reação química acoplada, o tratamento do pico anódico foi realizado com equações que assumem uma cinética irreversível de transferência de elétrons. Assim foi adotada a Eq.14, apresentada na Introdução, para extrair o valor de n . Foi adotado o valor do coeficiente de difusão calculado para o estudo em eletrodo de carbono vítreo, $1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e o valor de α foi encontrado a partir da largura do pico, assumindo a Eq. 37 para casos de cinética irreversível (BARD; FAULKNER, 2000).

$$E_p - E_{1/2} = \frac{47 \text{ mV}}{\alpha} \quad \text{Eq. 37}$$

Como α variou com a velocidade de varredura (vide Figura 46 (B)), foi adotado o valor médio de 0,4 para calcular n . O gráfico que foi plotado para calcular n encontra-se na Figura 46 (A).

Figura 46 – (A) Variação de i_{pa} com a raiz da velocidade de varredura e (B) Variação de α com a velocidade de varredura.

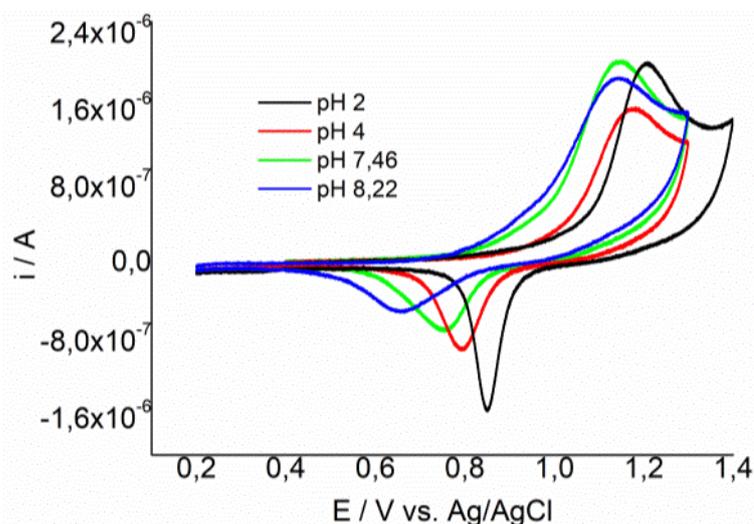


Fonte: A autora (2023).

A inclinação do gráfico da Figura 46 (A) foi de $2,2 \times 10^{-5} A (V s^{-1})^{-1/2}$, o que nos forneceu um $n = 1,5$. Assumimos que este valor era próximo de 1, o que seria compatível com o mecanismo proposto por Koprowski *et al*, onde há oxidação irreversível de um elétron da hidroxila fenólica da AMX.

Similarmente ao que foi realizado com o eletrodo de carbono vítreo, foram feitas voltametrias em diferentes pHs com o eletrodo de ouro, afim de verificar como o pH afeta o mecanismo da reação. Para os estudos em meio ácido, foi adotado Na_2SO_4 como eletrólito de suporte e para acidificar mais a solução foi adicionado H_2SO_4 até a solução atingir o pH desejado. Para meio alcalino, foi adotado KF $0,1 mol L^{-1}$ como eletrólito de suporte. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 47. Os pHs adotados foram: 8,22, 7,46, 4 e 2.

Figura 47 – Voltametrias em diferentes pHs com $[AMX] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: ouro.

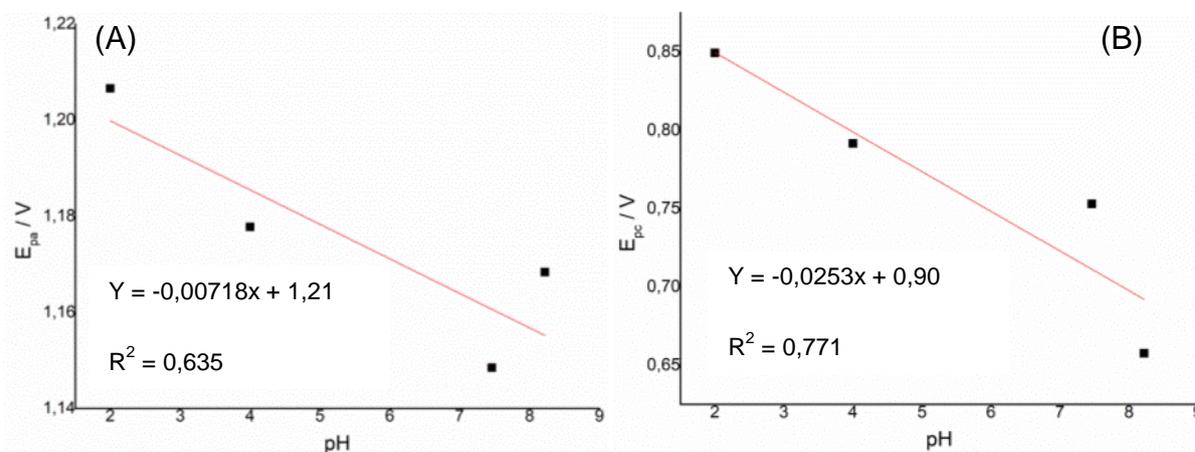


Fonte: A autora (2023).

A Figura 47 nos mostra que ocorreu o deslocamento do pico catódico para potenciais mais positivos com a diminuição do pH. A corrente de pico i_{pc} é maior quanto menor o pH. Isto ocorre devido ao efeito catalítico que é causado pelos óxidos (KOPROWSKI *et al.*, 1993). Já o pico anódico é deslocado para potenciais mais positivos apenas nos pHs mais ácidos, 4 e 2. Vale lembrar que nos picos anódicos temos a influência do deslocamento dos picos relacionados aos óxidos de ouro formados no eletrodo e a oxidação da AMX. O distanciamento entre os picos anódico e catódico com aumento do pH indica aumento da irreversibilidade com o pH. A diferença na largura dos picos também é indicativo de uma variação no valor de α , dependente do pH. O aumento da largura dos picos está relacionado a um menor valor de α .

Na Figura 48 (A) encontra-se plotado o deslocamento do pico anódico do estudo com o ouro, a partir das voltametrias subtraídas do branco e na Figura 48 (B) encontra-se o gráfico do deslocamento do pico catódico do estudo com o ouro. A análise foi realizada sem a subtração do branco.

Figura 48 – Gráfico de potencial de pico versus pH para pico (A) anódico E_{pa} e (B) catódico E_{pc} . Potencial de pico anódico determinado a partir das voltametrias subtraídas dos respectivos brancos. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: ouro.

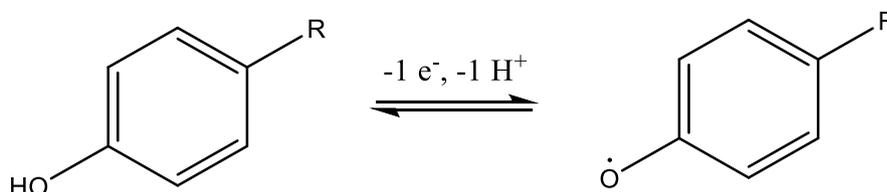


Fonte: A autora (2023).

A inclinação do pico anódico foi de 7,18 mV por unidade de pH, indicando que praticamente não há participação dos prótons no processo de oxidação da AMX. Já a inclinação do pico catódico foi de 25,3 mV por unidade de pH, sugerindo a participação de meio próton por elétron na redução. Estes valores de inclinação podem não ser compatíveis com a realidade devido à solução não estar tamponada, que foi o mesmo problema visto em eletrodo de carbono vítreo.

O mecanismo referente à oxidação e adsorção da AMX em eletrodo de ouro encontra-se ilustrado na Figura 49.

Figura 49 – Mecanismo de oxidação e adsorção da AMX em eletrodo de ouro proposto para este trabalho.

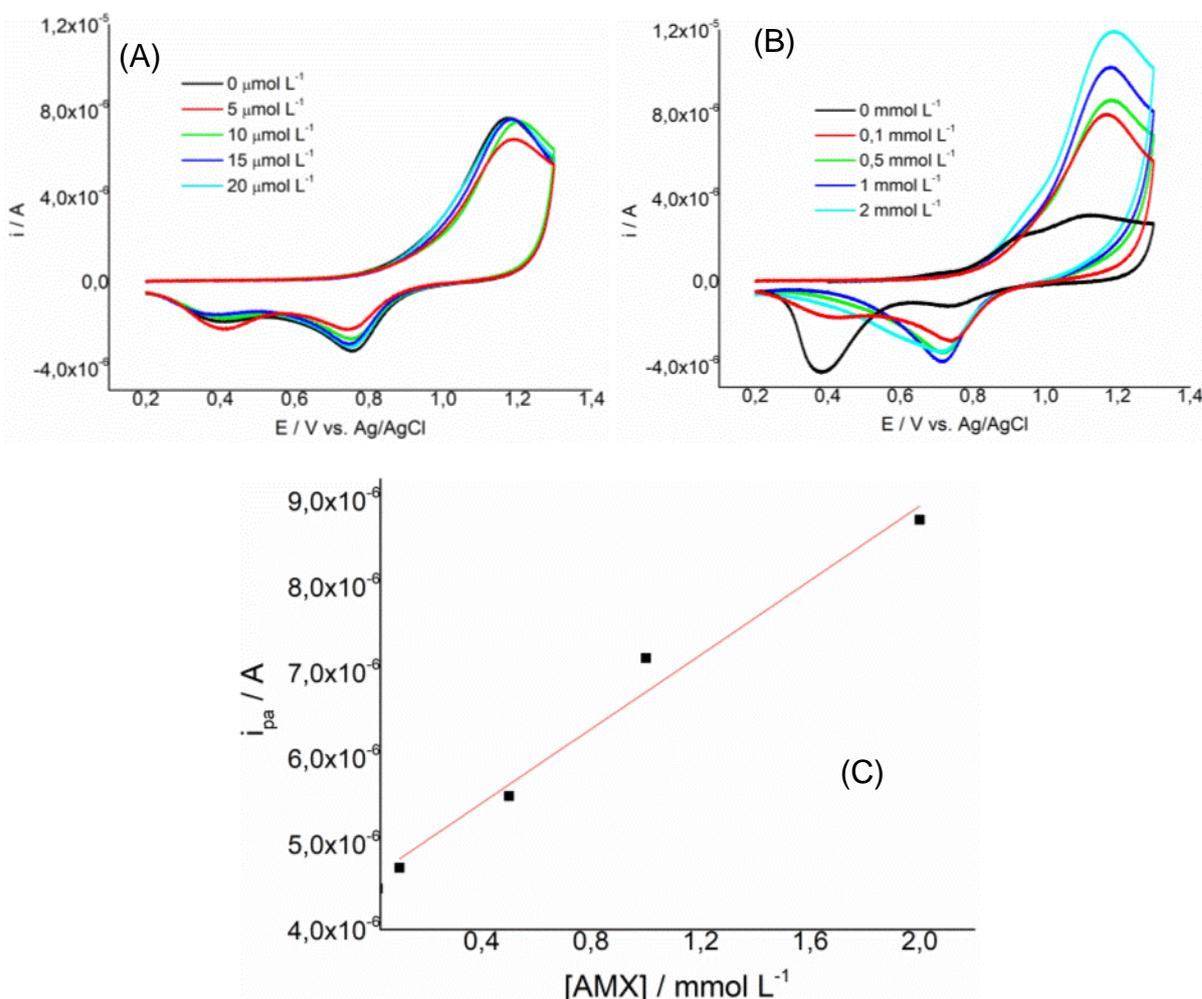


Fonte: A autora (2023), adaptado do mecanismo determinado por (KOPROWSKI; KIRCHMANN; WELCH, 1993).

Como não foram observados os picos dos experimentos com o eletrodo de carbono vítreo, outro mecanismo de reação foi proposto para a situação com o eletrodo de ouro. Como foi sugerido por Koprowski e colaboradores (KOPROWSKI *et al.*, 1993), a AMX deve adsorver no eletrodo de ouro e depois ocorre sua oxidação pela hidroxila do grupo fenólico, sem posterior reação química, por isso não é visto os picos referentes às quinonas. A reação que ocorre após a formação do radical pode ser uma polimerização, mas seria necessário mais experimentos, como eletrólise, para comprovar os produtos da reação química.

Por fim, a partir de voltametrias em diferentes concentrações de AMX, tentamos construir uma curva de calibração. A Figura 50 (A) apresenta voltametrias realizadas com concentrações da ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$ devido ao estudo da adsorção da AMX em ouro ter sido realizado em concentrações dessa ordem, mas podemos observar que a corrente anódica não é proporcional à concentração de AMX nesta faixa. Na Figura 50 (B) temos voltametrias com concentrações da ordem de mmol L^{-1} e, aparentemente, a corrente anódica do pico A cresce com o aumento da concentração de AMX. Assim, construímos a curva de calibração para esta faixa de concentração, com as correntes de pico subtraídas do branco, como encontra-se apresentado na Figura 50 (C). Koprowski e colaboradores relataram que o crescimento da corrente com aumento da concentração do antibiótico β -lactâmico não é linear (KOPROWSKI *et al.*, 1993), porém neste trabalho conseguimos uma relação linear, com uma reta de $R^2 = 0,968$.

Figura 50 – Voltamogramas variando a concentração de AMX. Intervalo entre 0,2 e 1,3 V. Velocidade de varredura: 60 mV s^{-1} . Eletrodo de trabalho: ouro. (A) Intervalo de concentração entre 5 e $20 \mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Intervalo de concentração entre 0,1 e 2 mmol L^{-1} . (C) Variação de i_{pa} com [AMX] para concentrações na ordem de mmol L^{-1} .



Fonte: A autora (2023).

