

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

RAFAELA DAIANE DE OLIVEIRA

**DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E MONITORAMENTO DE
pH BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLIANILINA E POLIPÍRROL**

PONTA GROSSA

2019

RAFAELA DAIANE DE OLIVEIRA

**DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E MONITORAMENTO DE
pH BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLIANILINA E POLIPIRROL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa

Coorientador: Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi

PONTA GROSSA

2019

O48 Oliveira, Rafaela Daiane de
Dispositivos de armazenameto de energia e monitoramento de pH
baseados em compósitos de Polianilina e Polipirrol / Rafaela Daiane de Oliveira.
Ponta Grossa, 2019.
114 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa.
Coorientador: Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi.

1. Supercapacitor. 2. Polianilina. 3. Polipirrol. 4. Óxido de grafeno. 5. Sensor.
I. Pessoa, Christiana Andrade. II. Marchesi, Luís Fernando Quintino Pereira. III.
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

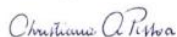
CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAELA DAIANE DE OLIVEIRA

"DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E MONITORAMENTO DE PH BASEADOS EM COMPÓSITOS DE POLIANILINA E POLIPIRROL"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa (Orientador)

UEPG/PR



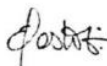
Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi (Coorientador)

UTFPR/PR



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata

UFPR/PR



Prof. Dr. Eryza Guimarães de Castro

UNICENTRO/PR



Profa. Dra. Eder Carlos Ferreira de Souza

UEPG/PR



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

UEPG/PR

Ponta Grossa, 13 de dezembro de 2019.

Dedico este trabalho aos meus
pais, Rosilda e Miguel, e ao
meu amor Bruno.

AGRADECIMENTOS

Destino os parágrafos seguintes para expressar minha gratidão às pessoas que desempenharam papel importante nesta etapa da minha vida.

Agradeço à Professora Dra. Christiana Andrade Pessoa por sua dedicação, contribuição, ensinamentos e carinho durante esses sete anos de orientação. Obrigada pela oportunidade desde o Mestrado, por confiar no meu potencial e capacidade de fazer tudo que me engajei nesses anos.

Ao Professor Luis Fernando Marchesi pela coorientação, pelas discussões científicas que sempre contribuíram para meu crescimento e pelas aulas de Eletroquímica e Impedância Eletroquímica sempre enriquecedoras.

Agradeço aos meus pais, Rosilda e Miguel, pelo amor, cuidado, incentivo e apoio incondicional. Sem vocês nada disso seria possível, essa conquista com certeza é de vocês também.

Ao Bruno, pelo amor, confiança, por me emprestar o ombro nos momentos difíceis, escutar e ajudar com nossas discussões científicas incansáveis.

À minha família, em especial aos meus irmãos, Monica e Maikon, pelos momentos de convivência, amizade e suporte. À família que agora faz parte da minha também, Irineu, Sueli e Beatriz, pelo incentivo e carinho.

Aos professores Dra. Eryza de Castro, Dr. Márcio Vidotti, Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza e Dr. Jarem Raul Garcia por aceitarem compor a banca de defesa desta tese.

À Professora Karen pelas contribuições nos seminários de grupo, pelo incentivo pessoal e palavras de carinho.

Ao Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM) pela troca de experiências e discussões científicas, em especial ao Cleverson pelas inúmeras discussões de resultados, auxílio com as análises e trabalhos em conjunto.

Às amigas que a UEPG me trouxe, Ivelise, Flávia, Franciane e Juliane Círcero, pela companhia nas intermináveis horas de experimentos no laboratório, inúmeras discussões científicas, apoio emocional e momentos de descontração em meio a turbulenta jornada que é um doutorado, sem vocês tudo seria mais difícil. Obrigada por estarem presentes sempre que precisei, na universidade e fora dela.

À Francielli, amizade que iniciou na UTFPR, minha maior incentivadora, sempre presente, obrigada pela confiança, conselhos, cuidados e pela companhia quando avançava a noite no laboratório.

Às minhas amigas da vida inteira, Jéssica e Nicole, que estão presentes em todos os momentos, obrigada por me acalmar, aconselhar e incentivar sempre.

Às alunas de Iniciação Científica, Juliane e Tainá, pelo aprendizado que foi coorientar seus trabalhos e pelos momentos de descontração no laboratório. Essa experiência reforçou a importância da transmissão dos conhecimentos adquiridos e a vontade de lecionar.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu/UEPG) pelas análises e cuidados com as amostras. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado em Campinas/SP. À CAPES pela bolsa de estudos. À Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao Departamento de Química e ao Programa de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO pela infraestrutura e condições para minha formação acadêmica.

“É um paradoxo, porém uma grande verdade,
dizer que quanto mais conhecimento adquirimos, mais
ignorantes nos tornamos em termos absolutos, pois é
apenas através do conhecimento que nos tornamos
conscientes de nossas limitações”

Nikola Tesla

RESUMO

O uso crescente de energia impulsiona a pesquisa por novos dispositivos para armazenamento de carga que ofereçam boa estabilidade e alta densidade de potência e de energia. Visando suprir essa necessidade, eletrodos modificados com propriedades supercapacitivas têm sido desenvolvidos. O presente trabalho aborda a obtenção de eletrodos modificados com polímeros condutores a partir de diferentes técnicas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. O capítulo 1 descreve a utilização da técnica *Layer-by-Layer* (*LbL*) para modificação de eletrodos de ITO com óxido de grafeno (OG) e compósito de polianilina e goma arábica (PANI-GA). A concentração de goma arábica (GA) no compósito foi otimizada a partir de técnicas eletroquímicas, obtendo-se como melhor proporção GA:PANI (1:1), em proporção (m/V). A caracterização do filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n (onde n=número de bicamadas) foi realizada por diferentes técnicas tais como UV-Vis, FTIR, Raman, TEM, MEV, VC, EIE e cronoamperometria. Os filmes obtidos apresentaram boa estabilidade nos estudos de cronoamperometria após vários ciclos de curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD), com aumento das propriedades supercapacitivas em função do número de bicamadas. O filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ apresentou C_s de 12,81 mF cm⁻² ($j = 0,1$ mA cm⁻²) e retenção de C_s de 72,8% após 1000 ciclos de CGCD. As propriedades deste filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ como sensor para monitoramento de pH foi também investigada o qual apresentou uma faixa linear ($R^2 = 0,9915$) para valores de pH de 2 a 7. O capítulo 2 aborda a modificação de eletrodo por polimerização eletroquímica de polipirrol e polianilina na superfície polida de carbono grafite (CG) proveniente de pilhas exauridas, designado CG/PPY/PANI. Os parâmetros eletroquímicos para modificação do eletrodo CG foram otimizadas, considerando a resposta eletroquímica para VC e CGCD. As condições otimizadas para expansão da área do eletrodo CG foram $E = 2,0$ V e $t = 750$ s, para a polimerização de PPY foram $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC e para eletropolimerização da PANI foram $E = 0,8$ V e $q = 3$ C. O eletrodo modificado CG/PPY/PANI apresentou melhores resultados eletroquímicos em comparação aos eletrodos CG/PPY e CG/PANI. Resultados de EIE para o CG/PPY/PANI evidenciaram o comportamento pseudocapacitivo do eletrodo e, através das CGCD, obteve-se C_s de 3416 mF cm⁻² ($j = 2$ mA cm⁻²) e retenção da capacitância de 76% após 850 ciclos de CGCD. O eletrodo otimizado foi caracterizado por FTIR, Raman e MEV/FEG, evidenciando a modificação da superfície de CG. As imagens de MEV/FEG apresentam as estruturas globulares características da eletrodeposição de polímero condutor. O eletrodo modificado CG/PPY/PANI apresentou propriedades eletroquímicas, tais como, estabilidade e capacitância específica, que o tornam promissor para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Supercapacitor. Polianilina. Polipirrol. Óxido de grafeno. Sensor.

ABSTRACT

The increase in the use of energy demands the search for new energy storage devices that have good cycle life and high power and energy density. In order to meet this need, modified electrodes with supercapacitive properties have been developed. The present work deals with the obtaining of conducting polymer modified electrodes from different techniques for application in energy storage devices. Chapter 1 describes the use of the Layer-by-Layer (LbL) technique for modification of ITO electrodes with graphene oxide (OG) and polyaniline gum arabic (PANI-GA) electrodes. The concentration of gum arabic (GA) in the composite was optimized by electrochemical techniques, obtaining the best ratio of GA:PANI (1:1), in proportion (m / V). Characterization of LbL film (PANI-GA / OG)_n (where n= number of bilayers) was performed by different techniques such as UV-Vis, FTIR, Raman, TEM, SEM, VC, EIE and chronoamperometry. The obtained films presented good stability in the chronoamperometry studies after some cycles of galvanostatic charge and discharge curves (CGCD), with increase of the supercapacitive properties as a function of the number of bilayers. The LbL film (PANI-GA / OG)₁₅ showed C_s of 12.81 mF cm⁻² (j = 0.1 mA cm⁻²) and 72.8% C_s retention after 1000 cycles of CGCD. The properties of (PANI-GA / OG)₃ LbL film as a pH sensor was also investigated which presented a linear range (R² = 0.9915) for pH values from 2 to 7. Chapter 2 describes the electrode modification by electrochemical polymerization of polypyrrole and polyaniline on the polished carbon graphite (CG) surface from depleted cells, designated CG/PPY/PANI. The electrochemical parameters for CG electrode modification were optimized considering the electrochemical response by the VC and CGCD. The optimized conditions for CG electrode area expansion were E = 2.0 V and t = 750 s, for PPY polymerization were E = 1.0 V and q = 750 mC and for PANI electropolymerization, E = 0.8 V and q = 3 C. The modified CG / PPY / PANI electrode presented better electrochemical results compared to the CG / PPY and CG / PANI electrodes. EIS results for GC/PPY/PANI showed the pseudocapacitive behavior of the electrode and, from CGCD, C_s= 3416 mF cm⁻² (j = 2 mA cm⁻²) and 76% capacitance retention after 850 CGCD cycles were obtained. The optimized electrode was characterized by FTIR, Raman and SEM / FEG, evidencing the modification of the CG surface. SEM/FEG images present the globular structures characteristic of conducting polymer electrodeposited. The modified CG/PPY/PANI electrode presented electrochemical properties, such as stability and specific capacitance, which make it promising for application in energy storage devices.