A curva de calibração está apresentada a seguir:

$$i_{pa} = (2,16 \times 10^{-6} \pm 2,27 \times 10^{-7})[\text{AMX}] + (4,61 \times 10^{-6} \pm 2,61 \times 10^{-7})$$

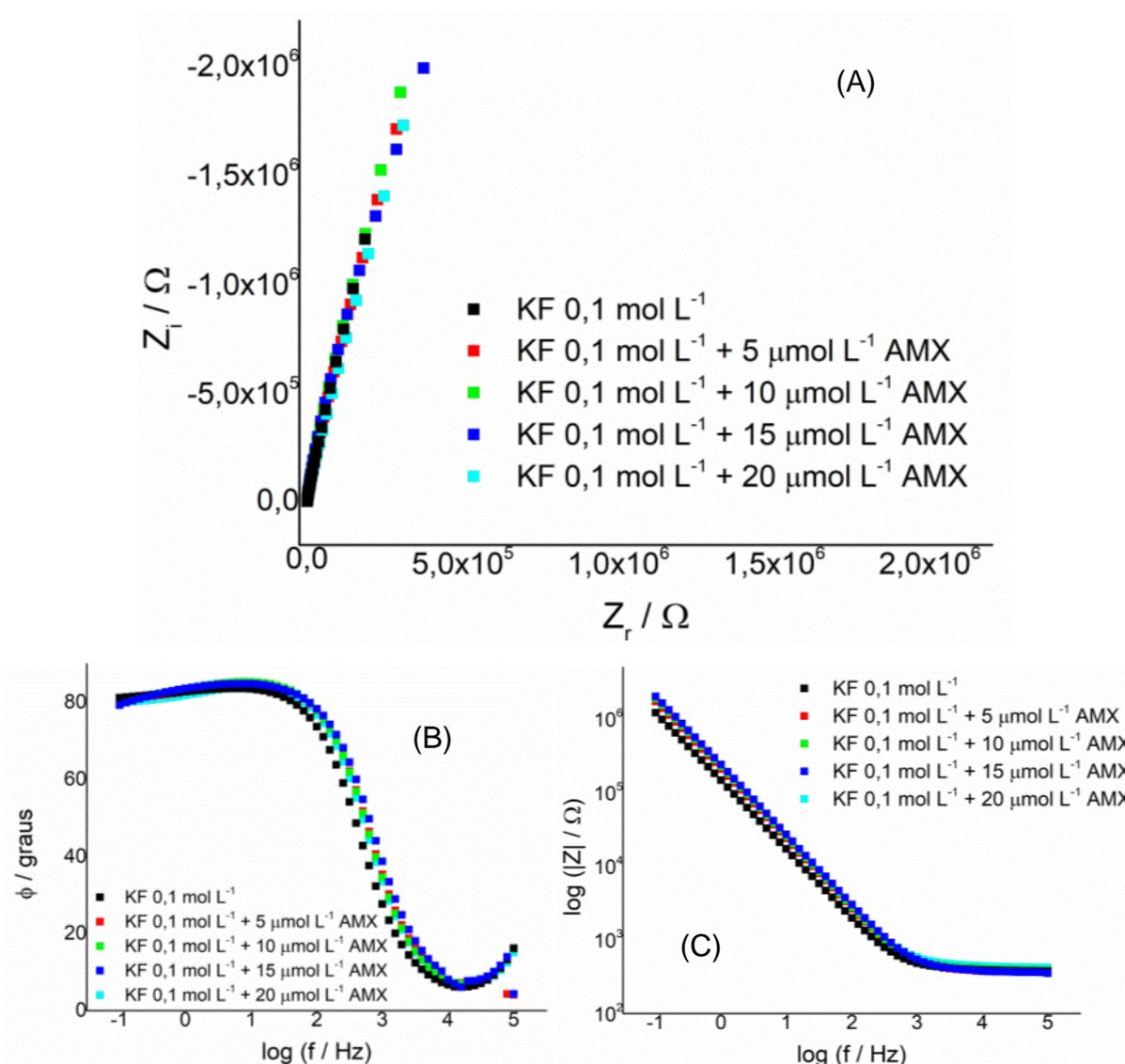
$$R^2 = 0,968$$

Este resultado abre a possibilidade da construção de um sensor de AMX a partir do eletrodo de ouro, capaz de detectar AMX em concentrações da ordem de mmol L^{-1} . Para maior confiabilidade, devem ser realizadas repetições e deve-se também aumentar o número de concentrações analisadas e testar influência de outras espécies presentes no meio.

5.4 Estudo impedimétrico da adsorção da AMX em eletrodo de ouro

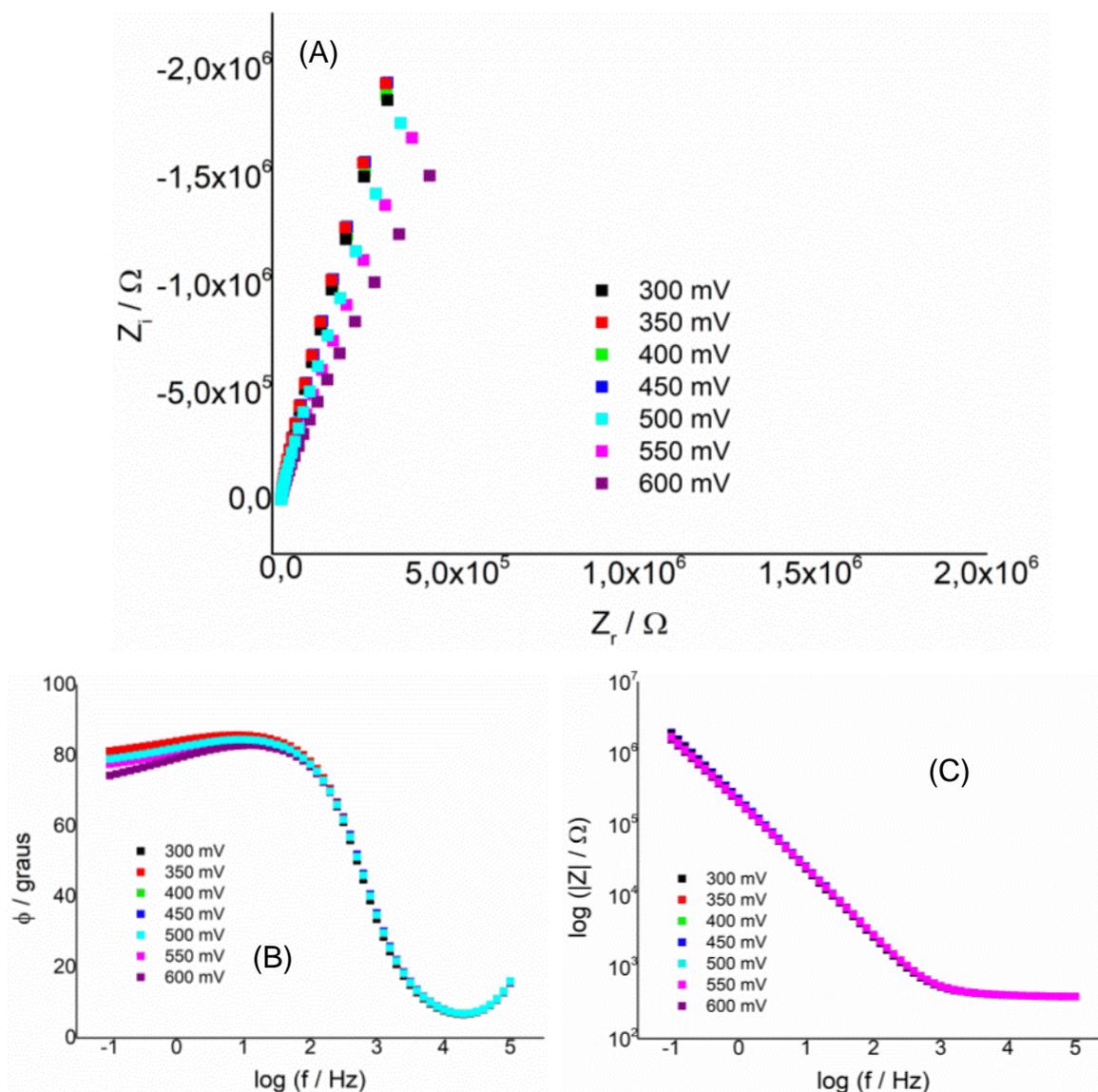
Nesta seção serão apresentados os resultados das medidas de EIE com eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho. Os potenciais adotados para o estudo foram 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 mV, correspondentes aos potenciais da região de dupla camada elétrica. Os gráficos de Nyquist e Bode encontram-se apresentados nas Figuras 51 e 52.

Figura 51 – Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L⁻¹ de KF e diferentes concentrações de AMX, adotando janela de frequência entre 10⁵ a 10⁻¹ Hz, 400 mV de potencial e eletrodo de ouro. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância.



Fonte: A autora (2023).

Figura 52 – Gráficos obtidos a partir das medidas de impedância com solução 0,1 mol L⁻¹ de KF e 10 μmol L⁻¹ AMX, adotando janela de frequência entre 10⁵ a 10⁻¹ Hz e eletrodo de ouro. (A) Nyquist. (B) Bode do ângulo de fase. (C) Bode do módulo da impedância.

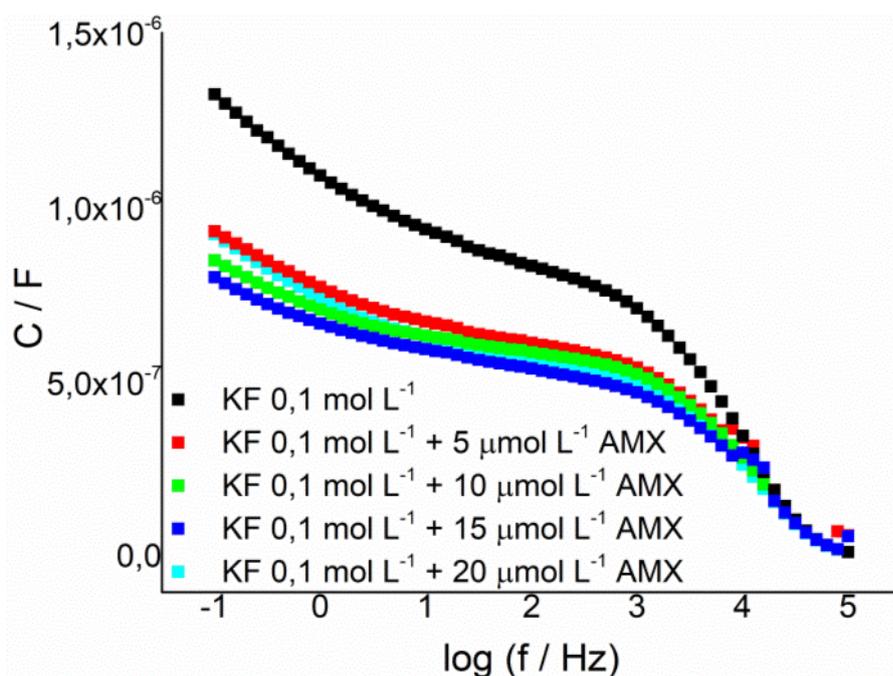


Fonte: A autora (2023).

As Figuras 51 e 52 apresentam gráficos de Nyquist e de Bode, sendo os gráficos da Figura 51 referentes a um valor fixo de potencial de 400 mV, variando apenas a concentração de AMX em solução, e os gráficos da Figura 52 são para um valor fixo de 10 μmol L⁻¹ de AMX em solução, variando o potencial elétrico aplicado na célula eletroquímica. É possível notar nas Figuras 51 e 52 um comportamento diferente dos gráficos para os resultados em eletrodo de carbono vítreo. O gráfico de Nyquist não apresentou o arco na região de alta frequência, sendo mais reto em toda a janela de frequência adotada e assim possuindo um comportamento mais

capacitivo. Além disso, valores maiores de impedância foram atingidos em relação às medidas apenas com o eletrólito de suporte, o que implica em menores valores de capacitância. É possível notar também a diferença no gráfico de Bode do ângulo de fase, que agora possui uma tendência a atingir um patamar próximo a 80° . O gráfico de Bode do módulo da impedância está reto na região de baixa frequência. Todos estes comportamentos correspondem a um circuito bloqueante, ou seja, sem presença de processo faradaico no sistema na janela de potencial adotada e sem efeito de pseudocapacitância, como foi observado no eletrodo de carbono vítreo. Com a Eq. 27, os valores de Z_i foram convertidos em capacitância e assim pode-se plotar o gráfico da Figura 53.

Figura 53 – Gráfico da capacitância versus logaritmo da frequência para solução com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KF e diferentes concentrações de AMX, adotando eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho. Janela de frequência entre 10^5 a 10^{-1} Hz. Potencial adotado: 400 mV.



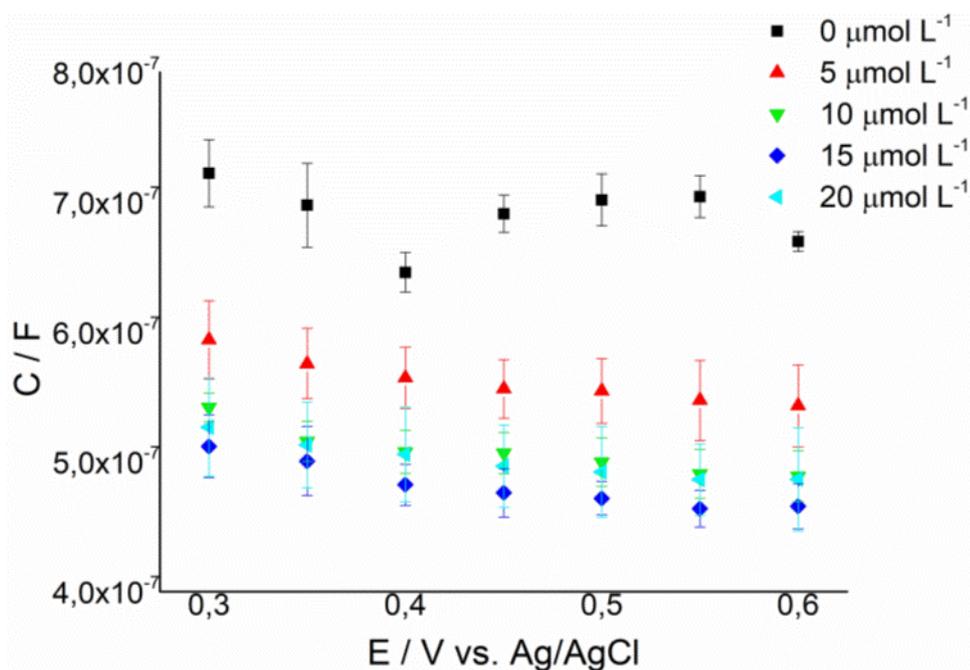
Fonte: A autora (2023).

A Figura 53 apresenta uma queda da capacitância com a adição de AMX na célula eletroquímica mais significativa que no caso com eletrodo de carbono vítreo, o que é um forte indício de que a AMX está adsorvendo mais forte no eletrodo de ouro. As curvaturas no gráfico estão presentes tanto na medida só com o eletrólito de suporte como com as medidas com AMX. Há uma queda da capacitância menos

acentuada entre 1 Hz e 1kHz. A frequência escolhida para este trabalho foi a mesma com carbono vítreo, 1 kHz.

O gráfico da Figura 54 apresenta o comportamento da capacitância com o potencial para diferentes concentrações de AMX em solução.

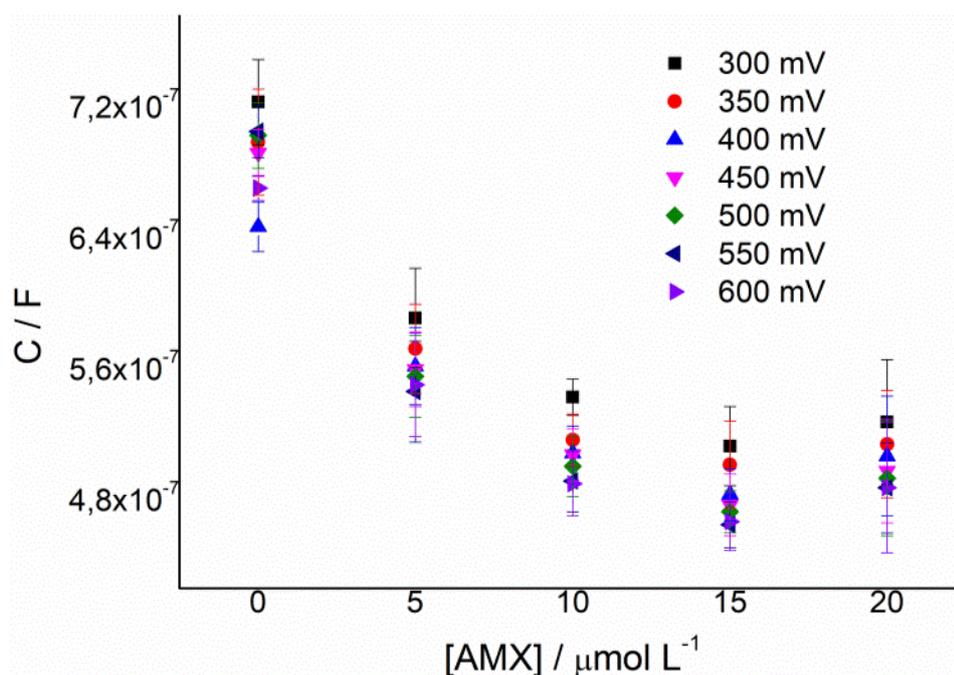
Figura 54 – Capacitância versus potencial, diferentes concentrações de AMX. Eletrodo de ouro.



Fonte: A autora (2023).

Na literatura, é relatado que o pzc do eletrodo de ouro policristalino, quando não há adsorção específica, fica entre 0,044 e 0,144 V vs Ag/AgCl (GAO; WEAVER, 1986). Chen e colaboradores determinaram em seu trabalho que o pzc de uma solução 0,1 mol L⁻¹ NaF é próximo de 0,081 V vs Ag/AgCl e que não varia muito com a concentração do eletrólito de suporte por não haver adsorção específica dos íons F⁻ (CHEN *et al.*, 1996). Portanto, podemos afirmar com confiança que nos potenciais estudados o eletrodo encontra-se positivo. O comportamento da capacitância só com o eletrólito de suporte não segue uma tendência relacionada com um comportamento eletrostático das moléculas de F⁻. Já quando é adicionada a AMX, o comportamento do gráfico de capacitância versus potencial muda, agora com a capacitância caindo sutilmente com o aumento do potencial do eletrodo. Além disso, houve uma queda no valor da capacitância com a adição da AMX em comparação aos experimentos só com o eletrólito de suporte.

Figura 55 – Capacitância versus concentração de AMX. Eletrodo de ouro, diferentes potenciais.

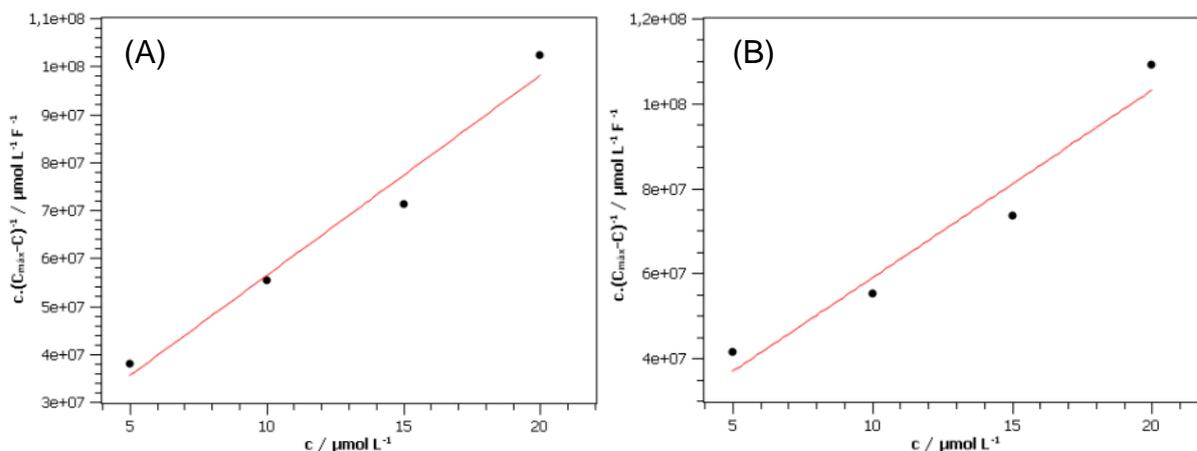


Fonte: A autora (2023).

Pela Figura 55, podemos analisar o comportamento da capacitância com a concentração para diferentes potenciais. É possível afirmar que há uma queda da capacitância com o aumento da concentração de AMX, com seu valor mínimo em $[\text{AMX}] = 15 \mu\text{mol L}^{-1}$. Em concentrações da ordem de mmol L^{-1} não foi visualizada queda da capacitância com a concentração, por isso adotamos concentrações menores comparadas ao estudo em eletrodo de carbono vítreo. A queda da capacitância seguiu até a concentração de $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AMX e depois subiu na última concentração estudada, apresentando assim um comportamento semelhante ao que aconteceu com eletrodo de carbono vítreo. Como a queda da capacitância com aumento da concentração de AMX demonstra que há adsorção, pode-se testar modelos de isotermas de adsorção para extrair parâmetros físico-químicos da adsorção da AMX no eletrodo de ouro, como a constante de equilíbrio, por exemplo, e explicar o modo de adsorção do adsorbato. Da mesma forma que no caso do carbono vítreo, foram testados ajustes nas isotermas de Frumkin e de Langmuir.

Na Figura 56 encontram-se os ajustes na isoterma de Langmuir. Os parâmetros extraídos encontram-se na Tabela 10. Assim como foi feito com eletrodo de carbono vítreo, serão apresentados gráficos com melhor e pior ajuste nas isotermas e os parâmetros extraídos dos ajustes serão apresentados em tabelas.

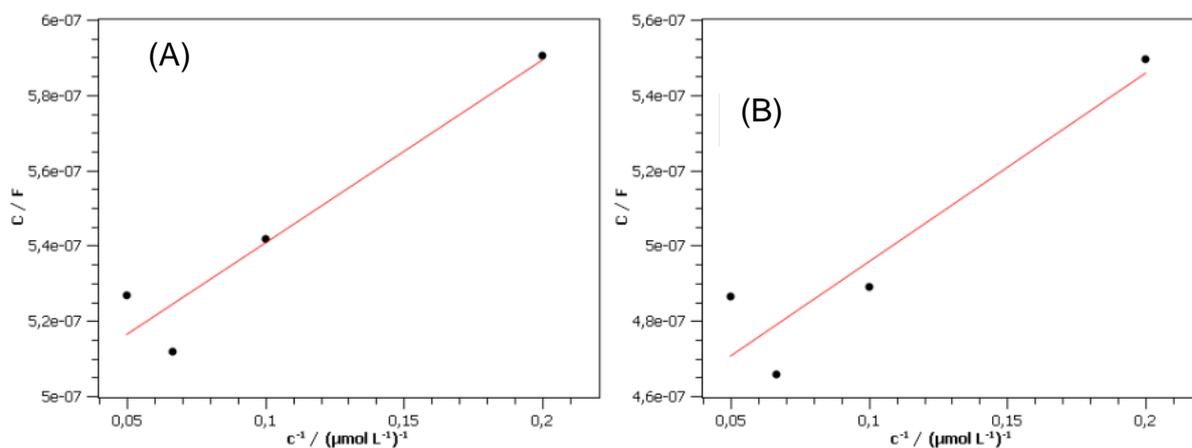
Figura 56 – Isoterma de Langmuir. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V.



Fonte: A autora (2023).

Para extrair o C_{\min} adotado na isoterma de Frumkin, foi adotada a metodologia de Moncelli e Foresti (MONCELLI; FORESTI, 1993). Os ajustes encontram-se na Figura 57.

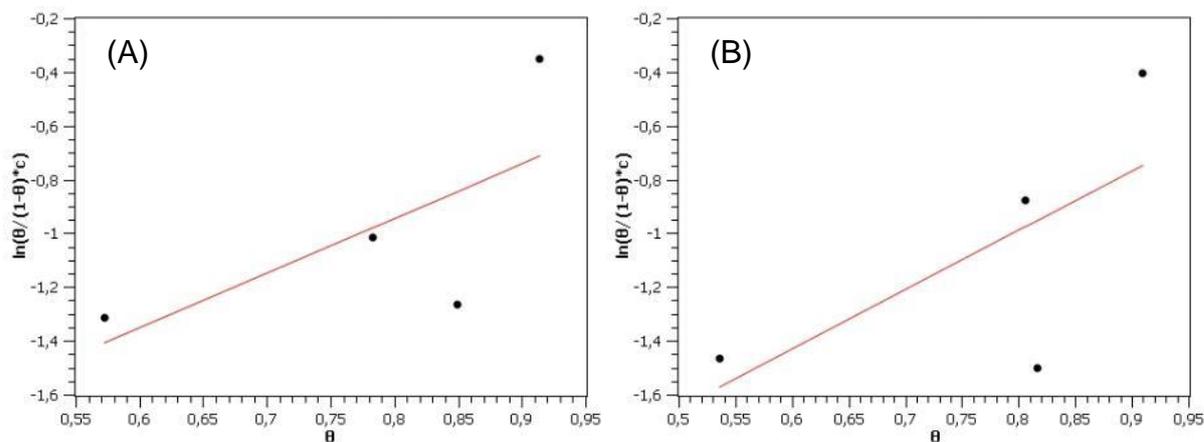
Figura 57 – Gráfico de capacitância versus inverso da concentração para determinação de C_{\min} . Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V.



Fonte: A autora (2023).

Com o valor de C_{\min} , que se encontram na Tabela 11, foram plotadas as isotermas de Frumkin.

Figura 58 – Isoterma de Frumkin. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V.



Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros extraídos dos ajustes na isoterma de Frumkin encontram-se na Tabela 11.

Tabela 10 – Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir em eletrodo de ouro.

| Potencial / V | $C_{\min} / \mu\text{F}$ | $K_L / (\text{L } \mu\text{mol}^{-1})$ | $\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$ | R^2 |
|---------------|--------------------------|--|--|---------|
| 0,3 | $0,48291 \pm 0,02787$ | $0,2884 \pm 0,1639$ | $-41,099 \pm 1,408$ | 0,97359 |
| 0,35 | $0,47754 \pm 0,02609$ | $0,3513 \pm 0,2388$ | $-41,588 \pm 1,684$ | 0,97268 |
| 0,4 | $0,46165 \pm 0,04204$ | $0,2311 \pm 0,2159$ | $-40,551 \pm 2,315$ | 0,90581 |
| 0,45 | $0,45369 \pm 0,03317$ | $0,3120 \pm 0,2267$ | $-41,294 \pm 1,800$ | 0,96242 |
| 0,5 | $0,45196 \pm 0,03152$ | $0,3647 \pm 0,2725$ | $-41,681 \pm 1,851$ | 0,96915 |
| 0,55 | $0,44997 \pm 0,03130$ | $0,4395 \pm 0,3755$ | $-42,143 \pm 2,117$ | 0,97060 |
| 0,6 | $0,44344 \pm 0,03667$ | $0,3019 \pm 0,2477$ | $-41,212 \pm 2,033$ | 0,95007 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 11 – Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Frumkin em eletrodo de ouro.

| Potencial / V | $C_{\min} / \mu\text{F}$ | R^2 | $K_F / (\text{L}_1 \mu\text{mol}^{-1})$ | A | $\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$ | R^2 |
|---------------|--------------------------|---------|---|---------------------|--|---------|
| 0,3 | $0,49192 \pm 0,01186$ | 0,92308 | $0,07592 \pm 0,09374$ | $1,0198 \pm 0,7812$ | $-37,793 \pm 3,059$ | 0,46003 |
| 0,35 | $0,47853 \pm 0,01205$ | 0,90743 | $0,09080 \pm 0,11210$ | $0,9135 \pm 0,7743$ | $-38,236 \pm 3,059$ | 0,41035 |
| 0,4 | $0,46684 \pm 0,01644$ | 0,84428 | $0,04500 \pm 0,05725$ | $1,2834 \pm 0,8443$ | $-36,496 \pm 3,152$ | 0,53606 |
| 0,45 | $0,45806 \pm 0,01488$ | 0,88707 | $0,05958 \pm 0,08735$ | $1,1828 \pm 0,9279$ | $-37,192 \pm 3,632$ | 0,44828 |
| 0,5 | $0,45295 \pm 0,01491$ | 0,88691 | $0,06545 \pm 0,10168$ | $1,1519 \pm 0,9683$ | $-37,425 \pm 3,849$ | 0,41438 |
| 0,55 | $0,44674 \pm 0,01605$ | 0,86310 | $0,07676 \pm 0,11377$ | $0,9456 \pm 0,9091$ | $-37,820 \pm 3,671$ | 0,35106 |
| 0,6 | $0,44529 \pm 0,01601$ | 0,87510 | $0,06312 \pm 0,08301$ | $1,1080 \pm 0,8436$ | $-37,335 \pm 3,258$ | 0,46310 |

Fonte: A autora (2023).