Keywords: Supercapacitor. Polyaniline. Polypyrrole. Graphene oxide. Sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 – Estruturas químicas dos estados de oxidação da PANI.....	23
Figura 1. 2 – Representação esquemática dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁	29
Figura 1. 3 – Espectros de absorção molecular na região UV-VIS para (a) solução dos polieletrólitos OG (inserido) e PANI-GA e filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁₂ e (b) filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n , com n = 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 bicamadas. (c) Relação entre o número de bicamadas e absorbância em 325 nm.	38
Figura 1. 4 – VC dos filmes: <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ , PANI-GA e OG com 3 camadas.....	40
Figura 1. 5 – Voltamogramas cíclicos dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n , com n = 3, 6, 9, 12 e 15 bicamadas para síntese de PANI-GA (a) (0,25:1), (b) (0,5:1), (c) (1:1); (d) Densidade de corrente (Epa = 0,20 V) em função do número de bicamadas para sínteses PANI-GA com diferentes concentrações de GA	42
Figura 1. 6 – CGCD dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n , com n = 3, 6, 9, 12 e 15 bicamadas para síntese de PANI-GA (a) (0,25:1), (b) (0,5:1) e (c) (1:1). (d) Capacitância específica ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) em função do número de bicamadas para sínteses PANI-GA com diferentes concentrações de GA	43
Figura 1. 7 – Retenção da capacitância em função do número de ciclos de carga e descarga para os filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁₅ , construídos com as sínteses de PANI-GA (0,25:1), (0,5:1) e (1:1). $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$	45
Figura 1. 8 – Resultados de (a) VC, $\square = 50 \text{ mV s}^{-1}$, e (b) CGCD, $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ e (c) VC (ensaio 1) e representação da queda ôhmica.....	46
Figura 1. 9 – VC (ensaio 1) e representação da queda ôhmica para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ em eletrólito suporte H ₂ SO ₄ pH (a) 3,0 e (b) 5,0.....	47

Figura 1. 10 – Retenção da capacitância em função do número de ciclos de carga e descarga para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ em diferentes intervalos de potencial (Ensaio 1, 11 e 13)	48
Figura 1. 11 – (a) Diagramas de Nyquist para eletrodo modificado com o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ em eletrólito suporte H ₂ SO ₄ pH 1,0. Inserido no gráfico a região de alta frequência e (b) modelo de circuito equivalente.	49
Figura 1. 12 – (a) Resistência a transferência de carga (R_{ct}), (b) Capacitância em baixa frequência (Q_{bf}) e (c) valor de n para o CPE_{bf} do modelo de circuito equivalente para os dados de EIE do filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ obtidos em diferentes valores de potencial.	50
Figura 1. 13 - (a) Voltamogramas cíclicos para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁₅ com $\nu = 10, 20, 50$ e 100 mV s^{-1} e (b) CGCD para $j = 0,1, 0,2, 0,5$ e 1 mA cm^{-2}	51
Figura 1. 14 – Diagramas de Nyquist para eletrodo modificado com filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _{n} , com $n = 3, 6, 9, 12$ e 15 bicamadas. Inserido no gráfico a região de alta frequência e o modelo de circuito equivalente.....	53
Figura 1. 15 – Espectros FTIR para os filmes <i>drop-coated</i> de PANI-GA, OG e <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₉	55
Figura 1. 16 – Espectros Raman dos filmes <i>drop-coated</i> de PANI-GA, OG e <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₆	57
Figura 1. 17 – Espectros XPS para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁₂ com picos da energia de ligação para: (a) N1s e (b) C1s.	60
Figura 1. 18 – Imagens representativas de MET para (a) OG e (b) PANI-GA (1:1) ..	60
Figura 1. 19 – Imagens representativas de MEV/FEG para (a) filme <i>drop-coated</i> de OG e filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _{n} , com (b) 3 bicamadas, (c) 6 bicamadas, (d) 15 bicamadas (escala 5 μm) e (e) 15 bicamadas (escala 20 μm). EDS para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁₅ para (f) Nitrogênio, (g) oxigênio e (h) carbono.....	62
Figura 1. 21 – VC para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ em eletrólito suporte 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ em diferentes valores de pH.	64

Figura 1. 22 – PANI em estado de oxidação (I) base esmeraldina e (II) sal esmeraldina. Representação da protonação e desprotonação da PANI ($X = H$).	65
Figura 1. 23 – a) Curva de analítica para medidas de potencial e b) resposta dinâmica do filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃ para monitoramento do pH.	66
Figura 2. 1 – (a) VC e (b) CGCD para eletrodo CG sem expansão e com expansão por cronoamperometria potencioestática em potencial de 1,0; 2,0 e 3,0 V (tempo de expansão de 250 s); (c) VC e (d) CGCD para eletrodo CG expandido em tempo de 250, 500, 750 e 1000 s ($E = 2,0$ V).....	78
Figura 2. 2 – Espectros Raman do eletrodo CG sem expansão (linha tracejada) e com expansão em $E = 2,0$ V e tempos de 250, 450, 750 e 1000 s.....	80
Figura 2. 3 – Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG (a) sem expansão e com expansão em $E = 2,0$ V e tempo de (b) 250 s, (c) 450 s, (d) 750 s e (e) 1000 s	81
Figura 2. 4 – (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo o CG/PPY modificado por cronoamperometria potencioestática em $E = 1,0$ V e diferentes valores de carga limite.	83
Figura 2. 5 – (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo o CG/PPY modificado por cronoamperometria potencioestática utilizando $q = 750$ mC e potencial aplicado de 0,8; 1,0 e 1,2 V.	84
Figura 2. 6 – Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY com polimerização em $E = 1,0$ V e carga de (a) 150 mC, (b) 450 mC e (c) 750 mC.....	85
Figura 2. 7 - (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo CG/PPY/PANI com eletropolimerização da PANI em potencial de 0,7 V e carga de 1, 2, 3 e 3,25 C.	86
Figura 2. 8 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY/PANI com polimerização em $E = 0,7$ V e carga de (a) 1 C, (b) 2 C, (c) 3 C e (d) 3,25 C....	88
Figura 2. 9 - (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo CG/PPY/PANI com eletropolimerização da PANI utilizando $q = 3$ C e potencial aplicado de 0,7, 0,8 e 0,9 V.	89

Figura 2. 10 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY/PANI utilizando carga limite de 3 C e potencial de polimerização de (a) 0,7 V, (b) 0,8 V e (c) 0,9 V.....	90
Figura 2. 11 – (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI. Condições de expansão do CG: E = 2,0 V e t = 750 s.....	91
Figura 2. 12 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo (a) CG/PPY, (b) CG/PANI e (c) CG/PPY/PANI.....	92
Figura 2. 13 – Espectros FTIR para os eletrodos modificados CG/PPY (E = 1,0 V e q = 750 mC), CG/PANI (E = 0,7 V e q = 1 C) e CG/PPY/PANI (PPY: E = 1,0V e q = 750 mC; PANI: E = 0,8V e q=3C).	92
Figura 2. 14 – Espectros de espalhamento Raman para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI	94
Figura 2. 15 – (a) VC e (b) CGCD para eletrodo CG/PPY/PANI otimizado em diferentes soluções de eletrólito suporte.....	96
Figura 2. 16 – CGCD com diferentes valores de j (1, 2, 3, 4, 5, 7 e 20 mA cm ⁻²) para o eletrodo modificado CG/PPY/PANI.....	96
Figura 2. 17 – (a) Diagrama de Nyquist para o eletrodo CG/PPY/PANI otimizado. (b) Modelo de circuito equivalente.....	97
Figura 2. 18 – Retenção da capacitância para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI.	98
Figura 2. 19 – Espectros FTIR para os eletrodos CG/PPY/PANI após (a) 1 ciclo e (b) 850 ciclos de CGCD	99
Figura 2. 20 – Espectros de espalhamento Raman para os eletrodos CG/PPY/PANI após (a) 1 ciclo e (b) 850 ciclos de CGCD	100
Figura 2. 21 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY/PANI (a) otimizado e (b-c) após 850 ciclos consecutivos de CGCD	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1 – Valores de pseudocapacitância teórica de polímeros condutores.....	23
Tabela 1. 2 – Intervalos de potencial aplicados no estudo da queda ôhmica do filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃	34
Tabela 1. 4 - Valores de C_s para o filme <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₁₅ variando a densidade de corrente.....	51
Tabela 1. 5 – Resistência em série (R_s) e valores de pseudocapacitância obtidos a partir dos dados de EIE dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	54
Tabela 1. 6 - Atribuições das principais bandas FTIR observadas nos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₉ e filmes <i>drop-coated</i> PANI-GA e OG.....	56
Tabela 1. 7 – Atribuições das principais bandas de espalhamento Raman observadas nos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₆ e filmes <i>drop-coated</i> PANI-GA e OG. ..	59
Tabela 1. 8 – Resultados obtidos por mapeamento EDS.....	62
Tabela 1. 9 – Comparação do desempenho da aplicação de eletrodos modificados com polímero condutor para monitoramento de pH	66
Tabela 2. 1 - Atribuições das principais bandas FTIR observadas para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI.	93
Tabela 2. 2 - Atribuições das principais bandas de espalhamento Raman observadas para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI.	95
Tabela 2. 3 – Valores de C_s calculados para CGCD em diferentes valores de densidade de corrente.....	97
Tabela 2. 4 - Atribuições das principais bandas FTIR observadas para o eletrodo CG/PPY/PANI após 1 ciclo e 850 ciclos de CGCD	100

Tabela 2. 5 - Atribuições das principais bandas de espalhamento Raman observadas para os eletrodos CG/PPY/PANI após 1 ciclo e 850 ciclos de CGCD.....	101
---	-----

Tabela 2. 6 – Comparação entre os valores de C_s e retenção da capacitância para diferentes eletrodos encontrados na literatura em relação ao eletrodo CG/PPY/PANI modificado	102
---	-----

LISTA DE SIGLAS

CE – Contra eletrodo

CGCD – Curvas galvanostáticas de carga e descarga

CG – Eletrodo de carbono grafite

CPE – Elemento de fase constante

C_s – Capacitância específica

DLS – Espalhamento dinâmico da luz

EDLC – Capacitor eletroquímico de dupla camada

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva acoplado ao MEV

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ER – Eletrodo de referência

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

GA – Goma Arábica

ITO – Lâmina de vidro recoberta com óxido de índio dopado com estanho

j – Densidade de corrente

LbL – Layer-by-Layer

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

SCs – Supercapacitores

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV/FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

OG – Óxido de grafeno

PANI – Polianilina

PANI-GA – Compósito de polianilina e goma arábica

PPY – Polipirrol

q – Carga

Q – Capacitância de dupla camada

R_{ct} – Resistência a transferência de carga

R_s – Resistência em série

UV-Vis – Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta visível

ν – Velocidade de varredura

VC – Voltametria cíclica

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

WE – Eletrodo de trabalho

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	19
CAPÍTULO 1 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS POR FILMES <i>LAYER-BY-LAYER</i> DE ÓXIDO DE GRAFENO E COMPÓSITO DE POLIANILINA.....	22
1.1 INTRODUÇÃO	23
1.2 OBJETIVOS.....	27
1.2.1 Objetivo geral.....	27
1.2.2 Objetivos específicos	27
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
1.3.1 Síntese do compósito de polianilina e goma arábica (PANI-GA)	28
1.3.2 Construção de filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	29
1.3.3 Caracterização dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	30
1.3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	30
1.3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	30
1.3.3.3 Espectroscopia Raman	30
1.3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	31
1.3.3.5 Espalhamento dinâmico da luz (DLS) e Potencial Zeta	31
1.3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	31
1.3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG).....	32
1.3.4 Análises eletroquímicas.....	32
1.3.4.1 Caracterização eletroquímica	32
1.3.4.2 Estudo de IRdrop	34
1.3.5 Sensor potenciométrico para monitoramento de pH	35
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
1.4.1 Estudo do crescimento dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	37
1.4.2 Estudo da concentração de GA para construção dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	40
1.4.2.1 Estudo do IRdrop	45
1.4.3 Caracterização eletroquímica dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	50
1.4.4 Caracterização espectroscópica dos filmes <i>LbL</i> (PANI-GA/OG) _n	54
1.4.5 Caracterização morfológica da superfície dos filmes <i>LbL</i>	60