Aparentemente, pelos dados vistos nas Tabelas 10 e 11, o melhor ajuste é o da isoterma de Langmuir, com maiores valores de R^2 e menores erros em K. Para Frumkin, os erros em K foram maiores até que o próprio valor de K, além dos valores de R^2 serem muito baixos. Os valores de C_{\min} foram correspondentes para as duas isotermas levando em conta a margem de erro.

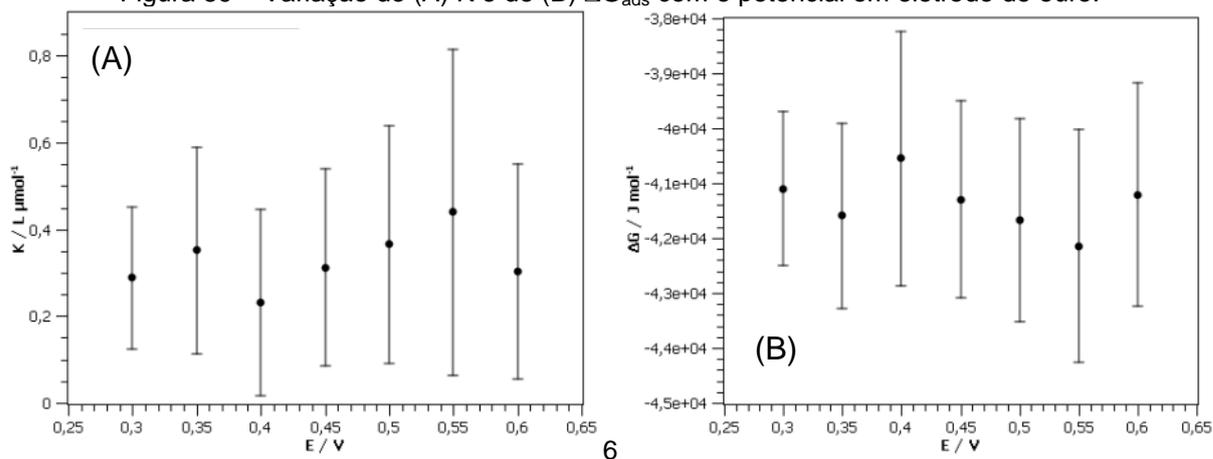
Adotando a Eq. 36, podemos comparar as constantes de equilíbrio para as isotermas de Langmuir e de Frumkin. Na Tabela 12 encontram-se as relações entre K_L e K_F para os diferentes potenciais. Os valores das constantes de equilíbrio foram equivalentes, assumindo a margem de erro e os valores de recobrimento encontrados. No apêndice B encontram-se as Tabelas com os valores de K_F calculados para cada potencial, concentração e K_L correspondente.

Tabela 12 – Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de ouro.

| E / V | $K_F / \mu \text{ mol}^{-1}$ |
|-------|---|
| 0,3 | $0,2884 \cdot \exp(-4,0791 \cdot \theta)$ |
| 0,35 | $0,3513 \cdot \exp(-3,6539 \cdot \theta)$ |
| 0,4 | $0,2311 \cdot \exp(-5,1336 \cdot \theta)$ |
| 0,45 | $0,3120 \cdot \exp(-4,7312 \cdot \theta)$ |
| 0,5 | $0,3647 \cdot \exp(-4,6074 \cdot \theta)$ |
| 0,55 | $0,4395 \cdot \exp(-3,7826 \cdot \theta)$ |
| 0,6 | $0,3019 \cdot \exp(-4,4321 \cdot \theta)$ |

Fonte: A autora (2023).

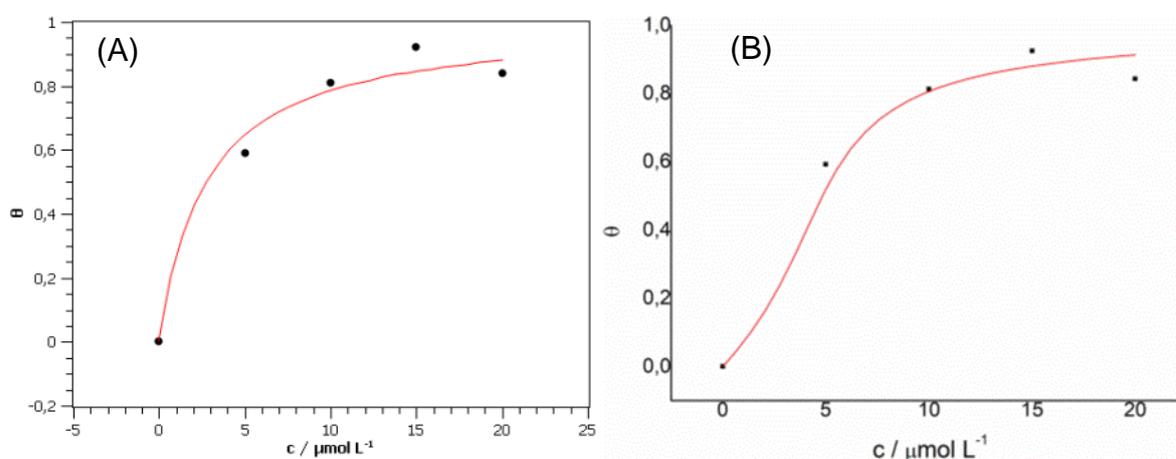
A Figura 59 apresenta como K e ΔG_{ads} referentes à isoterma de Langmuir variaram com o potencial. Os erros associados a K e a ΔG_{ads} são muito grandes, de forma que, considerando a margem de erro, K e ΔG_{ads} não variaram com o potencial. O valor positivo de A extraído do ajuste na isoterma de Frumkin sugere que as interações laterais seriam de atração, se fossem consideradas. Porém, como o melhor ajuste foi na isoterma de Langmuir, as interações laterais podem ser desprezadas.

Figura 59 – Variação de (A) K e de (B) ΔG_{ads} com o potencial em eletrodo de ouro.

Fonte: A autora (2023).

Assim como foi feito para os resultados em carbono vítreo, foram calculados os valores teóricos de recobrimento para comparar com os encontrados experimentalmente. A Figura 60 apresenta gráficos de θ vs concentração, onde os pontos pretos são os θ encontrados aplicando diretamente os modelos de isoterma nos resultados obtidos experimentalmente e as linhas vermelhas são ajustes calculados para valores teóricos de θ .

Figura 60 – Gráfico das isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin. Potencial: 500 mV. Eletrodo de trabalho: ouro.

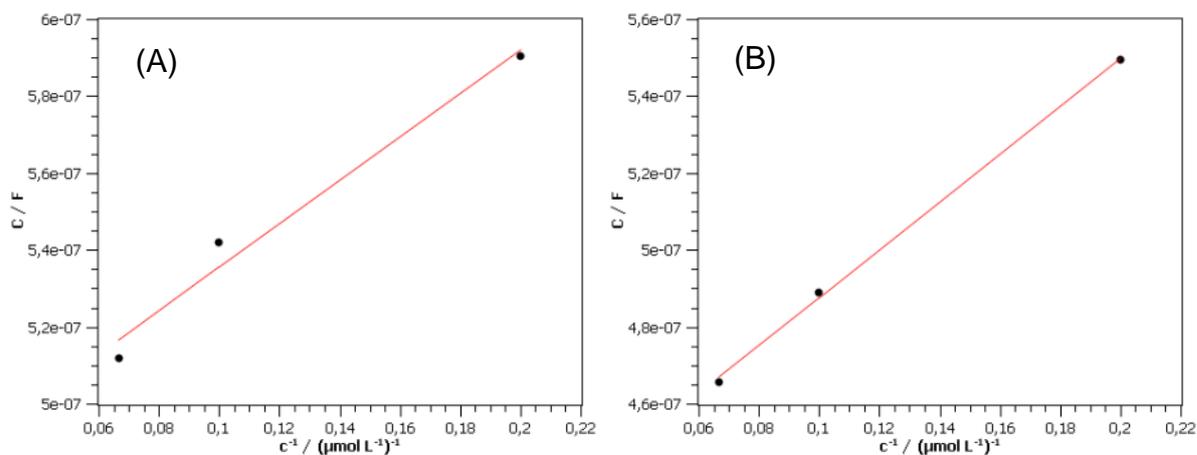


Fonte: A autora (2023).

A Figura 60 nos mostra uma boa correspondência entre os valores experimentais e teóricos de recobrimento para as duas isotermas testadas. Porém, devido ao grande erro associado à constante de equilíbrio e à ΔG_{ads} calculado, também devido ao aumento da capacitância no último ponto de concentração, decidimos testar ajustes nas isotermas até onde o modelo de placas paralelas de capacitor era obedecido. Também verificamos se ainda há presença de erro sistemático, se os resíduos relativos da capacitância são menores e os ajustes são de melhor qualidade, com menores erros em K e, no caso de Frumkin, em A .

Os gráficos da Figura 61 foram plotados para encontrar o C_{min} usado na isoterma de Frumkin. Os resultados encontram-se na Tabela 13.

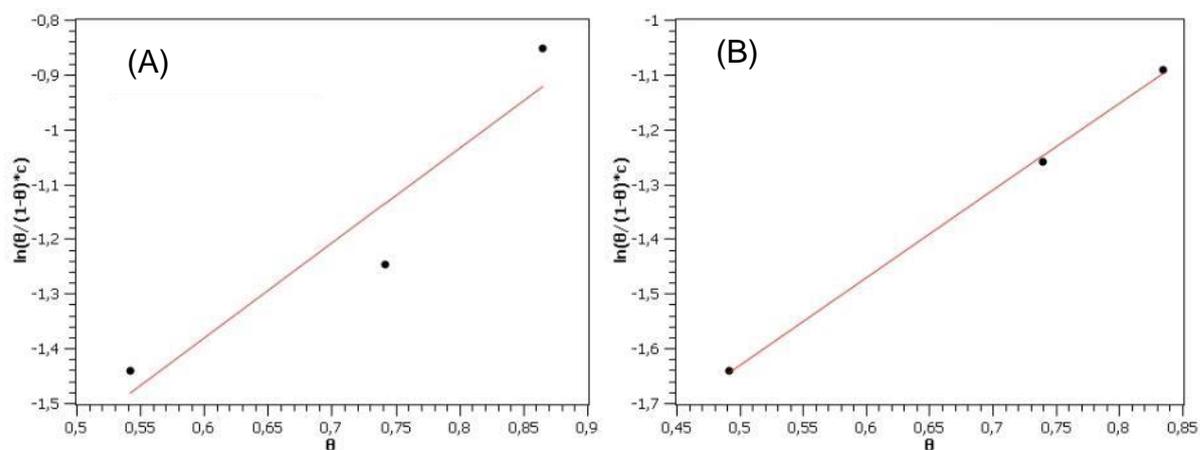
Figura 61 – Gráfico de capacitância versus inverso da concentração para determinação de C_{\min} . Menor intervalo de concentração. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V.



Fonte: A autora (2023).

Em posse dos C_{\min} , foram plotadas as isotermas de Frumkin, como pode-se ver na Figura 62.

Figura 62 – Isoterma de Frumkin para menor intervalo de concentração. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V.

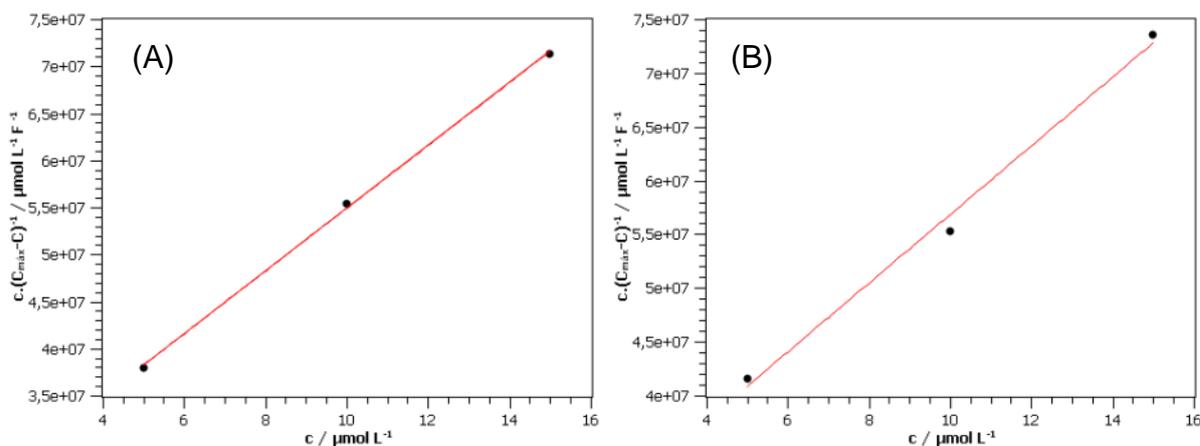


Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros K e A extraídos do ajuste linear da isoterma de Frumkin encontram-se apresentados na Tabela 13.

Os resultados também foram ajustados na isoterma de Langmuir, como está apresentado na Figura 63.

Figura 63 – Isotermas de Langmuir para menor intervalo de concentração. Eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,6 V.



Fonte: A autora (2023).

Os parâmetros extraídos do ajuste na isoterma de Frumkin encontram-se apresentados na Tabela 14.

Tabela 13 – Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Frumkin. Eletrodo de ouro. Menor intervalo de concentração.

| Potencial / V | $C_{\min} / \mu F$ | R^2 | $K_F / (L \mu mol^{-1})$ | A | $\Delta G_{ads} / kJ mol^{-1}$ | R^2 |
|---------------|-----------------------|---------|--------------------------|---------------------|--------------------------------|---------|
| 0,3 | $0,47895 \pm 0,01114$ | 0,97902 | $0,08830 \pm 0,03873$ | $0,8705 \pm 0,3011$ | $-38,167 \pm 1,087$ | 0,89316 |
| 0,35 | $0,46345 \pm 0,00263$ | 0,99868 | $0,10756 \pm 0,01863$ | $0,7293 \pm 0,1185$ | $-38,655 \pm 0,429$ | 0,97428 |
| 0,4 | $0,44656 \pm 0,00620$ | 0,99363 | $0,07540 \pm 0,01779$ | $0,6397 \pm 0,1948$ | $-37,775 \pm 0,584$ | 0,91514 |
| 0,45 | $0,44077 \pm 0,01080$ | 0,98234 | $0,08759 \pm 0,03299$ | $0,8626 \pm 0,2637$ | $-38,123 \pm 0,942$ | 0,91455 |
| 0,5 | $0,43490 \pm 0,00775$ | 0,99099 | $0,09882 \pm 0,02879$ | $0,8060 \pm 0,1982$ | $-38,446 \pm 0,722$ | 0,94300 |
| 0,55 | $0,42707 \pm 0,00694$ | 0,99258 | $0,10714 \pm 0,03076$ | $0,7842 \pm 0,1921$ | $-38,646 \pm 0,711$ | 0,94339 |
| 0,6 | $0,42520 \pm 0,00241$ | 0,99917 | $0,08807 \pm 0,00299$ | $0,7980 \pm 0,0241$ | $-38,160 \pm 0,0840$ | 0,99909 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 14 – Parâmetros encontrados para o ajuste na isoterma de Langmuir. Eletrodo de ouro. Menor intervalo de concentração.

| Potencial / V | $C_{\min} / \mu\text{F}$ | $K_L / (\text{L } \mu\text{mol}^{-1})$ | $\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$ | R^2 |
|---------------|--------------------------|--|--|---------|
| 0,3 | $0,42273 \pm 0,00852$ | $0,15540 \pm 0,01164$ | $-39,567 \pm 0,186$ | 0,99919 |
| 0,35 | $0,42341 \pm 0,024833$ | $0,17869 \pm 0,04661$ | $-39,913 \pm 0,646$ | 0,99187 |
| 0,4 | $0,34271 \pm 0,03026$ | $0,08004 \pm 0,01461$ | $-37,923 \pm 0,452$ | 0,99015 |
| 0,45 | $0,37799 \pm 0,00535$ | $0,14524 \pm 0,00627$ | $-39,400 \pm 0,107$ | 0,99971 |
| 0,5 | $0,38212 \pm 0,00125$ | $0,17128 \pm 0,00188$ | $-39,808 \pm 0,027$ | 0,99998 |
| 0,55 | $0,38108 \pm 0,00128$ | $0,19421 \pm 0,00235$ | $-40,119 \pm 0,030$ | 0,99998 |
| 0,6 | $0,35675 \pm 0,02544$ | $0,12860 \pm 0,02453$ | $-39,098 \pm 0,473$ | 0,99343 |

Fonte: A autora (2023).

Em quase todos os potenciais a isoterma de isoterma de Langmuir apresentou menores erros associados à constante de equilíbrio e ao C_{\min} , além de maiores R^2 . Em 350 e 600 mV a isoterma que melhor descreve a adsorção é a de Frumkin, devido aos menores erros em K e maiores valores de R^2 , sendo um desvio no comportamento, já que na análise global a isoterma que melhor se ajusta aos resultados é a isoterma de Langmuir. Quanto aos valores de K_L e K_F não houve correspondência entre os mesmos.

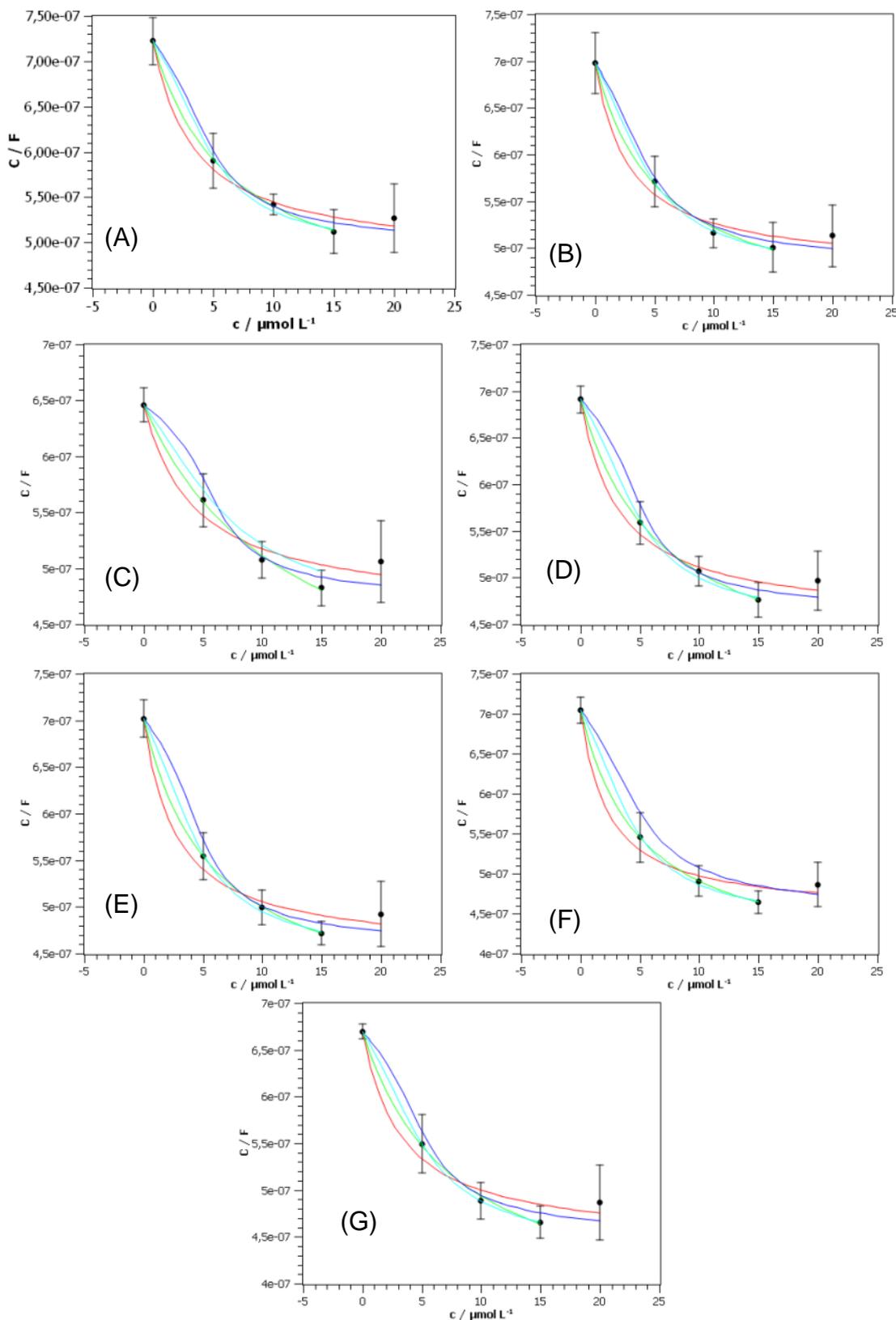
Tabela 15 – Constante de equilíbrio de Frumkin calculada a partir da Eq. 36. Resultados em eletrodo de ouro e menor intervalo de concentração.

| E / V | $K_F / \mu \text{mol}^{-1}$ |
|-------|--|
| 0,3 | $0,15540 \cdot \exp(-3,4818 \cdot \theta)$ |
| 0,35 | $0,17869 \cdot \exp(-2,9172 \cdot \theta)$ |
| 0,4 | $0,08004 \cdot \exp(-2,5590 \cdot \theta)$ |
| 0,45 | $0,14524 \cdot \exp(-3,4502 \cdot \theta)$ |
| 0,5 | $0,17128 \cdot \exp(-3,2240 \cdot \theta)$ |
| 0,55 | $0,19421 \cdot \exp(-3,1369 \cdot \theta)$ |
| 0,6 | $0,12860 \cdot \exp(-3,1921 \cdot \theta)$ |

Fonte: A autora (2023).

Assim como foi feito para os resultados em carbono vítreo, os valores teóricos de capacitância foram calculados e comparados com os valores obtidos experimentalmente.

Figura 64 – Gráficos de capacitância versus concentração para diferentes potenciais em eletrodo de ouro. (A) 0,3 V, (B) 0,35 V, (C) 0,4 V, (D) 0,45 V, (E) 0,5 V, (F) 0,55 V, (G) 0,6 V. Curva vermelha: isoterma de Langmuir, ajuste em todo intervalo de concentração. Curva azul: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo de concentração. Curva verde: isoterma de Langmuir, ajuste em menor intervalo de concentração. Curva ciano: isoterma de Frumkin, ajuste em menor intervalo de concentração.

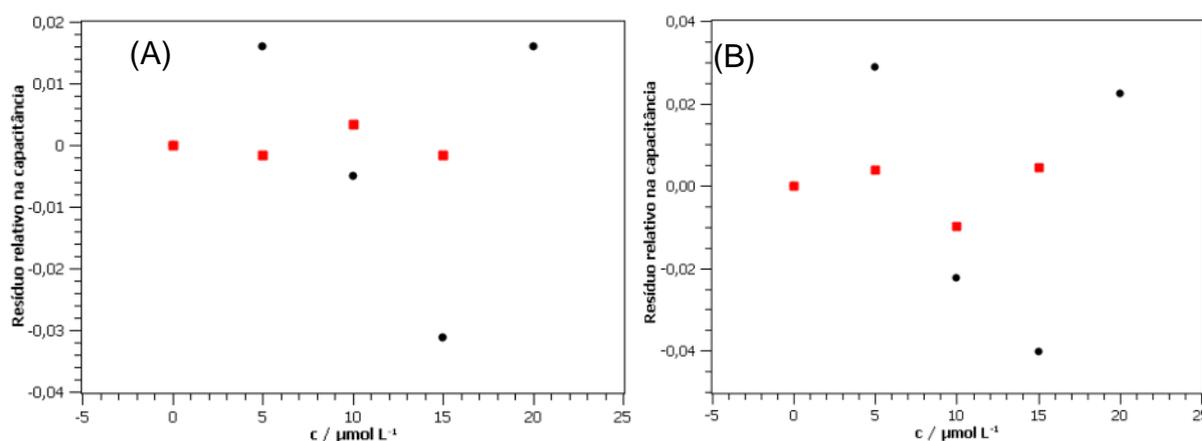


Fonte: A autora (2023).

A Figura 64 apresenta os valores teóricos de capacitância junto com os ajustes feitos a partir dos parâmetros extraídos das isotermas de Langmuir e de Frumkin. Os pontos pretos na Figura 64 são os valores experimentais obtidos das medidas de impedância. A curva vermelha foi calculada a partir dos parâmetros extraídos da isoterma de Langmuir com todo o intervalo de concentração. A curva verde veio dos parâmetros encontrados a partir do ajuste na isoterma de Langmuir até a concentração de $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. A curva azul escura foi calculada a partir dos parâmetros extraídos da isoterma de Frumkin com todo o intervalo de concentração e a curva azul ciano foi calculada com os parâmetros encontrados do ajuste da isoterma de Frumkin até a concentração de $15 \mu\text{mol L}^{-1}$.

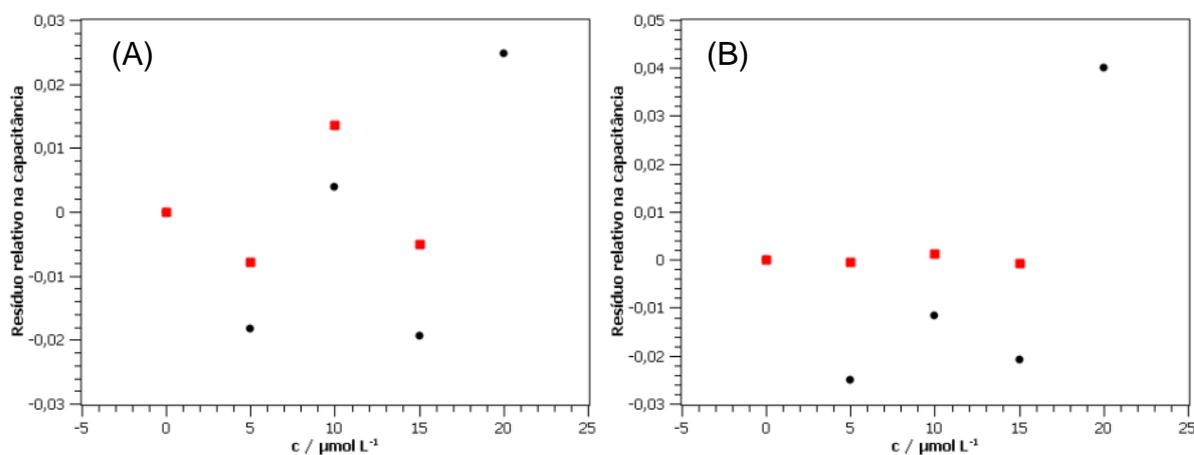
Podemos notar como o erro associado às repetições foi menor em eletrodo de ouro, possivelmente devido à adsorção ser mais forte. Visualmente, os ajustes em menor intervalo de concentração descrevem melhor o comportamento da capacitância. Para confirmar esta tendência, foram calculados os resíduos relativos da capacitância. Na Figura 65 encontram-se os resíduos relativos referentes à isoterma de Langmuir para os diferentes potenciais trabalhados. Já a Figura 66 apresenta os resíduos relativos calculados para os ajustes na isoterma de Frumkin.

Figura 65 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Langmuir. Os círculos pretos são referentes aos resíduos em todo intervalo de concentração e os quadrados vermelhos são dos ajustes em menor intervalo de concentração. Resultados em eletrodo de ouro. (A) 300 mV, (B) 600 mV.



Fonte: A autora (2023).

Figura 66 – Resíduos relativos da capacitância para o ajuste na isoterma de Frumkin. Os círculos pretos são referentes aos resíduos em todo intervalo de concentração e os quadrados vermelhos são dos ajustes em menor intervalo de concentração. Resultados em eletrodo de ouro. (A) 300 mV, (B) 600 mV.



Fonte: A autora (2023).