1.4.6 Sensor de pH.....	63
1.5 CONCLUSÕES PARCIAIS	67
 CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO GRAFITE MODIFICADOS COM POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	68
2.1 INTRODUÇÃO	69
2.2 OBJETIVOS.....	72
2.2.1 Objetivo geral.....	72
2.2.2 Objetivos específicos	72
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
2.3.1 Eletrodo modificado CG/PPY/PANI	73
2.3.2 Caracterização dos eletrodos modificados.....	74
2.3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	74
2.3.2.2 Espectroscopia Raman	74
2.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG).....	74
2.3.3 Análises eletroquímicas dos eletrodos modificados	75
2.3.3.1 Cálculo da área eletroativa do eletrodo CG	75
2.3.3.2 Caracterização eletroquímica	76
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
2.4.1 Expansão eletrodo CG	78
2.4.2 Eletropolimerização do PPY	81
2.4.3 Eletropolimerização da PANI	85
2.4.4 Caracterização espectroscópica do eletrodo CG/PPY/PANI.....	92
2.4.5 Caracterização eletroquímica do eletrodo CG/PPY/PANI.....	95
2.4.6 Estudo da estabilidade do eletrodo CG/PPY/PANI	98
2.5 CONCLUSÕES PARCIAS	103
CAPÍTULO 3 - CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	104
3.1 CONCLUSÕES GERAIS.....	105
3.2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	106
REFERÊNCIAS.....	107

APRESENTAÇÃO

A tradicional utilização de combustíveis fósseis para suprir a necessidade energética mundial apresenta problemas bastante conhecidos, que vão desde a escassez dos recursos naturais até as preocupações ambientais com a poluição, principalmente pela emissão de dióxido de carbono (CO_2). Dessa maneira, os combustíveis fósseis têm sido gradativamente substituídos por fontes de energia renováveis, como energia das ondas e marés, solar, eólica e hidrelétrica. (GONZÁLEZ et al., 2016; KONG et al., 2017; ZHANG et al., 2016) Essas novas tecnologias são uma alternativa conveniente para o fornecimento de energia com menor impacto ambiental e podem suprir o consumo residencial, industrial e de transporte, incluindo carros elétricos que já são uma realidade no setor automobilístico. No entanto, a geração de eletricidade a partir de fontes renováveis sofre flutuações, uma vez que dependem das condições climáticas, o que gera a necessidade de novas tecnologias que permitam a utilização de todo o potencial desses recursos visando atender a demanda por energia de maneira regular. (GONZÁLEZ et al., 2016; LIN et al., 2018)

Neste sentido, a pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o uso da energia renovável de maneira ininterrupta como, por exemplo, dispositivos de conversão e armazenamento de energia, tem sido impulsionada com o objetivo principal de atingir o equilíbrio entre a geração e demanda por energia. Estes dispositivos permitirão que a demanda seja atendida quando necessário, gerenciando a energia por uma rede de distribuição inteligente para, em um futuro próximo, fornecer energia a lugares remotos e descentralizar o sistema de abastecimento de energia. (GONZÁLEZ et al., 2016; LIN et al., 2018; ZHANG et al., 2016) Na área de desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, os supercapacitores (SCs), também conhecidos como capacitores eletroquímicos, destacam-se por propriedades como alta velocidade de carga/descarga, boa estabilidade e alta densidade de potência. (DÍEZ et al., 2018; SANTINO; ACHARYA; D'ARCY, 2017). SCs podem ser definidos como dispositivos que combinam o comportamento de capacitores e baterias. As baterias possuem característica de alta densidade de energia (Wh/kg) e baixa densidade de potência (W/kg) e os capacitores possuem grande densidade de potência e baixa densidade de energia. A densidade de energia é a capacidade do dispositivo fornecer energia por longos períodos de tempo e a densidade de potência é o fornecimento de grande quantidade de energia por curtos períodos de tempo. Dessa maneira, baterias apresentam grande densidade

de energia pois possibilitam o fornecimento da mesma por longos períodos, enquanto os capacitores proporcionam grande densidade de potência, pois disponibilizam uma grande quantidade de energia por curtos períodos de tempo. (GONZÁLEZ et al., 2016; LIN et al., 2018) SCs ideais devem superar a densidade de energia das baterias e ter maiores densidades de potência que os capacitores, ou seja, fornece grande quantidade de energia por longos períodos de tempo. (DÍEZ et al., 2018) Porém, apesar dos SCs apresentarem alta densidade de potência, estes possuem baixa densidade de energia quando comparados com baterias. Dessa maneira, muitos estudos têm sido direcionados para desenvolver um novo material de eletrodo que aumente a densidade de energia dos SCs. Estes podem ser empregados, em paralelo com outros dispositivos, sendo estes considerados um dos mais promissores para armazenamento de energia. Além disso, podem ser aplicados em veículos elétricos, sistemas estacionários, estabilização da corrente (quando intermitente em energia renovável) e dispositivos portáteis. (GONZÁLEZ et al., 2016; REDONDO; GOIKOLEA; MYSYK, 2016)

O mecanismo de armazenamento de energia e o material ativo do eletrodo classificam os SCs em capacitor eletroquímico de dupla camada (EDLC), pseudocapacitor e supercapacitores híbridos. SCs do tipo EDLC armazenam carga pela formação de dupla camada elétrica devido à adsorção rápida de íons do eletrólito na interface eletrodo/eletrólito. Esses SCs possuem como característica principal a estabilidade perante elevado número de ciclos, devido ao mecanismo de armazenamento de energia. Os materiais típicos desse tipo de SCs são materiais carbonáceos, com alta área superficial, como nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno. (GONZÁLEZ et al., 2016; SUN et al., 2015; WANG; SONG; XIA, 2016) Os pseudocapacitores armazenam carga pela transferência de elétrons nas reações redox rápidas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, portanto utilizam o mecanismo de armazenamento de carga faradaico. Os pseudocapacitores possuem alta capacitância, mas durabilidade limitada. Estes SCs são construídos principalmente por polímeros condutores e óxido/hidróxidos de metais de transição. (GONZÁLEZ et al., 2016; SUN et al., 2015; WANG; SONG; XIA, 2016)

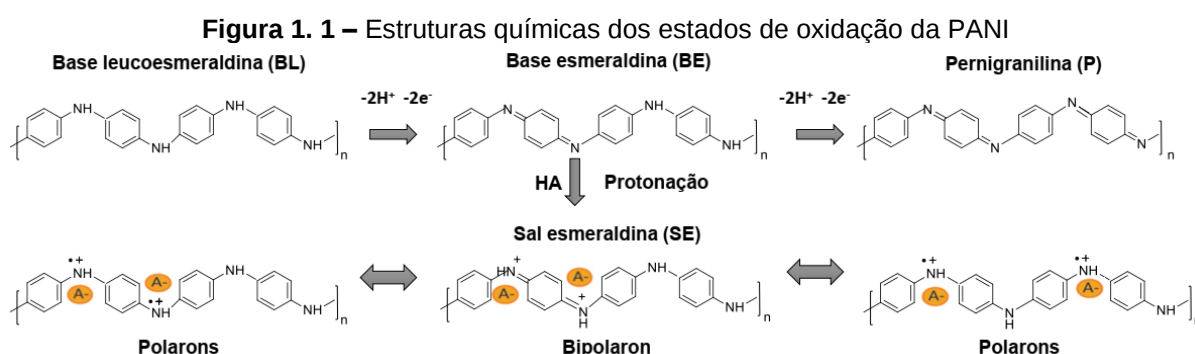
SCs híbridos consistem na combinação de materiais que possuam características de SCs do tipo EDLC e pseudocapacitores, para obtenção de dispositivos que superem as desvantagens apresentadas por cada um em particular e combinem as propriedades desejadas para armazenamento de energia. Inúmeras combinações podem ser estudadas através de diferentes métodos para obtenção de

SCs híbridos, visando combinar as propriedades de ambos para obtenção de SCs com boa densidade de energia e boa estabilidade. (GONZÁLEZ et al., 2016; SUN et al., 2015; WANG; SONG; XIA, 2016)

**CAPÍTULO 1 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS POR FILMES *LAYER-BY-LAYER* DE ÓXIDO DE GRAFENO E
COMPÓSITO DE POLIANILINA E GOMA ARÁBICA**

1.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores, tais como polianilina (PANI), polipirrol (PPY), politiofeno (PTh) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) são largamente estudados para aplicação como supercapacitores com objetivo de obter propriedades intermediárias entre as baterias e supercapacitores do tipo EDLC. A PANI é um polímero condutor que tem se destacado para aplicações eletroquímicas devido à facilidade de síntese, baixo custo, boa estabilidade química e alta condutividade elétrica. (HSU; WU, 2016; JAYMAND, 2013; SNOOK; KAO; BEST, 2011) A PANI apresenta vários estados de oxidação, sendo estes: base leucoesmeraldina (completamente reduzido), sal esmeraldina (parcialmente oxidada protonada), base esmeraldina (parcialmente oxidada desprotonada) e pernigranilina (oxidada), conforme representado na Figura 1. 1. (MARMISOLLÉ; AZZARONI, 2016)



Fonte: A autora.

Segundo a literatura, a PANI apresenta a maior pseudocapacitância teórica, quando comparada com outros polímeros condutores (Tabela 1. 1), característica resultante das rápidas e reversíveis reações que ocorrem. (KUMAR; BAEK, 2014; MITCHELL et al., 2015; SNOOK; KAO; BEST, 2011; WOLFART et al., 2017a)

Tabela 1. 1 – Valores de pseudocapacitância teórica de polímeros condutores

Polímero condutor	Pseudocapacitância teórica (F g ⁻¹)
PANI	750
PPY	620
PTh	485
PEDOT	210

Fonte: SNOOK; KAO; BEST, 2011

No entanto, o uso da PANI é limitado por sua insolubilidade e infusibilidade, sendo assim, no intuito de melhorar a solubilidade e induzir a fusibilidade da cadeia rígida deste polímero, vários procedimentos têm sido estudados. Um método eficiente

é o uso de polímeros naturais para estabilização da PANI, com objetivo de superar as desvantagens de baixa solubilidade em solventes comuns (especialmente água), baixa força mecânica e infusibilidade. O efeito sinérgico nesses compósitos pode produzir um material que combina a atividade eletroquímica apresentada pela PANI e boa capacidade de processamento em água, sustentabilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade dos polímeros naturais. (JAYMAND, 2013; QUINTANILHA et al., 2014) Ratuchne, Danczuk e Castro (2018) descreveram a síntese do compósito híbrido solúvel de PANI-quitosana, obtido pela polimerização *in situ* da polianilina em meio de ácido clorídrico na presença de quitosana. (RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018) Quintanilha et al. (2014) desenvolveram um compósito de PANI e goma arábica (GA) com boa dispersibilidade em água, em diferentes valores de pH. (QUINTANILHA et al., 2014)

Na modificação de eletrodos, para construção de dispositivos eletroquímicos, os filmes finos obtidos pela associação de polímeros condutores e materiais carbonáceos mostra-se como uma alternativa viável, especialmente para construção de supercapacitores (SCs). (CHEE et al., 2015; SARKER; HONG, 2012) Os SCs híbridos consistem na combinação de materiais que possuam características de SCs do tipo EDLC e pseudocapacitores, para obtenção de dispositivos que superem as desvantagens apresentadas por cada um em particular e combinem as propriedades desejadas para armazenamento de energia. Inúmeras combinações podem ser estudadas através de diferentes métodos para obtenção de SCs híbridos, visando combinar as propriedades de ambos buscando como resultado uma boa densidade de energia e boa estabilidade. (GONZÁLEZ et al., 2016; SUN et al., 2015; WANG; SONG; XIA, 2016)