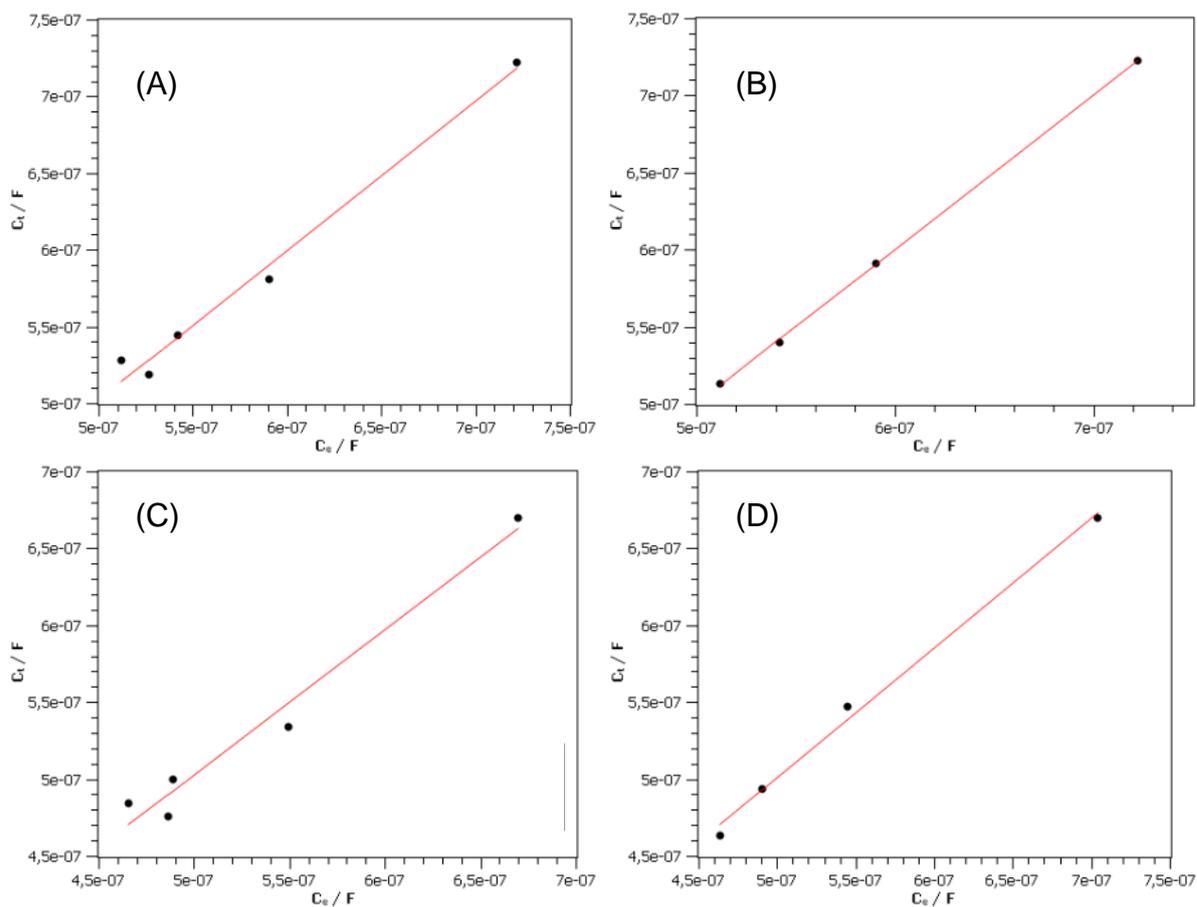
Analisando os resíduos relativos da capacitância tanto para os ajustes na isoterma de Langmuir como para os ajustes na isoterma de Frumkin, é possível notar que os resíduos relativos da capacitância chegaram a ser menores até duas ordens de grandeza para o ajuste em menor intervalo de concentração, apresentando comportamento aleatório. O comportamento aleatório também é observado para os em menor intervalo de concentração, sendo até minimizado quando se diminui o intervalo para o ajuste nas isotermas, de modo que esta seria a melhor escolha para tratar os resultados da impedância.

Confirmando o comportamento nos gráficos da Figura 64, a isoterma que forneceu menores resíduos da capacitância foi a de Langmuir, apenas apresentando um pequeno desvio nos potenciais de 350 e 600 mV, sendo a faixa de concentração até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ a que fornece menos erros.

Plotar gráficos de capacitância teórica versus capacitância experimental também é uma forma de confirmar qual o modelo de isoterma que melhor descreve os resultados, de forma que o melhor modelo é o que fornece maior valor de R^2 e um coeficiente angular próximo de 1, com a reta tendendo a passar pela origem do gráfico. A Figura 67 apresenta os gráficos de capacitância teórica versus capacitância experimental para o ajuste na isoterma de Langmuir e a figura 68 apresenta os gráficos de capacitância teórica versus capacitância experimental para o ajuste na isoterma de Frumkin. As Tabelas 16 e 17 contêm os valores dos

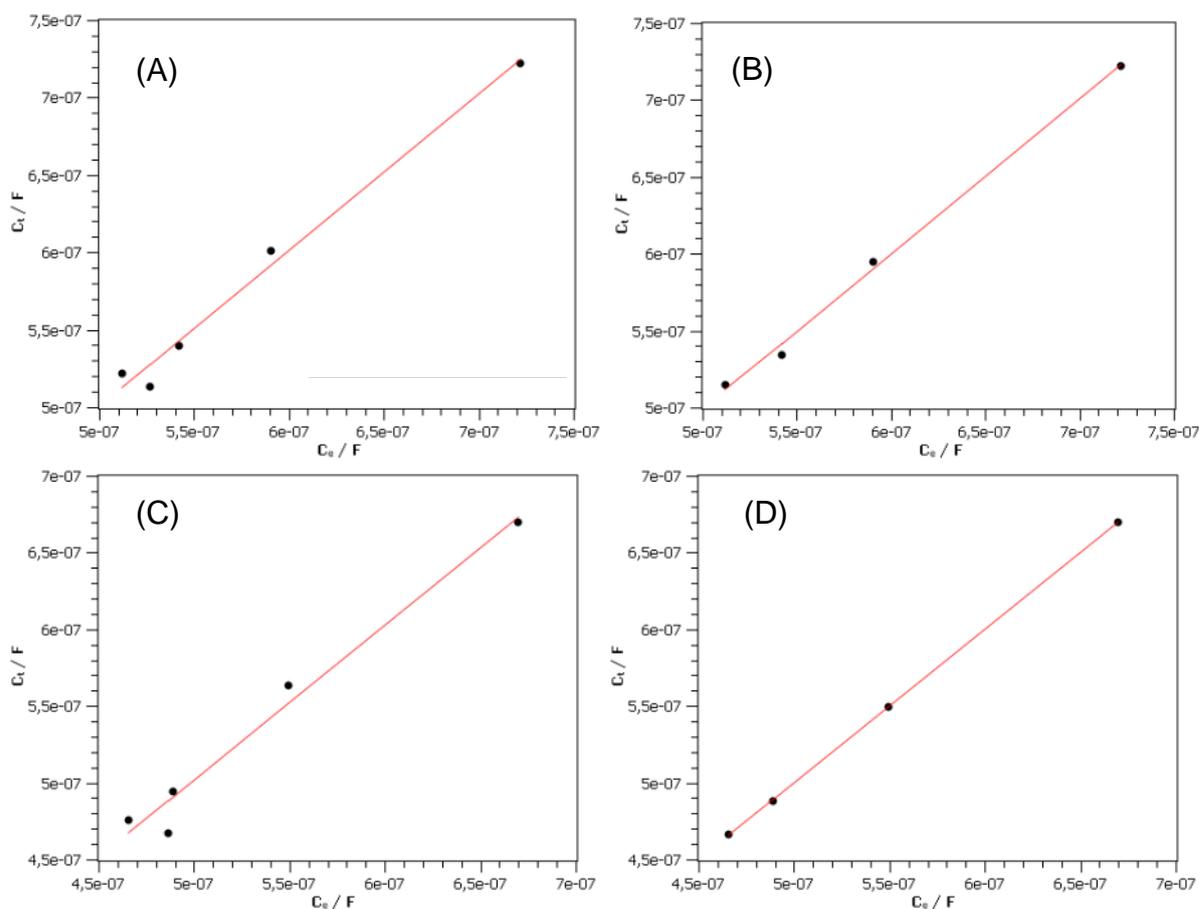
coeficientes angulares e R^2 encontrados a partir dos ajustes dos gráficos das figuras 67 e 68, respectivamente.

Figura 67 – Gráficos de Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajustes na isoterma de Langmuir. Eletrodo de ouro. (A) 300 mV, todas as concentrações. (B) 300 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. (C) 600 mV, todas as concentrações. (D) 600 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora (2023).

Figura 68 – Gráficos de Capacitância teórica versus capacitância experimental para ajustes na isoterma de Frumkin. Eletrodo de ouro. (A) 300 mV, todas as concentrações. (B) 300 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$. (C) 600 mV, todas as concentrações. (D) 600 mV, ajuste até $15 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora (2023).

Tabela 16 – Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Langmuir em eletrodo de ouro. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração.

| Potencial / V | Coef. Angular MI | R^2 MI | Coef. Angular II | R^2 II |
|---------------|------------------|----------|------------------|----------|
| 0,3 | 1,0009 | 0,99982 | 0,9711 | 0,98579 |
| 0,35 | 0,9933 | 0,99781 | 0,9634 | 0,98089 |
| 0,4 | 0,9969 | 0,99889 | 0,9185 | 0,95328 |
| 0,45 | 1,0006 | 0,99994 | 0,9601 | 0,97854 |
| 0,5 | 0,9998 | 1,00000 | 0,9642 | 0,98057 |
| 0,55 | 0,9998 | 1,00000 | 0,9648 | 0,97964 |
| 0,6 | 0,8423 | 0,994965 | 0,9461 | 0,97036 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 17 – Coeficiente angular e R^2 extraídos dos gráficos de capacitância teórica versus experimental para o ajuste no modelo da isoterma de Frumkin em eletrodo de ouro. MI = menor intervalo de concentração. II = intervalo inteiro de concentração.

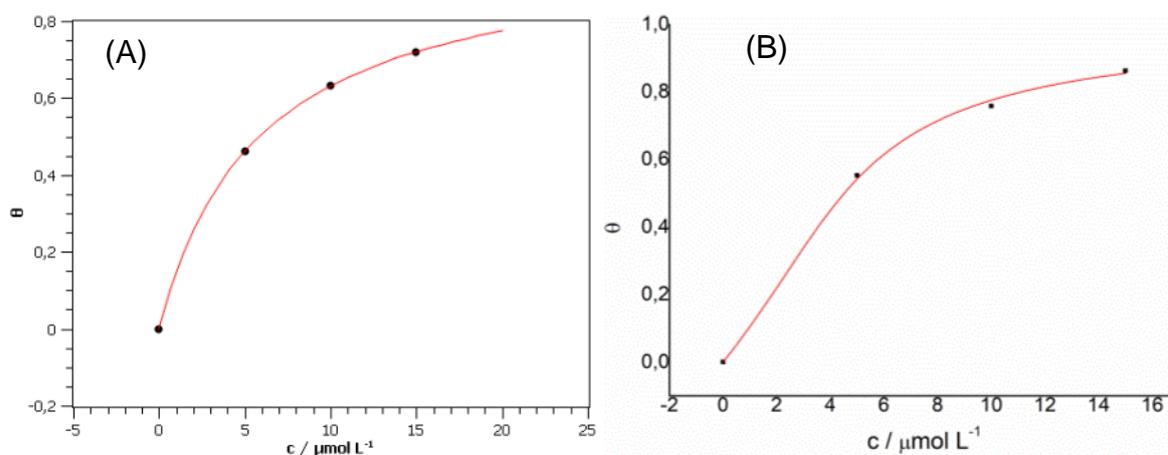
| Potencial / V | Coef. Angular MI | R^2 MI | Coef. Angular II | R^2 II |
|---------------|------------------|----------|------------------|----------|
| 0,3 | 1,0060 | 0,99692 | 1,0076 | 0,98732 |
| 0,35 | 0,9983 | 0,99962 | 0,9981 | 0,98890 |
| 0,4 | 0,9082 | 0,99985 | 1,0291 | 0,95258 |
| 0,45 | 1,0057 | 0,99742 | 1,0146 | 0,97487 |
| 0,5 | 1,0033 | 0,99897 | 1,0093 | 0,97999 |
| 0,55 | 1,0026 | 0,99924 | 0,9608 | 0,96840 |
| 0,6 | 1,0005 | 0,99998 | 1,0086 | 0,97651 |

Fonte: A autora (2023).

Como podemos ver pelas Tabelas 16 e 17, a partir dos valores de coeficiente angular e analisando os resultados como um todo, temos que o melhor ajuste é o de Langmuir em menor intervalo de concentração, com valores de coeficiente angular mais próximos de um.

Com os parâmetros $C_{\text{mín}}$, K e A e os valores teóricos de capacitância em mãos, foram plotadas as isotermas com os valores teóricos de recobrimento. O potencial escolhido foi o de 500 mV, que é um potencial de baixo resíduo para ambas isotermas.

Figura 69 – Gráfico das isotermas de (A) Langmuir e (B) Frumkin para tratamento com menor intervalo de concentração. Potencial: 500 mV.



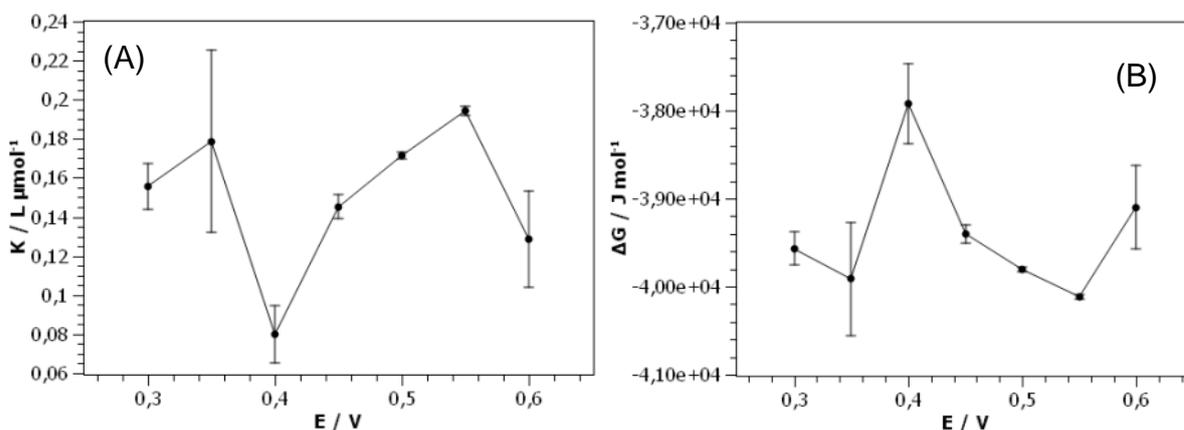
Fonte: A autora (2023).

A Figura 69 mostra que a concentração relativa à saturação dos sítios de adsorção não foi atingida para o ajuste de Langmuir. O ajuste (linha vermelha)

plotado a partir dos parâmetros K e A e com os valores de capacitância conseguiu descrever os resultados satisfatoriamente. Como o modelo que melhor descreve a adsorção é o de Langmuir, para saturar os sítios de adsorção seriam necessárias concentrações maiores do que as adotadas neste estudo. Porém, assim como no carbono vítreo, antes de saturar o eletrodo observamos o aumento da capacitância, possivelmente devido a uma mudança na forma da adsorção da AMX no eletrodo, como foi descrito nos resultados em carbono vítreo.