Os materiais de carbono mais utilizados para construção de SCs são nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno, pois esses materiais proporcionam alta área superficial e boa estabilidade aos SCs. (GONZÁLEZ et al., 2016; SUN et al., 2015; WANG; SONG; XIA, 2016) O grafeno é um material que se destaca por suas propriedades eletrônicas e mecânicas. Além disso, a grande área de superfície ativa do grafeno e o espaço entre as camadas, que permite o acesso de íons e eletrólito, são características que tornam esse material promissor para a eletroquímica. No entanto, o grande desafio desse material é a dispersão homogênea e capacitância específica. (ZHANG et al., 2016) O óxido de grafeno (OG), por sua vez, pode ser facilmente disperso em água, devido aos grupos polares contendo oxigênio em sua superfície que atribui carga negativa à dispersão. Dessa maneira, o OG pode ser

utilizado para construção de filmes, tais como os filmes *Layer-by-Layer (LbL)*, para modificação da superfície de eletrodos e, assim, facilitar a incorporação de grafeno em dispositivos eletroquímicos com a finalidade de aumentar o seu desempenho em termos de condutividade eletrônica. Outro aspecto importante para aplicações de OG consiste na possibilidade de redução do mesmo, obtendo-se óxido de grafeno reduzido (ROG), que restaura parte da estrutura e das propriedades do grafeno. (BARSAN et al., 2014; KUMAR; BAEK, 2014) A utilização dos filmes *LbL* na construção de SCs proporciona características como densidade de energia extremamente alta em comparação com capacitores dielétricos convencionais, além do controle da deposição do material. (SARKER; HONG, 2012) Esse método torna-se bastante vantajoso principalmente devido a espessura nanométrica dos filmes, uso de materiais renováveis e baixo custo. A construção de filmes finos permite o uso de diferentes materiais e combinação das propriedades desses, com objetivo de melhorar o desempenho dos dispositivos obtidos. (JIANG et al., 2014; LIU et al., 2015)

Trabalhos encontrados na literatura descrevem o desenvolvimento de eletrodos híbridos combinando materiais de carbono e polímeros condutores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, observando-se a melhora no desempenho dos eletrodos devido ao efeito sinérgico dos componentes. Em um destes trabalhos, Mitchell *et al.* (2015) realizaram polimerização de PANI sobre filme fino de OG depositado por *dip coating* em substrato ITO. Análises eletroquímicas confirmaram que o filme fino PANI-OG apresentou maior capacitância específica (C_s) (429 F g^{-1} , $j = 1 \text{ mA}$) em relação ao filme de PANI (201 F g^{-1} , $j = 1 \text{ mA}$). Este comportamento foi atribuído a elevada área superficial do OG que proporciona aumento dos sítios ativos para deposição de PANI. (MITCHELL et al., 2015) Trabalho similar é encontrado na literatura (LEE et al., 2012) para eletrodo modificado com filme de PANI e OG utilizando a técnica *LbL*. Diferentes tratamentos foram realizados nos filmes *LbL* (redução térmica e química), sendo constatado o maior valor de C_s ($375,2 \text{ F g}^{-1}$, $j = 0,5 \text{ A g}^{-1}$) para o filme *LbL* (10 bicamadas) submetido a processo térmico. Estes filmes possuíram retenção de 90,7% após 500 ciclos ($j = 3,0 \text{ A g}^{-1}$), demonstrando estabilidade perante o processo de carga/descarga. O tratamento térmico do filme favoreceu a condutividade do OG aumentando a C_s . (LEE et al., 2012) Sarker e Hong (2012) também utilizaram a técnica *LbL* para construir filmes de OG e PANI e, posteriormente, realizaram a redução utilizando ácido iodídrico (HI). O eletrodo com óxido de grafeno reduzido (ROG) apresentou uma excelente capacitância volumétrica, 584 F cm^{-3} ($j = 3,0 \text{ A cm}^{-3}$) para o filme de 15 bicamadas e rápida taxa de

carga/descarga. Este comportamento foi atribuído a área superficial acessível e boa condutividade iônica. No entanto, o percentual de retenção da capacitância obtido para esses filmes foi de aproximadamente 56% após 1000 ciclos. (SARKER; HONG, 2012) A incorporação de grafeno em filmes *LbL* é limitada, portanto a utilização de OG permite atingir este objetivo e esta estratégia tem sido utilizada por diversos autores. Além disso, alguns autores como Sarker e Hong (2012) e Lee *et al* (2012) realizaram a redução do OG para obtenção de RGO, visando incrementar os valores de corrente e C_s . No entanto, a redução do OG pode afetar algumas propriedades dos filmes como estabilidade e a resposta eletroquímica, influenciada pela alteração causada nos demais componentes presentes no sistema. Nesta mesma linha, Dhibar e Das (2015) sintetizaram um compósito de nanopartículas de prata, PANI e grafeno (Ag-PANI/Gr) para modificação de eletrodo de carbono vítreo e aplicação como material para supercapacitores. Para este eletrodo, obteve-se C_s de 583 F g^{-1} ($j = 0,5 \text{ A g}^{-1}$) e retenção de 96% após 1500 ciclos. Dessa maneira, a alta área superficial proporcionada pelo grafeno e a presença de nanopartículas de prata contribuíram para o aumento da capacitância do material. (DHIBAR; DAS, 2015)

Dessa maneira, a modificação de eletrodos com óxido de grafeno e polianilina, como estudado neste trabalho, consiste na combinação de materiais com características de supercapacitores do EDLC e pseudocapacitores em busca de uma interação sinérgica entre os componentes e, assim, obter as propriedades como alta densidade de energia e de potência e longo ciclo de vida, que são desejadas para um dispositivo de armazenamento de energia.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse capítulo consiste em utilizar filmes *Layer-by-Layer* (*LbL*) de óxido de grafeno (OG) e compósito de polianilina e goma arábica (PANI-GA) na modificação de eletrodos para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Modificar eletrodos pela construção de filmes *Layer-by-Layer* (*LbL*) de óxido de grafeno (OG) e compósito de polianilina e goma arábica (PANI-GA);
- Determinar a melhor concentração de goma arábica (GA) no compósito PANI-GA para obtenção dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n por meio de estudos eletroquímicos e análise de espalhamento dinâmico da luz (DLS);
- Caracterizar os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, FTIR, Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Realizar estudos eletroquímicos dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, tais como VC, EIE e CGCD, para verificar a potencialidade dos mesmos na aplicação como supercapacitores híbridos;
- Aplicar o eletrodo modificado com filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ para desenvolvimento de sensor para monitoramento de pH.

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico e utilizados sem tratamento prévio, com exceção da anilina que foi submetida a destilação para posterior utilização. A membrana de diálise (12 kDa) e os reagentes anilina (ANI), persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e goma arábica (GA) foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich®. Os reagentes hidróxido de sódio (NaOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , P.A.), cloreto de potássio (KCl), ácido acético (CH_3COOH), ácido bórico (H_3BO_3 , P.A.), ácido fosfórico (H_3PO_4 , P.A.), hidróxido de amônio (NH_4OH , P.A.) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , P.A.) foram obtidos comercialmente da NEON. O substrato ITO (lâmina de vidro recoberta com óxido de índio dopado com estanho) foi obtido comercialmente da Delta Technologies LTD. O óxido de grafeno (OG) foi sintetizado conforme procedimento previamente descrito na literatura. (FERREIRA et al., 2013)

1.3.1 Síntese do compósito de polianilina e goma arábica (PANI-GA)

A síntese do compósito de polianilina e goma arábica (PANI-GA) foi realizada segundo método previamente descrito na literatura. (QUINTANILHA et al., 2014) O compósito foi obtido por rota química a partir da polimerização da anilina na presença de GA como estabilizante. A síntese foi realizada sob agitação magnética e banho termostático a 5°C. Inicialmente, a GA foi solubilizada em 36 mL de H_2O ultrapura e, após 1 hora, acrescentou-se 1 mL de anilina. Em seguida, utilizou-se H_2SO_4 1,7 mol L^{-1} com objetivo de ajustar a solução para pH 1,0. Para polimerização, adicionou-se 10 alíquotas contendo 200 μL do oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,4 mol L^{-1} , em intervalos de 15 minutos entre as adições. Para purificação do compósito, realizou-se diálise em membrana (12kDa) durante 24 horas, com água destilada. A solução retirada da diálise foi submetida a centrifugação por 30 minutos a 13400 rpm. O sobrenadante foi retirado e o procedimento de centrifugação foi repetido. Finalizado o processo de centrifugação, retirou-se o sobrenadante e o precipitado foi seco em dessecador sob pressão reduzida à temperatura ambiente (25°C). Após 48 horas, o compósito de PANI-GA foi macerado e armazenado em dessecador à temperatura ambiente (25°C).

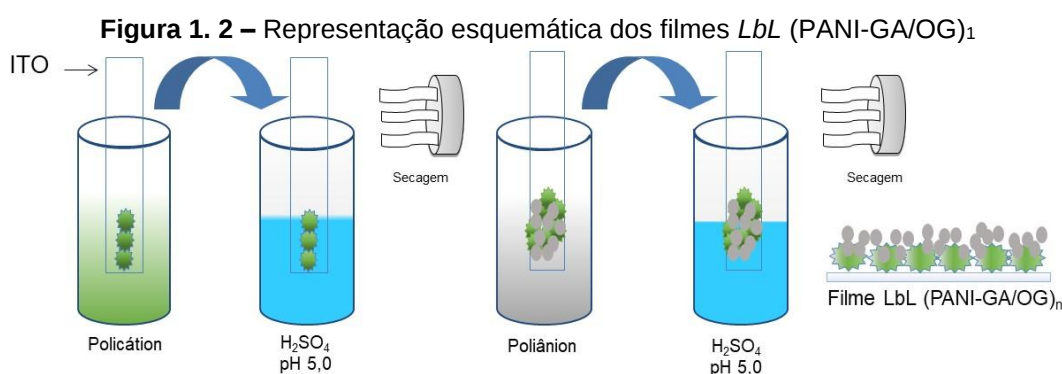
Para o estudo da concentração de GA no compósito PANI-GA, foram realizadas sínteses contendo 1 mL de anilina e massa de 0,25, 0,5 e 1 g de GA, nomeadas

respectivamente como síntese de PANI-GA (0,25:1), (0,5:1) e (1:1), referindo-se à proporção GA:anilina (m/V).

1.3.2 Construção de filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n

Os substratos para construção dos filmes *LbL* (ITO, quartzo e silício) foram previamente tratados por imersão em solução contendo hidróxido de amônio (NH₄OH, P.A.), peróxido de hidrogênio (H₂O₂, P.A.) e água destilada, na proporção 1:1:5. O procedimento foi realizado sob aquecimento até ebulição, por alguns minutos. Em seguida, os substratos foram imersos em álcool isopropílico sob aquecimento e retirados para secagem a temperatura ambiente (25°C).

Para deposição dos filmes, o substrato ITO foi imerso primeiramente no polícatión PANI-GA (5 mg mL⁻¹), por 10 min. Em sequência, imerso em solução de lavagem (H₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 5,0) por 1 min, para retirar as moléculas que não foram adsorvidas. Seguido pela secagem com fluxo de ar, formando uma camada. Então, o substrato foi imerso no poliânion OG (0,5 mg mL⁻¹), por 10 min. Decorrido o tempo de imersão, o substrato foi também imerso em solução de lavagem (H₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹, pH 5,0) por 1 min. Novamente realizou-se a secagem com fluxo de ar, formando-se uma bicamada do filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n, onde n = número de bicamadas. Repetiu-se esse procedimento conforme o número de bicamadas desejadas. Ambos os polieletrólitos (PANI-GA e OG) foram solubilizados em H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹, pH 5,0). O filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n é representado de maneira esquemática na Figura 1. 2.