A Figura 70 apresenta o comportamento de K e ΔG_{ads} com o potencial. O K e o ΔG_{ads} apresentados são os encontrados com o ajuste na isoterma de Langmuir, no menor intervalo de concentração. Os erros são significativamente bem menores quando ajustamos a isoterma apenas na faixa de potencial onde o modelo de placas paralelas de capacitor é descrito. É possível notar que em 400 mV há uma diminuição do valor de ΔG_{ads} . Já entre 400 e 550 mV há um aumento do valor de ΔG_{ads} até atingir o valor máximo em 550 mV. Em 600 mV ΔG_{ads} volta a cair. Como o pzc do eletrodo de ouro encontra-se distante do potencial adotado neste estudo, a variação da energia de Gibbs não deve ser efeito do pzc.

Figura 70 – Dependência de (A) K e (B) ΔG_{ads} com o potencial no eletrodo de ouro.



Fonte: A autora (2023).

O valor de ΔG_{ads} aparentemente flutuou com aumento do potencial, devido à baixa variação do seu valor, não estando então associado a interações eletrostáticas. Similarmente ao caso visto em carbono vítreo, a AMX pode adsorver através de interações entre o eletrodo de ouro e os elétrons π do anel fenólico. O aumento da capacitância na maior concentração estudada pode estar associado

novamente a um fenômeno de alteração na forma da adsorção da AMX, com o adsorbato mudando a interação com o eletrodo de face a face para cauda a face.

Os valores de ΔG_{ads} indicam que a adsorção da AMX em ouro é fraca, não ocorrendo através de ligações químicas entre a AMX e o eletrodo e sim, a partir de interações intermoleculares entre o adsorbato e o adsorvente.

Shengshui e Zaofan estudaram a adsorção de 6-APA, uma molécula que contém apenas o anel β -lactâmico, em eletrodo de mercúrio e pH 9,2 (SHENGSHUI; ZAOFAN, 1991). Os autores constataram a quebra do anel seguida da formação de um complexo entre a molécula e o eletrodo de Hg, através de uma ligação covalente enxofre-mercúrio. No trabalho de Hassen *et al.* (HASSEN *et al.*, 2007) penicilina G foi adsorvida em eletrodo de ouro para aplicações como biossensor. Através de espectros de infravermelho foi provado que a penicilina fez uma ligação covalente enxofre-ouro. Este comportamento poderia ser esperado para a AMX também, mas os baixos valores de ΔG_{ads} descartam essa possibilidade. Além disso, no pH adotado no estudo da adsorção, não há quebra do anel β -lactâmico, o que dificulta a formação da ligação entre enxofre e ouro.

Já nas pesquisas de Gómez (GÓMEZ *et al.*, 1996) e de Erceg (ERCEG *et al.*, 1997) comentados na discussão dos resultados com eletrodo de carbono vítreo, as moléculas semelhantes à AMX (penicilina G e cefalexina, respectivamente), obedeceram à isoterma de Frumkin, adsorvendo no eletrodo de mercúrio através do anel aromático, com valores de ΔG_{ads} -38,6 e -33,2 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os valores de ΔG_{ads} foram similares aos encontrados nesta pesquisa. No caso deste trabalho, porém, apesar de o eletrodo de ouro ser um eletrodo metálico como o mercúrio, a isoterma que melhor ajustou foi a de Langmuir. Inclusive, nos ajustes da isoterma de Frumkin, os valores de A encontrados foram menores do que os encontrados por Gómez (A = -3,5) e Erceg (A = -1,2), além de serem valores de A positivos, indicando atração lateral. Isto comprova como essas interações laterais não causam grandes efeitos na adsorção da AMX no eletrodo de ouro e podem ser desprezadas.

6 CONCLUSÕES

Foi constatado que, em eletrodo de carbono vítreo, o mecanismo de oxidação da amoxicilina é um mecanismo ECE. Para $\text{pH} > 2$, há a oxidação da amoxicilina na hidroxila fenólica em um elétron, seguido de uma reação química que gera um derivado com grupo orto-quinona, que sofre processo eletroquímico quasi-reversível na janela de potencial adotada. Em $\text{pH} 2$ o mecanismo foi diferente, ocorrendo oxidação da hidroxila fenólica por dois elétrons. Com a saída do grupo amino, há formação de um grupo metileno quinona na amoxicilina, com esse grupo sendo capaz de sofrer redução e oxidação na janela de potencial estudada. Além disso, foi determinado que a cinética do pico A_1 muda da zona cinética KP em velocidade 5 mV s^{-1} para cinética IR em velocidade 200 mV s^{-1} , passando pela zona cinética KI nas velocidades intermediárias, com a reação química acoplada afetando a cinética de transferência de elétrons. Também foi possível construir uma curva de calibração a partir do pico de oxidação da AMX, o que abre a possibilidade da detecção de AMX em concentrações entre $0,5$ e 3 mmol L^{-1} a partir de um eletrodo de carbono vítreo sem modificações.

Na adsorção em eletrodo de carbono vítreo, foi observada uma queda da capacitância com a adição da AMX, com crescimento da capacitância em maiores valores de concentração. Este comportamento anômalo da capacitância se deve possivelmente a um processo de mudança na forma de adsorção, onde a AMX adsorve por interações não eletrostáticas do tipo π - π entre o anel fenólico e os anéis aromáticos do carbono vítreo, na forma face a face em menores concentrações e cauda a face nas maiores concentrações estudadas. Chegou-se a conclusão que o ajuste no modelo de isoterma era mais correto de ser realizado apenas na região onde o modelo de placas paralelas de capacitor era obedecido. O modelo que melhor ajustou os resultados foi o modelo de Frumkin, com interações laterais atrativas. O valor de ΔG_{ads} variou de $-22,61$ a $-26,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre os potenciais de $0,3$ e $0,7 \text{ V}$.

No eletrodo de ouro, foi proposto um mecanismo de oxidação irreversível de um elétron na hidroxila fenólica da amoxicilina, sem haver formação de quinonas, seguindo um mecanismo diferente do proposto para os resultados em carbono vítreo. A oxidação da AMX foi catalisada devido à formação da camada de óxidos na

superfície do ouro, próximo a 1 V. Foi possível construir uma curva de calibração relacionando o pico de oxidação onde ocorre a oxidação da AMX com a concentração da mesma, na faixa de concentração de AMX entre 0,1 e 2 mmol L⁻¹.

Quanto à adsorção, o modelo que melhor ajustou os resultados foi o modelo de Langmuir, ou seja, as interações laterais foram desprezíveis. Assim como aconteceu no eletrodo de carbono vítreo, em ouro também foi visto um aumento da capacitância em maiores concentrações, novamente causado possivelmente devido a uma mudança na forma que a AMX interage com o eletrodo. A AMX mudaria a forma de adsorção de face a face para cauda a face. Também foi constatado que a adsorção ocorre devido a interações π de natureza não-eletrostática entre o anel aromático da AMX e o eletrodo metálico de ouro, com maiores valores de ΔG_{ads} em relação aos valores encontrados para carbono vítreo, variando entre -37,92 e -40,12 kJ mol⁻¹ na janela de potencial entre 0,3 e 0,6 V.

6.1 Perspectivas

- Realizar voltametrias cíclicas em meio tamponado;
- Eletrólise para confirmar produtos formados com a oxidação da amoxicilina;
- Realizar medidas de adsorção após oxidar a AMX e avaliar se a adsorção foi mais forte;
- Realizar medidas de adsorção em diferentes pHs para constatar qual a influência da carga da AMX em sua adsorção nos eletrodos;
- Avançar no estudo quanto ao desenvolvimento de um sensor de AMX, realizando experimentos de detecção da amoxicilina em amostras reais adotando as curvas de calibração construídas com resultados em eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de ouro e verificando a interferência de outras espécies presentes no meio.

REFERÊNCIAS

ASLAM, M.; MULLA, I. S.; VIJAYAMOHANAN, K. Hydrophobic Organization of Monolayer-Protected Au Clusters on Thiol-Functionalized Au(111) Surfaces.

Langmuir, v. 17, n. 24, p. 7487–7493, 2001.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 8. ed. LTC, 2008.

ATTA, N. F.; GALAL, A.; EL-SAID, D. M. Novel Design of a Layered Electrochemical Dopamine Sensor in Real Samples Based on Gold Nanoparticles/ β -Cyclodextrin/Nafion-Modified Gold Electrode. **ACS Omega**, v. 4, n. 19, p. 17947–17955, 2019.

BAGHAPOUR, M. A.; SHIRDARREH, M. R.; FARAMARZIAN, M. Amoxicillin removal from aqueous solutions using submerged biological aerated filter. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 3, p. 790–801, 2015.

BAHAMON, D.; VEGA, L. F. Pharmaceutical Removal from Water Effluents by Adsorption on Activated Carbons: A Monte Carlo Simulation Study. **Langmuir**, v. 33, n. 42, p. 11146–11155, 2017.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Wiley, 2000.

BARNES, K. K.; MANN, C. K. Electrochemical oxidation of primary aliphatic amines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 1474–1479, 1967.

BARRADAS, R. G.; SEDLAK, J. M. Some observations on recent theories of adsorption of organic compounds in the double layer. **Electrochimica Acta**, v. 17, n. 10, p. 1901–1905, 1972.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

BHATTACHARYYA, P. K.; CORT, W. M. **Amoxicillin**. p. 19–41.

BIAN, X. *et al.* Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO₂ electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism. **Chemosphere**, v. 233, p. 762–770, 2019.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. ; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry**. 2. ed. Springer, 2001.

BURKE, L. D.; BUCKLEY, D. T.; MORRISSEY, J. A. Novel view of the electrochemistry of gold. **The Analyst**, v. 119, n. 5, p. 841, 1994.

BUSTO, R. V. *et al.* Mechanistic and ecotoxicological studies of amoxicillin removal through anaerobic degradation systems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 192, p. 110207, 2020.

BRUMMER, S. B.; Makrides, A. C. Surface Oxidation of Gold Electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 111, n. 10, p. 1122, 1964.

CESEWSKI, E.; JOHNSON, B. N. Electrochemical biosensors for pathogen detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 159, p. 112214, 2020.

CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 207–229, 2010.

CHEN, C. *et al.* Amoxicillin on polyglutamic acid composite three-dimensional graphene modified electrode: Reaction mechanism of amoxicillin insights by computational simulations. **Analytica Chimica Acta**, v. 1073, p. 22–29, 2019.

CHEN, J.; NIE, L.; YAO, S. A new method for rapid determination of the potential of zero charge for gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 414, n. 1, p. 53–59, 1996.

CHIU, M.-H.; CHANG, J.-L.; ZEN, J.-M. An Analyte Derivatization Approach for Improved Electrochemical Detection of Amoxicillin. **Electroanalysis**, v. 21, n. 14, p. 1562–1567, 2009.

CHUN, J.; CHUN, J. H. Review on the Determination of Frumkin, Langmuir, and Temkin Adsorption Isotherms at Electrode/Solution Interfaces Using the Phase-Shift Method and Correlation Constants. **Korean Chemical Engineering Research**, v. 54, n. 6, p. 734–745, 2016.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 1. ed. Oxford, 2000.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding Voltammetry**. 3. ed. World Scientific, 2018.

DAMASKIN, B. *et al.* Differential capacity curves at adsorption of organic ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 189, n. 2, p. 183–194, 1985.

DAMASKIN, B. B. ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS [AT THE MERCURY ELECTRODE – SOLUTION INTERFACE]. **Russian Chemical Reviews**, v. 34, n. 10, p. 752–759, 1965.

DAMASKIN, B. B.; KAZARINOV, V. E. The Adsorption of Organic Molecules. In: **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**. Boston, MA: Springer US, 1980. p. 353–395.

DE BAERE, S.; DE BACKER, P. Quantitative determination of amoxicillin in animal feed using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 586, n. 1–2, p. 319–325, 2007.

DEINHAMMER, R. S. *et al.* Electrochemical oxidation of amine-containing compounds: a route to the surface modification of glassy carbon electrodes.

Langmuir, v. 10, n. 4, p. 1306–1313, 1994.

DEKANSKI, A. *et al.* Glassy carbon electrodes. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1195–1205, 2001.

EGEA-CORBACHO LOPERA, A.; GUTIÉRREZ RUIZ, S.; QUIROGA ALONSO, J. M. Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent reuse: Pilot plant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, p. 100800, 2019.

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

ENACHE, T. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, n. 1, p. 9–16, 2011.

ERCEG, M. *et al.* Study of Cephalexin and Cefaclor Adsorption at the Mercury/Solution Interface by AC Polarography. **Microchemical Journal**, v. 57, n. 1, p. 73–80, 1997.

EVERETT, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577–638, 1972.
FERREIRA, M. *et al.* Electrochemical oxidation of amoxicillin on carbon nanotubes and carbon nanotube supported metal modified electrodes. **Catalysis Today**, v. 357, p. 322–331, 2020.

FLEISCHMANN, S. *et al.* Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 14, p. 6738–6782, 2020.

FRONTISTIS, Z. *et al.* Boron-doped diamond oxidation of amoxicillin pharmaceutical formulation: Statistical evaluation of operating parameters, reaction pathways and antibacterial activity. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 100–109, 2017.

GANIYU, S. O. *et al.* Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin. **Water Research**, v. 106, p. 171–182, 2016.

GAO, P.; WEAVER, M. J. Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: halides and pseudohalides at gold electrodes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 17, p. 4057–4063, 1986.

GARCIA-REIRIZ, A.; DAMIANI, P.; OLIVIERI, A. Different strategies for the direct determination of amoxicillin in human urine by second-order multivariate analysis of kinetic–spectrophotometric data. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 806–815, 2007.

GÓMEZ, M. M.; AREVALILLO, A.; VARA, J. M. Specific adsorption of potassium penicillin G on mercury electrode. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 2, p. 291–296, 1996.

GRENNI, P.; ANCONA, V.; BARRA CARACCILO, A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 25–39, 2018.

HAMMERICH, O.; SPEISER, B. **Organic Electrochemistry**. 1. ed. CRC Press, 2015.

HASSEN, W. M. *et al.* Electrochemical properties and topology of gold electrodes with adsorbed penicillin G for biosensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 621–627, 2007.