Fonte: A autora

Para os estudos por voltametria cíclica (VC) foram também construídos filmes contendo apenas os polieletrólitos para comparação. Dessa maneira, o substrato foi

imerso em um único polieletrólito (PANI-GA ou OG) por 10 min, em seguida imerso em solução de lavagem (H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) por 1 min e realizada a secagem com fluxo de ar. Esse processo foi repetido 3 vezes, com imersão do filme sempre no mesmo polieletrólito, formando assim filmes de PANI-GA e filmes de OG com 3 camadas.

1.3.3 Caracterização dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n

1.3.3.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis

Com objetivo de acompanhar o crescimento dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, foram realizadas análises de espectroscopia na região de UV-Vis (*Varian Cary 50 Bio*). Monitorou-se a absorbância na região de 200 a 800 nm para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n com $n = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ e 12 bicamadas, depositados sobre substrato de quartzo. Para análise dos polieletrólitos foram utilizadas soluções de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG (solubilizado em H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) e $0,65 \text{ mg mL}^{-1}$ de PANI-GA (solubilizada em H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0).

1.3.3.2 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Medidas de FTIR foram realizadas para filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₉ e filmes *drop-coated* de PANI-GA (5 mg mL^{-1} em H_2SO_4 , pH 5,0) e OG ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em H_2SO_4 , pH 5,0) depositados sobre substrato de silício. Os filmes *drop-coated* foram obtidos gotejando-se a solução da PANI-GA ou OG no substrato, seguido por secagem com fluxo de ar. Os resultados foram obtidos em espectrofotômetro PerkinElmer® Frontier FT-IR, equipado com acessório universal para atenuar a reflectância total da amostra (*Universal Attenuated Total Reflectance (ATR) Sampling Acessory*). As medidas foram realizadas na região entre 660 a 4400 cm^{-1} , com acúmulo de 128 varreduras.

1.3.3.3 Espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia Raman foram realizadas para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ e filmes *drop-coated* de PANI-GA (5 mg mL^{-1} em H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) e OG ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) depositados em substratos de vidro

com espelho de prata. Os filmes *drop-coated* foram obtidos gotejando-se a solução dos polieletrólitos sobre o substrato, seguido por secagem com fluxo de ar. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro Raman acoplado a um microscópio ótico da marca Bruker, modelo Senterra do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu/UEPG). As medidas foram realizadas na faixa de 280 a 1750 cm^{-1} em potência de 2 mW, com laser de 532 nm.

1.3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ foi analisado em espectrômetro Thermo *K-Alpha* (Thermo Scientific Inc.) com canhão de tamanho local de 300 μm , pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas/SP. A fonte de raios X utilizada foi ânodo de alumínio (linha $K\alpha$, energia de 1486 eV) com passagem de energia de 200 eV para varredura longa e 50 eV para varredura curta, com resolução de 1 e 0,01 eV, respectivamente. O intervalo de energia utilizado foi de 0 a 1300 eV. Os espectros foram ajustados por software AVANTAGE 5.89 e as energias de ligação foram referenciadas para a linha de C1s, O1s e N1s.

1.3.3.5 Espalhamento dinâmico da luz (DLS) e Potencial Zeta

Análises de DLS foram realizadas para verificar a estabilidade coloidal do compósito PANI-GA nas diferentes concentrações de GA. Para as medidas utilizou-se soluções de PANI-GA (0,25:1), (0,5:1) e (1:1) em concentrações de 5 mg mL^{-1} (solubilizada em H_2SO_4 , 0,1 mol L^{-1} , pH 5,0). Medidas de Potencial Zeta foram realizadas para os polieletrólitos PANI-GA e OG. O equipamento utilizado para essas medidas foi o Zetasizer Nano Series ZS90 da Malvern do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu/UEPG).

1.3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Foram obtidas imagens dos polieletrólitos OG e PANI-GA em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX II operando numa tensão de 120 kV. As amostras foram depositadas individualmente em telas de cobre e as concentrações utilizadas foram as mesmas da construção dos filmes *LbL*. A estrutura do OG é bem conhecida na literatura (JI et al., 2015; LIANG et al., 2015), no entanto, por tratar-se

de um método de obtenção específico, a partir de pilhas exauridas, foi obtida imagem MET para caracterização.

1.3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG)

Com o objetivo de observar a superfície dos eletrodos modificados foram obtidas imagens de MEV/FEG em equipamento MIRA-TESCAN operando a 10 kV combinado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e mapeamento de elementos. Equipamento pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu/UEPG). As análises foram realizadas para filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com *n* = 3, 6 e 15 bicamadas, construídos com a síntese de PANI-GA (1:1) em substrato ITO. Imagens para o filme *drop-coated* de OG foram obtidas em *stub* de alumínio.

1.3.4 Análises eletroquímicas

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se célula eletroquímica convencional (capacidade de 10 mL) contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência (ER) Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), contra-eletrodo (CE) de platina e o filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n como eletrodo de trabalho (WE). As análises foram realizadas em temperatura ambiente (~25°C) e com 5 mL de eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. O equipamento para as medidas eletroquímicas foi o potenciostato/galvanostato Autolab (PGstat 100) controlado por software GPES 4.7 e FRA. As análises eletroquímicas realizadas foram voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronoamperometria galvanostática.

1.3.4.1 Caracterização eletroquímica

As medidas de VC para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n construídos com compósitos (PANI-GA) com diferentes concentrações de GA foram obtidas no intervalo de potencial de -0,2 a 0,9V em velocidade de varredura (*v*) de 50mV s⁻¹. O estudo da velocidade de varredura foi realizado na faixa de 10 a 100mV s⁻¹ para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅, construído com o compósito PANI-GA (1:1), no intervalo de potencial de -0,2 a 0,38V. As curvas galvanostáticas de carga/descarga (CGCD) foram obtidas por cronoamperometria galvanostática aplicando a densidade de corrente (*j*) de 0,1mA cm⁻² para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n construídos com

compósitos (PANI-GA) com diferentes concentrações de GA. O estudo da densidade de corrente para CGCD foi realizado com j de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mA cm⁻² para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ construído com o compósito PANI-GA (1:1). As medidas de EIE foram obtidas na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz em potencial de circuito aberto (OCP) com amplitude de onda senoidal de 10 mV, após análises de VC e CGCD.

A capacitância específica (C_s) dos eletrodos modificados foi calculada a partir da CGCD obtida por cronoamperometria. Os cálculos de C_s foram realizados conforme Equação (1.1), normalizando pela área geométrica dos eletrodos modificados: (LIU et al., 2013)

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{A \cdot \Delta V} \quad (1.1)$$

Onde, C_s é a capacitância específica (F cm⁻²), I é a corrente aplicada (A), Δt é tempo de descarga (s), ΔV é a faixa de potencial de descarga (V) e A é a área geométrica (cm²). A normalização da capacitância pela área geométrica, utilizada neste trabalho, foi realizada devido à dificuldade em determinar com precisão a massa de material depositado nos filmes *LbL*, o que resulta em certa complexidade para comparação do valor absoluto de C_s com a literatura, uma vez que o mais comumente encontrado é a normalização pela massa.

Para o cálculo de C_s , caso o sistema apresente queda ôhmica (queda de potencial sem utilização da carga), o tempo de descarga é considerado a partir deste potencial, realizando os cálculos de acordo com o novo intervalo de potencial descontando a queda ôhmica. A estabilidade dos filmes foi analisada pela retenção da capacitância conforme o número de ciclos, ou seja, a capacidade específica do eletrodo foi analisada frente a vários ciclos de carga/descarga. (DESHMUKH et al., 2015; DUPONT; DONNE, 2016) Para estudo da estabilidade dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, $n = 15$ bicamadas, foram realizados 500 ciclos sucessivos de carga/descarga aplicando densidade de corrente (j) de 0,5 mA cm⁻². A capacidade de retenção foi calculada a partir da razão entre C_s após os ciclos consecutivos e C_s inicial. Este valor determina a capacidade de manter o valor de C_s inicial após sua utilização. O filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅, construído com PANI-GA (1:1) foi submetido

a 1000 ciclos sucessivos de carga/descarga aplicando densidade de corrente (j) de $0,5\text{mA cm}^{-2}$.

1.3.4.2 Estudo da queda ôhmica

Para estudo da queda ôhmica observada nos filmes LbL (PANI-GA/OG)_n foram realizadas análises de VC e CGCD nos intervalos de potencial dispostos na Tabela 1. Os valores foram selecionados na faixa de potencial em que se inicia a queda ôhmica com base nos resultados de VC e CGCD.

Tabela 1. 2 – Intervalos de potencial aplicados no estudo da queda ôhmica do filme LbL (PANI-GA/OG)₃

Ensaio	Intervalo de Potencial (V)
1	-0,2 a 0,9
2	-0,2 a 0,88
3	-0,2 a 0,86
4	-0,2 a 0,84
5	-0,2 a 0,82
6	-0,2 a 0,80
7	-0,2 a 0,78
8	-0,2 a 0,76
9	-0,2 a 0,74
10	-0,2 a 0,72
11	-0,2 a 0,70
12	-0,2 a 0,65
13	-0,2 a 0,60
14	-0,2 a 0,55
15	-0,2 a 0,50
16	-0,2 a 0,45
17	-0,2 a 0,40

Fonte: A autora

Para as análises utilizou-se o mesmo filme LbL (PANI-GA/OG)_n, com 3 bicamadas, sendo realizados cinco ciclos de VC ($v = 50\text{ mV s}^{-1}$) seguidos por CGCD ($j = 0,1\text{mA cm}^{-2}$), conforme a sequência de ensaios estabelecida na Tabela 1. 2. As análises foram realizadas em eletrólito suporte H_2SO_4 em pH 1,0; 3,0 e 5,0.

A capacitância específica (C_s) foi calculada conforme Equação 1.1. Para estudos de retenção da C_s foram realizados 500 ciclos sucessivos de carga/descarga, $j = 0,1\text{ mA cm}^{-2}$, para os filmes LbL (PANI-GA/OG)₃ nos intervalos de -0,2 a 0,9 V (ensaio 1), -0,2 a 0,70 V (ensaio 11) e -0,2 a 0,6 V (ensaio 13). Análises de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com amplitude de onda senoidal de 10 mV, em $E = 0,5, 0,6, 0,65$ e $0,70\text{ V}$. O equipamento para os estudos da queda ôhmica do filme LbL foi o potenciostato/galvanostato Autolab (PGstat 30) controlado por software NOVA 2.0, também utilizado no tratamento dos dados de EIE.

1.3.5 Sensor potenciométrico para monitoramento de pH

O filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com $n = 3$ bicamadas, foi aplicado no desenvolvimento de um sensor potenciométrico para monitoramento de pH. As medidas foram realizadas em célula eletroquímica com dois eletrodos, sendo o eletrodo de referência (ER) Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e o eletrodo de trabalho (WE) o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃, ambos conectados em multímetro digital DT-830 para medidas de potencial (E). O pH da solução tampão foi monitorado com pHmetro comercial Metrohm 913, com eletrodo combinado para medidas de pH.

As medidas foram realizadas em solução tampão Britton-Robinson (BR), preparada com ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico, todos os reagentes na concentração de 0,1 mol L⁻¹. O eletrodo modificado foi imerso em solução tampão BR, pH = 2, e adicionadas alíquotas de 1 mL de NaOH 1,0 mol L⁻¹, sob agitação magnética. Entre as adições foi mantido repouso de 60 segundos. A faixa de pH utilizada foi de 2 a 12 registrando-se os tempos de resposta e valores de potencial. As medidas foram realizadas em triplicata para a obtenção da curva analítica.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados segundo os critérios definidos pela ANVISA (ANVISA, 2003), com base em parâmetros das curvas de calibração, conforme as equações a seguir:

$$LD = \frac{3 \times DP_a}{IC} \quad (1.2)$$

$$LQ = \frac{10 \times DP_a}{IC} \quad (1.3)$$

Onde, DP_a é o desvio padrão do coeficiente linear das curvas de calibração ($n=3$) e IC é a inclinação da curva de calibração (coeficiente angular).

A precisão intermediária (inter-corridas), relacionada a concordância entre os resultados obtidos no mesmo laboratório em dias diferentes, com analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes, foi avaliada por meio de cinco medidas para o valor de pH = 7,0, em diferentes dias. O resultado foi expresso através do percentual do desvio

padrão relativo (%DPR) ou coeficiente de variação (CV%), conforme a Equação 1.4:(ANVISA, 2003)

$$\%DPR = \frac{DP}{\bar{x}} \quad (1.4)$$

Onde, DP é a estimativa do desvio padrão e $\bar{x}$ é a média simples dos valores medidos.

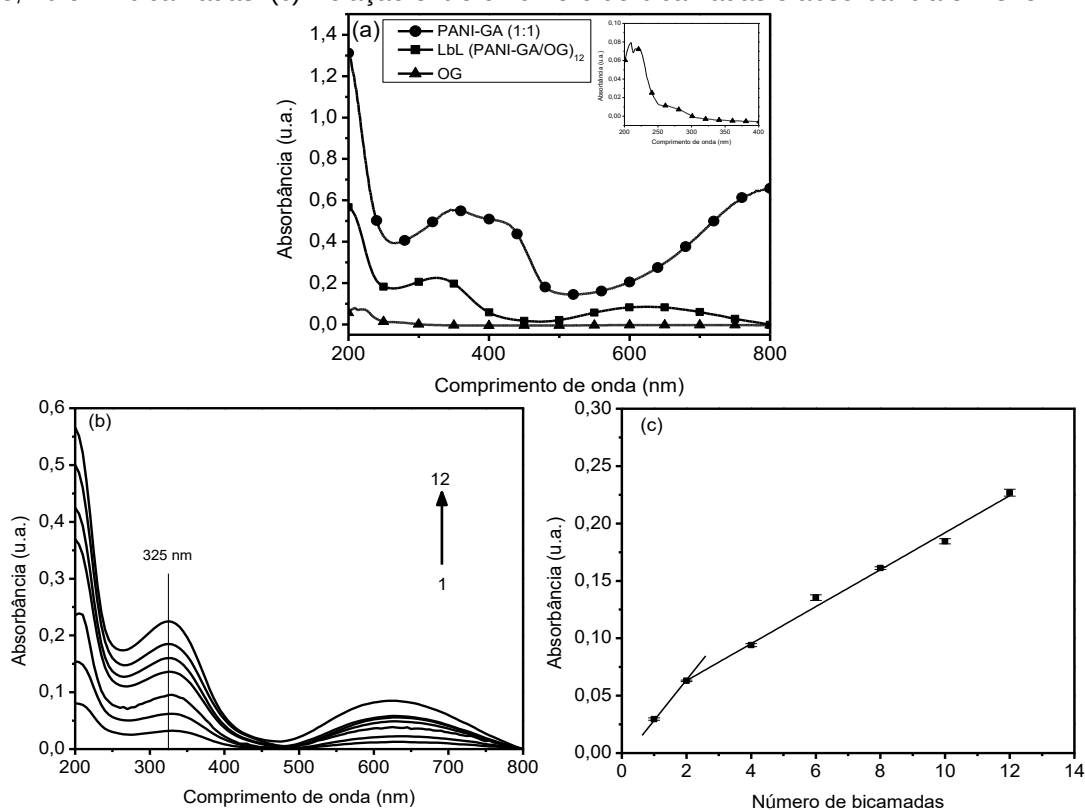
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Estudo do crescimento dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n

As cargas superficiais das suspensões de OG e PANI-GA foram analisadas por meio da técnica de Potencial Zeta. O compósito de PANI-GA apresentou carga positiva de $+14,5 \pm 1,5$ mV e o OG carga negativa de $-16,5 \pm 1,5$ mV. Esses resultados indicam característica de cargas opostas para os polieletrólitos, aspecto fundamental para o crescimento de filmes utilizando a técnica *Layer-by-Layer*. (CHEN et al., 2013; WANG et al., 2013) A carga superficial positiva em compósitos de PANI, já descrita na literatura, deve-se a protonação dos sítios NH. (WANG et al., 2013) O OG obtido pelo método de esfoliação do carbono grafite apresenta grupos funcionais hidroxila e epóxi e uma rede hexagonal de átomos de carbono com grupos carboxila nas bordas. (ESTEVAM et al., 2015) As cargas apresentadas pelas suspensões de PANI-GA e OG possibilitaram a construção de filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, onde n é o número de bicamadas, utilizando o compósito de PANI-GA como polycation e o OG como poliânion.

A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para caracterização dos polieletrólitos e monitoramento do crescimento do filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n. A Figura 1. 3(a) apresenta os espectros das soluções dos polieletrólitos (PANI-GA e OG) e do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂. Observa-se no espectro de UV-Vis do OG uma banda de absorção em 215 nm referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C e em 270 nm atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=O presentes no OG (gráfico inserido na Figura 1. 3a). (MUTHOOSAMY et al., 2015) No espectro de UV-Vis da PANI-GA (1:1), a banda próxima a 200 nm é atribuída à presença de grupos proteicos da GA e as bandas de absorção em 345 nm e 420 nm estão relacionadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do segmento benzenóide e transições polarônicas, respectivamente. A banda observada em 800 nm é atribuída às transições polarônicas da PANI. Essa banda indica alta condutividade do polímero, uma vez que, os chamados polarons e bipolarons, que se formam em níveis de energia entre as bandas de condução e de valência, estão livres para se movimentar ao longo da cadeia polimérica, o que resulta na condutividade eletrônica dos polímeros condutores. (HUANG et al., 2017; QUINTANILHA et al., 2014)

Figura 1. 3 – Espectros de absorção molecular na região UV-VIS para (a) solução dos polieletrólitos OG (inserido) e PANI-GA e filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ e (b) filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com n = 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 bicamadas. (c) Relação entre o número de bicamadas e absorbância em 325 nm.



Fonte: A autora

No espectro obtido para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ observa-se a banda próximo a 200 nm que pode ser atribuída à sobreposição da banda observada para transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do OG e da absorção de grupos proteicos da GA. Com a formação do filme *LbL* observa-se uma única banda em 330 nm atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do segmento benzenóide e transições polarônicas. Nota-se que, para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂, a banda referente as transições polarônicas da PANI, que indica a presença de PANI altamente condutora, apresentou deslocamento de 800 nm para 630 nm com a formação do filme, sugerindo que a interação entre os polieletrólitos afeta a estrutura eletrônica da cadeia de PANI. (LUO et al., 2013; QUINTANILHA et al., 2014; SARKER; HONG, 2012) As bandas de absorbância apresentadas no espectro de UV-Vis do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ evidenciam a presença do composto de PANI-GA no filme, no entanto, devido a superposição de bandas não é possível confirmar a presença de OG através dessa análise. (QUINTANILHA et al., 2014; SARKER; HONG, 2012)

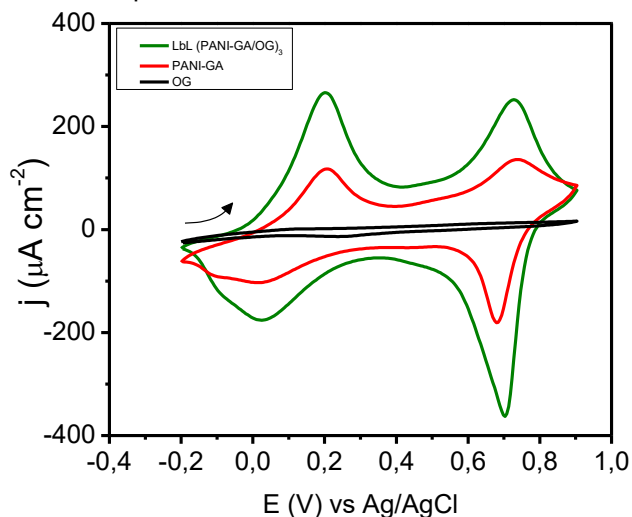
Para avaliar o crescimento do filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n com a deposição das bicamadas foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes de 1

a 12 bicamadas, monitorando a banda em $\lambda = 325$ nm, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do segmento benzenóide e transições polarônicas da PANI. O polieletrólito PANI-GA utilizado foi obtido da síntese em proporções (1:1) PANI:GA. As Figura 1. 3(b) e (c) apresentam os espectros de UV-Vis para os filmes *LbL* e a relação entre a absorbância em 325 nm em função do número de bicamadas, respectivamente. Observou-se um aumento linear da absorbância conforme o número de bicamadas a partir da segunda bicamada, com coeficiente de regressão (R^2) de 0,9965. Esse comportamento indica deposição uniforme do filme, ou seja, a mesma quantidade de material é depositada a cada bicamada. A primeira bicamada apresentou um comportamento diferenciado de crescimento em relação as demais bicamadas, o que pode ser atribuído ao efeito do substrato, uma vez que para deposição desta bicamada a interação dos polieletrólitos ocorre exclusivamente com o substrato e para as demais bicamadas predominam as interações entre os polieletrólitos. (RAPOSO, M.; OLIVEIRA JR, 1998) Resultado similar foi relatado na literatura para filmes *LbL* compostos por PANI-GA e PSS (poliestireno sulfonato) que apresentaram acentuado crescimento na absorbância para a deposição da primeira bicamada, com posterior crescimento linear. (MARCHESI et al., 2015)

Nos resultados obtidos por espectroscopia de UV-Vis para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, as bandas referentes ao OG são completamente sobrepostas pelas bandas apresentadas pelo compósito PANI-GA. Assim, medidas de VC foram realizadas para verificar a influência da presença de OG no filme *LbL* no comportamento eletroquímicos dos mesmos e evidenciar a incorporação deste no filme. Para este estudo foram construídos: filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n com $n = 3$ bicamadas, filme com deposição de 3 camadas de PANI-GA e filme com deposição de 3 camadas de OG (Figura 1. 4). Observa-se que o OG não apresenta processo de oxidação característico na VC. O filme composto apenas por PANI-GA e o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ apresentam os mesmos picos de oxidação, referentes as transições reversíveis entre as formas de oxidação da PANI. Conforme amplamente descrito na literatura (QUINTANILHA et al., 2014), o processo em $E_{pa} = 0,20$ V refere-se ao par redox leucoesmeraldina/sal esmeraldina, resultando na forma mais condutora da PANI e o processo em $E_{pa} = 0,70$ V corresponde a oxidação de sal esmeraldina para pernigranilina. No entanto, os processos de oxidação no filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ apresentaram maiores valores de corrente em relação a PANI-GA. Os valores de corrente em $E_{pa} = 0,20$ V foram de 118 e 266 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os filmes de PANI-GA e *LbL* (PANI-GA/OG)₃, respectivamente. Esses resultados confirmam que a

combinação de OG e PANI-GA para construção dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n é vantajosa, sendo evidente o incremento na resposta de corrente devido ao aumento da condutividade. Sendo assim, tais resultados evidenciam a presença de OG nos filmes *LbL*.