HIRTE, K. *et al.* New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater. **Water Research**, v. 88, p. 880–888, 2016.

HONG, Y. *et al.* Concentration-Dominated Orientation of Phenyl Groups at the Polystyrene/Graphene Interface. **ACS Macro Letters**, v. 9, n. 6, p. 889–894, 2020.

IMBEAUX, J. C.; SAVÉANT, J. M. Convulsive potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 44, n. 2, p. 169–187, 1973.

JUODKAZIS, K. *et al.* Cyclic voltammetric studies on the reduction of a gold oxide surface layer. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 8, p. 315–318, 1999.

JUSKA, V. B.; PEMBLE, M. E. A Critical Review of Electrochemical Glucose Sensing: Evolution of Biosensor Platforms Based on Advanced Nanosystems. **Sensors**, v. 20, n. 21, p. 6013, 2020.

KASSA, A.; AMARE, M. Electrochemical determination of paracetamol, rutin and sulfonamide in pharmaceutical formulations by using glassy carbon electrode – A Review. **Cogent Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1681607, 2019.

KAUR, R.; KUSHWAHA, J. P.; SINGH, N. Amoxicillin electro-catalytic oxidation using Ti/RuO₂ anode: Mechanism, oxidation products and degradation pathway. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 856–866, 2019.

KHALILZADEH, M. A. *et al.* Electrocatalytic Determination of Ampicillin Using Carbon-Paste Electrode Modified with Ferrocendicarboxylic Acid. **Analytical Letters**, v. 42, n. 3, p. 584–599, 2009.

KOPROWSKI, L.; KIRCHMANN, E.; WELCH, L. E. The electrochemical oxidation of penicillins on gold electrodes. **Electroanalysis**, v. 5, n. 5–6, p. 473–482, 1993.

KRUKIEWICZ, K. Electrochemical impedance spectroscopy as a versatile tool for the characterization of neural tissue: A mini review. **Electrochemistry**

Communications, v. 116, p. 106742, 2020.

KUMAR, A. S. *et al.* Highly selective immobilization of amoxicillin antibiotic on carbon nanotube modified electrodes and its antibacterial activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 45, p. 10152, 2010.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS. 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 39, n. 9, p. 1848–1906, 1917.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. In: New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. p. 143–248.

LIN, D. *et al.* An impedimetric biosensor for E. coli O157:H7 based on the use of self-assembled gold nanoparticles and protein G. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 3, p. 169, 2019.

LISDAT, F.; SCHÄFER, D. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 5, p. 1555–1567, 2008.

LUST, E.; JÄNES, A.; LUST, K. Adsorption of adenosine on (111) and (001) bismuth single crystal planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 449, n. 1–2, p. 153–163, 1998.

MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 697, 1983.

MASUI, M.; SAYO, H.; TSUDA, Y. Anodic oxidation of amines. Part I. Cyclic voltammetry of aliphatic amines at a stationary glassy-carbon electrode. **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, p. 973, 1968.

MATSUDA, H.; AYABE, Y. Theoretical Analysis of Polarographic Waves. I. Reduction of Simple Metal Ions. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 28, n. 6, p. 422–428, 1955.

MCCREERY, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, 2008.

MENDES, R. K. *et al.* Characterization of self-assembled thiols monolayers on gold surface by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 849–855, 2004.

MIRZAEI, A. *et al.* Magnetic fluorinated mesoporous g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of amoxicillin: Transformation mechanism and toxicity assessment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 337–348, 2019.

MONCELLI, M. R.; FORESTI, M. L. The differential capacity of some aliphatic alcohols at maximum coverage: Influence of extrapolation procedures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 359, n. 1–2, p. 293–300, 1993.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MOULTON, S. *et al.* Investigation of protein adsorption and electrochemical behavior at a gold electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 2, p. 312–319, 2003.

NADJO, L.; SAVÉANT, J. M. Linear sweep voltammetry: Kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 48, n. 1, p. 113–145, 1973.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1. ed. New Jersey: Wiley, 2008.

PAGÈS, J.-M.; JAMES, C. E.; WINTERHALTER, M. The porin and the permeating antibiotic: a selective diffusion barrier in Gram-negative bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 12, p. 893–903, 2008.

PARK, S.; CHOI, K. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. **Ecotoxicology**, v. 17, n. 6, p. 526–538, 2008.

PUTRA, E. K. *et al.* Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009.

RANA, A.; BAIG, N.; SALEH, T. A. Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, p. 313–332, 2019.

REZAEI, B.; DAMIRI, S. Electrochemistry and Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Amoxicillin on a Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 14, p. 1577–1586, 2009.

RIBEIRO, R. T. **Caracterização Impedimétrica da Adsorção de Concanavalina A sobre Eletrodos Sólidos**. 2005. 84 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

SAGAN, Carl. Why we need to understand science. **Skeptical inquirer**, v. 14, n. 3, p. 263-269, 1990.

SANTOS, D. *et al.* Preparation of Ti/Pt/SnO₂–Sb₂O₄ electrodes for anodic oxidation

of pharmaceutical drugs. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 4, p. 407–416, 2013.

SAVEANT, J. M.; TESSIER, D. Non-Volmerian charge transfers associated with follow-up chemical reactions. A convolution potential sweep voltammetric study of benzaldehyde reduction in ethanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, n. 15, p. 1723–1727, 1978.

SAVÉANT, J. M.; TESSIER, D. Convolution potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 61, n. 3, p. 251–263, 1975.

SHENGSHUI, H.; ZAO FAN, Z. Determination of Trace 6-Amino Penicillanic Acid by Adsorptive Stripping Voltammetry. **Analytical Letters**, v. 24, n. 5, p. 827–836, 1991.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. **Supramolecular Chemistry**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2010.

SODHI, K. K.; KUMAR, M.; SINGH, D. K. Insight into the amoxicillin resistance, ecotoxicity, and remediation strategies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101858, 2021.

SU, C. *et al.* Influence of amoxicillin after pre-treatment on the extracellular polymeric substances and microbial community of anaerobic granular sludge. **Bioresource Technology**, v. 276, p. 81–90, 2019.

TEMOÇIN, Z. Designing of a stable and selective glucose biosensor by glucose oxidase immobilization on glassy carbon electrode sensitive to H₂O₂ via nanofiber interface. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 51, n. 2, p. 283–293, 2021.

TESIO, A. Y. *et al.* Electrochemical oxidation of butein at glassy carbon electrodes. **Bioelectrochemistry**, v. 91, p. 62–69, 2013.

TOTEVA, M. M.; RICHARD, J. P. The generation and reactions of quinone methides. p. 39–91.

TRABANELLI, G.; CARASSITI, V. Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors. In: **Advances in Corrosion Science and Technology**. Boston, MA: Springer US, 1970. p. 147–228.

USLU, B.; OZKAN, S. Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals. **Analytical Letters**, v. 40, n. 5, p. 817–853, 2007.

VAN DER LINDEN, W. E.; DIEKER, J. W. Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, n. 1, p. 1–24, 1980.

VERMILLION, F. J.; PEARL, I. A. Anodic Reactions of Simple Phenolic Compounds. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 111, n. 12, p. 1392, 1964.

VRAČAR, L. .; DRAŽIĆ, D. . Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. **Corrosion Science**, v. 44, n. 8,

p. 1669–1680, 2002.

WEBER, J. H.; CHENG, K.-H. Nonadsorption of fulvic acid from aqueous solutions on glassy carbon or wax sealed graphite electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 796–799, 1979.

WUDARSKA, E. *et al.* Voltammetric study of the behaviour of N -acetyl- p -aminophenol in aqueous solutions at a platinum electrode. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 9, p. 993–1000, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* A laccase based biosensor on AuNPs-MoS₂ modified glassy carbon electrode for catechol detection. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 186, p. 110683, 2020.

ZUCCATO, E. *et al.* Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 1042–1048, 2010.

APÊNDICE A – DEDUÇÃO DE EQUAÇÕES

A1 – Dedução da isoterma de Langmuir em termos de capacitância

Segundo o modelo de placas paralelas de capacitor, existe uma relação linear entre capacitância e recobrimento:

$$\theta = \frac{C_{m\acute{a}x} - C}{C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}}$$

Onde C é a capacitância, $C_{m\acute{a}x}$ é a capacitância quando $\theta = 0$ e $C_{m\acute{i}n}$ é quando $\theta = 1$.

O modelo da isoterma de Langmuir pode ser descrito por:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Onde K é a constante de equilíbrio e c a concentração.

Ao substituir θ do modelo de placas paralelas por θ da equação da isoterma de Langmuir, temos:

$$\frac{C_{m\acute{a}x} - C}{C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}} = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

$$\frac{Kc}{C_{m\acute{a}x} - C} = \frac{1 + Kc}{C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}}$$

Logo,

$$\frac{c}{C_{m\acute{a}x} - C} = \frac{1}{(C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n})K} + \frac{c}{C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n}}$$

Que é apenas outra forma de trabalhar com a isoterma de Langmuir, de modo que não precisamos conhecer o valor de $C_{m\acute{i}n}$ para encontrar K. O valor da constante de equilíbrio é encontrado a partir do coeficiente linear do ajuste neste modelo de isoterma.

A2 – Dedução da equação para calcular a capacitância teórica para o modelo da isoterma de Langmuir

Com um simples rearranjo na equação que iguala o modelo de placas paralelas de capacitor e o modelo da isoterma de Langmuir, conseguimos isolar o termo de capacitância. Conhecendo os valores de K , $C_{\text{mín}}$ e $C_{\text{máx}}$ podemos calcular os valores teóricos de capacitância que deveriam ser obtidos a partir dos parâmetros extraídos do ajuste na isoterma de Langmuir.

$$\frac{C_{\text{máx}} - C}{C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}}} = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

$$\frac{C_{\text{máx}}}{C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}}} - \frac{Kc}{1 + Kc} = \frac{C}{C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}}}$$

$$\frac{C_{\text{máx}}(C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}})}{C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}}} - \frac{Kc(C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}})}{1 + Kc} = C$$

$$\frac{C_{\text{máx}}(1 + Kc) - Kc(C_{\text{máx}} - C_{\text{mín}})}{1 + Kc} = C$$

$$\frac{C_{\text{máx}} + KcC_{\text{máx}} - KcC_{\text{máx}} + KcC_{\text{mín}}}{1 + Kc} = C$$

$$\frac{C_{\text{máx}} + KcC_{\text{mín}}}{1 + Kc} = C$$

APÊNDICE B – CONVERSÃO DE K_L EM K_F

Tabela 18 – Valores de K_F calculados a partir de K_L para diferentes potenciais e concentrações de AMX. Eletrodo de carbono vítreo, intervalo completo de concentração.

| [AMX] / mmol L ⁻¹ | K_F / L mmol ⁻¹ | | | | |
|------------------------------|------------------------------|--------|--------|------------|--------|
| | 0,3 V | 0,4 V | 0,5 V | 0,6 V | 0,7 V |
| 0 | 1,4871 | 0,6824 | 1,4928 | 2,8726 | 2,3398 |
| 0,5 | 0,2281 | 0,1839 | 0,8524 | 0,0016 | 0,3367 |
| 1 | 0,0616 | 0,0460 | 1,0681 | 0,0033 | 0,1206 |
| 1,5 | 0,0122 | 0,0288 | 0,4539 | 0,0003 | 0,0479 |
| 2 | 0,0112 | 0,0085 | 0,4154 | 9,6888E-06 | 0,0509 |
| 2,5 | 0,0188 | 0,0087 | 0,4504 | 4,1582E-05 | 0,0502 |
| 3 | 0,0226 | 0,0178 | 0,4458 | 0,0003 | 0,0675 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 19 – Valores de K_F calculados a partir de K_L obtido dos ajustes em menor intervalo de concentração de AMX. Eletrodo de carbono vítreo.

| [AMX] / mmol L ⁻¹ | K_F / L mmol ⁻¹ | | | | |
|------------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,3 V | 0,4 V | 0,5 V | 0,6 V | 0,7 V |
| 0 | 0,3879 | 0,3004 | 0,6637 | 0,9900 | 1,3920 |
| 0,5 | 0,3084 | 0,2645 | 0,4936 | 0,0907 | 0,6043 |
| 1 | 0,2628 | 0,2312 | 0,5561 | 0,1137 | 0,3885 |
| 1,5 | 0,2155 | 0,2209 | 0,3539 | 0,0500 | 0,2610 |
| 2 | 0,2133 | 0,1961 | 0,3377 | 0,0175 | 0,2680 |
| 2,5 | - | 0,1966 | - | - | 0,2664 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 20 – Valores de K_F calculados a partir de K_L para diferentes potenciais e concentrações de AMX. Eletrodo de ouro.

| [AMX] / μmol_1^{-1} | K_F / L μmol^{-1} | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,3 V | 0,35 V | 0,4 V | 0,45 V | 0,5 V | 0,55 V | 0,6 V |
| 0 | 0,1554 | 0,1787 | 0,0800 | 0,1452 | 0,1713 | 0,1942 | 0,1286 |
| 5 | 0,1513 | 0,1605 | 0,0778 | 0,1432 | 0,1705 | 0,1931 | 0,1220 |
| 10 | 0,1498 | 0,1531 | 0,0765 | 0,1424 | 0,1702 | 0,1927 | 0,1188 |
| 15 | 0,1489 | 0,1511 | 0,0759 | 0,1419 | 0,1701 | 0,1925 | 0,1176 |
| 20 | 0,1494 | 0,1527 | 0,0765 | 0,1422 | 0,1702 | 0,1927 | 0,1187 |

Fonte: A autora (2023).

Tabela 21 – Valores de K_F calculados a partir de K_L obtido dos ajustes em menor intervalo de concentração de AMX. Eletrodo de ouro.

| [AMX] / μmol^{-1} | $K_F / L \mu\text{mol}^{-1}$ | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,3 V | 0,35 V | 0,4 V | 0,45 V | 0,5 V | 0,55 V | 0,6 V |
| 0 | 0,2884 | 0,3513 | 0,2311 | 0,3120 | 0,3647 | 0,4395 | 0,3018 |
| 5 | 0,0437 | 0,0917 | 0,0887 | 0,0504 | 0,0825 | 0,0727 | 0,0885 |
| 10 | 0,0218 | 0,0507 | 0,0434 | 0,0246 | 0,0475 | 0,0392 | 0,0477 |
| 15 | 0,0142 | 0,0431 | 0,0357 | 0,0161 | 0,0359 | 0,0289 | 0,0377 |

Fonte: A autora (2023).