Figura 1. 4 – VC dos filmes: *LbL* (PANI-GA/OG)₃, PANI-GA e OG com 3 camadas. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 50$ mV/s. Eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora

1.4.2 Estudo da concentração de GA para construção dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n

A utilização do compósito PANI-GA deve-se a maior solubilidade deste em relação a PANI, o que possibilita sua aplicação na construção de filmes finos pela técnica *LbL*. No entanto, como a GA é um composto isolante, sua presença pode influenciar negativamente os resultados de corrente dos eletrodos modificados. Dessa maneira, foi realizado um estudo da quantidade de GA na síntese do compósito PANI-GA e sua influência na resposta eletroquímica desses filmes. O principal objetivo desse estudo é observar a relação entre a quantidade de GA e a sua influência nos perfis voltamétricos dos filmes *LbL*, *Cs* e queda ôhmica, uma vez que objetiva-se sua aplicação como eletrodo em dispositivos eletroquímicos. Para isso, foram sintetizados compósitos de PANI-GA com diferentes proporções GA:anilina (m/V), sendo estas (1:1), (0,5:1) e (0,25:1).

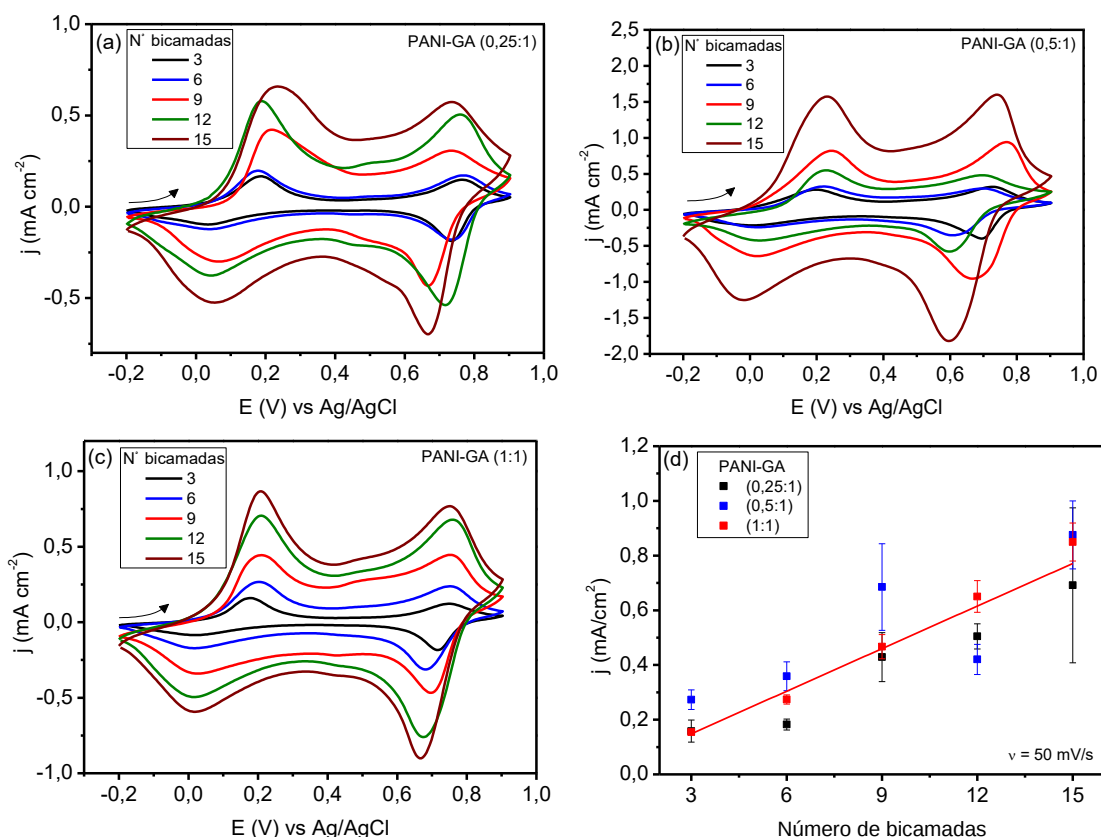
Para todas as concentrações de GA utilizadas, os voltamogramas apresentaram picos de oxidação característicos para PANI, com dois processos redox ($E_{pa} = 0,20$ e $0,70$ V) referentes às transições reversíveis entre as formas de oxidação da PANI.

(QUINTANILHA et al., 2014) Foi observado aumento da corrente com o aumento número de bicamadas para todas as sínteses, o que evidencia maior deposição de material no filme, similar ao observado na literatura para filmes *LbL* entre PANI-GA e PSS. (MARCHESI et al., 2015)

A Figura 1. 5 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com n = 3, 6, 9, 12 e 15 bicamadas, construídos a partir das sínteses de PANI-GA em diferentes concentrações de GA. A utilização de filmes com mais de 15 bicamadas foi descartada devido ao tempo de deposição das bicamadas que impossibilitava de construção contínua desses filmes em um dia. Nota-se, para todas as proporções PANI-GA, a medida que o número de bicamadas aumenta há um incremento na densidade de corrente (*j*), indicando deposição de material sobre o eletrodo de ITO. No entanto, não há crescimento homogêneo do filme para as sínteses com proporção (0,25:1) e (0,5:1), uma vez que o incremento da densidade de corrente não apresenta um padrão linear a medida que aumenta-se o número de bicamadas (Figura 1. 5 a-b). Enquanto os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n obtidos com a PANI-GA (1:1) apresentam crescimento homogêneo do filme (Figura 1. 5c) com aumento linear ($R^2 = 0,970$) da densidade de corrente com o número de bicamadas. Para melhor avaliar os resultados, a Figura 1. 5d apresenta os valores médios de densidade de corrente (*j*) para o pico de oxidação em 0,20 V dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n construídos com as diferentes sínteses de PANI-GA. Observa-se que, apesar de maiores valores médios de *j* serem obtidos para os filmes *LbL* construídos com a PANI-GA (0,5:1), os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n realizados com a PANI-GA (1:1) possuem menores valores de desvio padrão, o que indica melhor reprodutibilidade dos mesmos. Além disso, para estes filmes *j* aumenta linearmente com o número de bicamadas, o que não foi observado para as demais sínteses de PANI-GA.

Esses resultados evidenciam que maiores quantidades de GA favorecem a deposição homogênea de material no filme *LbL*, comportamento que pode ser atribuído a solubilidade do compósito PANI-GA proporcionada pela estabilização da PANI. Com intuito de evidenciar esta característica foram realizadas análises de DLS da PANI-GA nas diferentes proporções GA:anilina (0,25:1), (0,5:1) e (1:1) e observou-se tamanho médio das partículas de 501,6 nm, 438,2 nm e 390,8 nm, respectivamente para as diferentes sínteses. Sendo assim, a síntese PANI-GA (1:1) resulta em compósito com menor tamanho de partículas em suspensão, proporcionando uma maior homogeneidade do filme obtido, sendo essa a concentração considerada de GA mais adequada no compósito de PANI-GA para obtenção dos filmes (PANI-GA/OG)_n.

Figura 1. 5 – Voltamogramas cíclicos dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com $n = 3, 6, 9, 12$ e 15 bicamadas para síntese de PANI-GA (a) (0,25:1), (b) (0,5:1), (c) (1:1); (d) Densidade de corrente ($E_{pa} = 0,20$ V) em função do número de bicamadas para sínteses PANI-GA com diferentes concentrações de GA. Parâmetros utilizados: ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $v = 50$ mV s⁻¹. Eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.



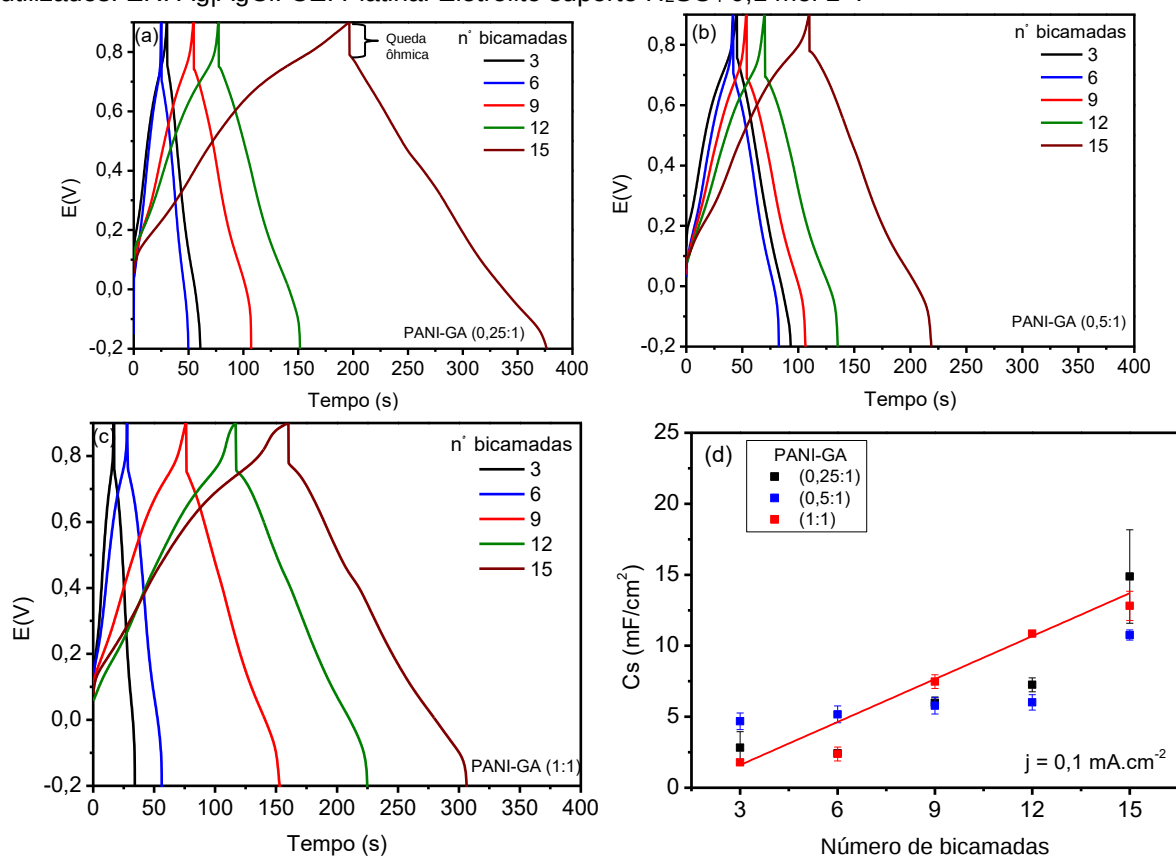
Fonte: A autora

De forma a avaliar o comportamento dos eletrodos modificados com filmes *LbL* dos compósitos de PANI-GA com diferentes concentrações de GA para aplicação como supercapacitores, curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) foram obtidas. As CGCD são obtidas por cronoamperometria aplicando corrente constante no sistema eletroquímico e realizando a leitura do tempo necessário de carga e descarga dentro da faixa de potencial, geralmente a mesma faixa utilizada na VC, que depende do material que compõe o eletrodo. (DESHMUKH et al., 2015)

A Figura 1. 6 apresenta as CGCD para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n em função do número de bicamadas aplicando-se densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻². Nota-se que todas as CGCD, independente da síntese utilizada, apresentam formato de triângulo não linear e assimétrico, indicando comportamento de pseudocapacitor. (DESHMUKH et al., 2015; DUPONT; DONNE, 2016) Nota-se na Figura 1. 6a, que a CGCD do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ construído a partir da PANI-GA (0,25:1) apresenta maior tempo de descarga quando comparada com as CGCD dos filmes das

demais sínteses, o que pode ser atribuído a menor quantidade de polímero não condutor (GA) na síntese. Entretanto, os filmes *LbL* construídos com as sínteses de PANI-GA (0,25:1) e (0,5:1), conforme observa-se nas Figura 1. 6(a-b), não apresentam linearidade entre o aumento no tempo de descarga e o número de bicamadas. Enquanto, os filmes *LbL* obtidos a partir da PANI-GA (1:1) apresentam uma maior linearidade do tempo de descarga em função do número de bicamadas nas CGCD (Figura 1. 6c).

Figura 1. 6 – CGCD dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com n = 3, 6, 9, 12 e 15 bicamadas para síntese de PANI-GA (a) (0,25:1), (b) (0,5:1) e (c) (1:1). (d) Capacitância específica ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) em função do número de bicamadas para sínteses PANI-GA com diferentes concentrações de GA. Parâmetros utilizados: ER: Ag|AgCl. CE: Platina. Eletrólito suporte H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora

Com base nas CGCD foram calculados os valores de capacitância específica (C_s) utilizando a Equação (1.1), apresentada anteriormente na metodologia (item 1.3.4.1). A Figura 1. 6d mostra a relação entre os valores médios de C_s para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ construídos com as diferentes sínteses de PANI-GA. Nota-se que os filmes de PANI-GA (1:1) apresentam aumento linear da C_s em função do número de bicamadas ($R^2 = 0,976$), enquanto os obtidos com as sínteses de PANI-GA (0,25:1) e (0,5:1) apresentaram menor linearidade, com $R^2 = 0,868$ e $0,708$,

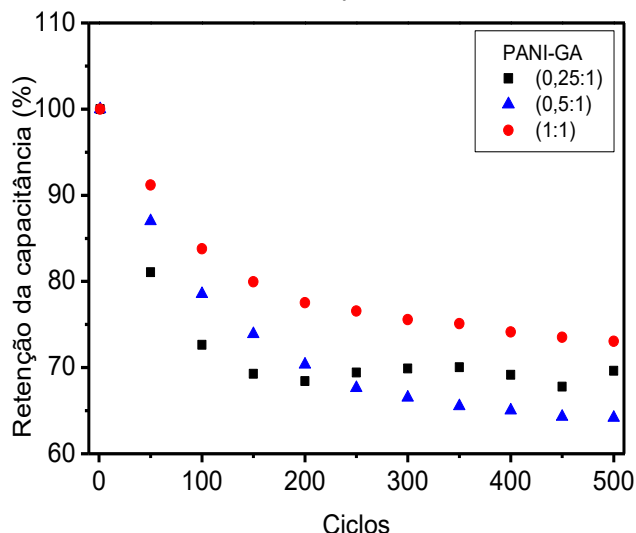
respectivamente. Além disso, os valores de C_s para os filmes de 15 bicamadas das sínteses de PANI-GA (0,25:1), (0,5:1) e (1:1) são $14,88 \pm 3,30$, $10,78 \pm 0,76$ e $12,81 \pm 1,03 \text{ mF cm}^{-2}$ ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), respectivamente, indicando que não há ganho significativo de C_s com a redução da quantidade de GA. Neste contexto, considerando que os filmes *LbL* construídos com a síntese de PANI-GA (1:1) apresentaram aumento linear de j com o número de bicamadas, o que não foi observado para as demais sínteses, conclui-se que a diferença de C_s para as sínteses com menor concentração de GA não é vantajosa mediante a ausência de reprodutibilidade na construção dos filmes.

Comportamentos similares são relatados na literatura. Yao *et al.* estudaram eletrodos de PANI/grafite, onde observou-se um aumento do tempo de descarga em função do tempo de deposição, obtendo C_s máxima de $77,8 \text{ mF cm}^{-2}$ em densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ para o eletrodo com tempo de deposição de 120 min. (YAO *et al.*, 2013) Luo e colaboradores (2015) observaram aumento da C_s conforme o número de bicamadas para filmes *LbL* RGO-PANI e microesferas de poliestireno, no entanto, atingiram valor máximo para C_s (381 F g^{-1} para $j = 4 \text{ A g}^{-1}$) com 6 bicamadas. (LUO *et al.*, 2015)

Os eletrodos modificados com filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ foram avaliados em relação a capacidade de retenção da C_s após 500 ciclos sucessivos de carga e descarga (Figura 1. 7), $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$. A análise foi realizada em maior densidade de corrente devido ao tempo demandado para 500 ciclos. A retenção de C_s do filme *LbL* construído com a síntese de PANI-GA (1:1) foi de 73,05%, enquanto dos filmes construídos com as sínteses de PANI-GA (0,25:1) e (0,5:1) foi de 69,64% e 64,18%, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior estabilidade observada para o compósito PANI-GA (1:1), ou seja, com maior quantidade de GA, o que resultou em filmes mais homogêneos e com maior retenção da capacitância. Para 1000 ciclos, o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ construído com a síntese de PANI-GA (1:1) apresentou retenção da capacitância de 72,8% ($j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$). Os valores de retenção obtidos são maiores que os resultados descritos na literatura para a modificação de eletrodos com filmes *LbL*. (LUO *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2016) LUO *et al.* (2015) relataram resultados similares para eletrodos modificados com filmes *LbL* de RGO-PANI com retenção de 63% após 1000 ciclos de CGCD ($j = 0,5 \text{ A g}^{-1}$). (LUO *et al.*, 2015) Wu *et al.* (2016) desenvolveram eletrodo modificado composto de óxido de níquel revestido com grafeno e polianilina (NiO-GNS/PANI)

para aplicação como supercapacitores com 86% de retenção da capacitância após 1000 ciclos de CGCD ($j = 1,0 \text{ A g}^{-1}$). (WU et al., 2016)

Figura 1. 7 – Retenção da capacitância em função do número de ciclos de carga e descarga para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅, construídos com as sínteses de PANI-GA (0,25:1), (0,5:1) e (1:1). $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$. ER: Ag|AgCl 3 mol L⁻¹. CE: Platina. Eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora

Com base nas análises eletroquímicas realizadas dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅, selecionou-se a síntese de PANI-GA (1:1) para continuidade dos estudos uma vez que a variação de GA para menores valores reduziu a capacidade de construção de filmes homogêneos, além de não fornecer aumento nos valores de corrente ou C_s dos eletrodos modificados.

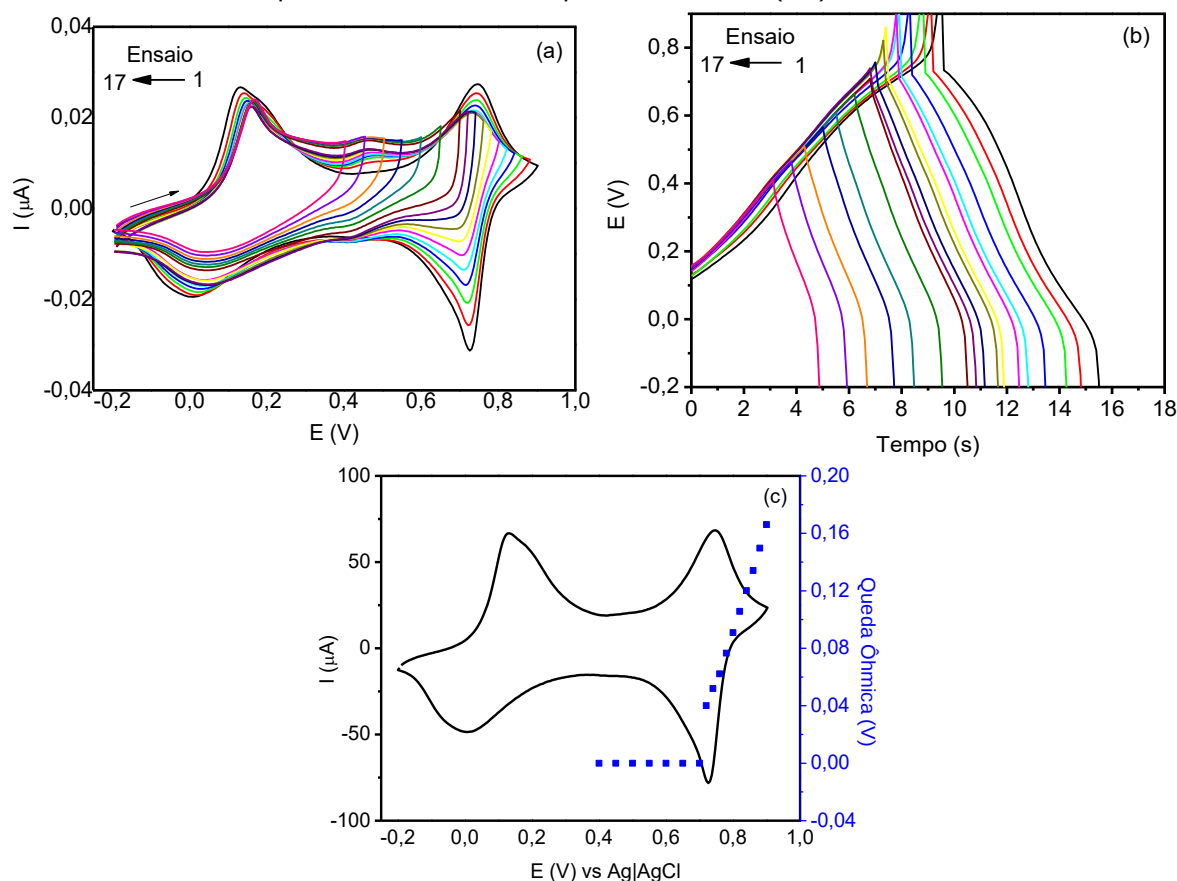
1.4.2.1 Estudo da queda ôhmica

Os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, construídos com as diferentes sínteses de PANI-GA, apresentaram queda ôhmica nas CGCD, evidenciada pela queda brusca do potencial no início da curva de descarga, conforme podemos observar nas Figura 1. 8(a-c). Os valores de queda ôhmica para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ construídos com as sínteses de PANI-GA (0,25:1), (0,5:1) e (1:1) foram bastante similares, sendo estes 0,11 V, 0,12 V e 0,12 V ($j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), respectivamente. Sabendo-se que a GA é um material isolante, esperava-se uma relação entre a queda ôhmica e o aumento da quantidade de GA, comportamento que não foi observado nos resultados.

Estudos complementares foram realizados para verificar a influência da queda ôhmica nos valores de C_s . Para tanto, foram obtidos resultados de VC e CGCD para diferentes intervalos de potenciais, conforme Tabela 1. 2, utilizando o mesmo filme

LbL (PANI-GA/OG)₃, síntese PANI-GA (1:1). A capacitância específica (C_s) foi calculada pela Equação 2.1 a partir das CGCD. As análises foram realizadas na ordem previamente estabelecida pela Tabela 1. 2, sendo apresentado os resultados de VC na Figura 1. 8a e as CGCD na Figura 1. 8b. Observa-se que a queda ôhmica das CGCD diminui conforme o intervalo de potencial utilizado é reduzido.

Figura 1. 8 – Resultados de (a) VC, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, e (b) CGCD, $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ e (c) VC (ensaio 1) e representação da queda ôhmica. ER: Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). CE: Platina. Eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ pH 1,0. PANI-GA (1:1).



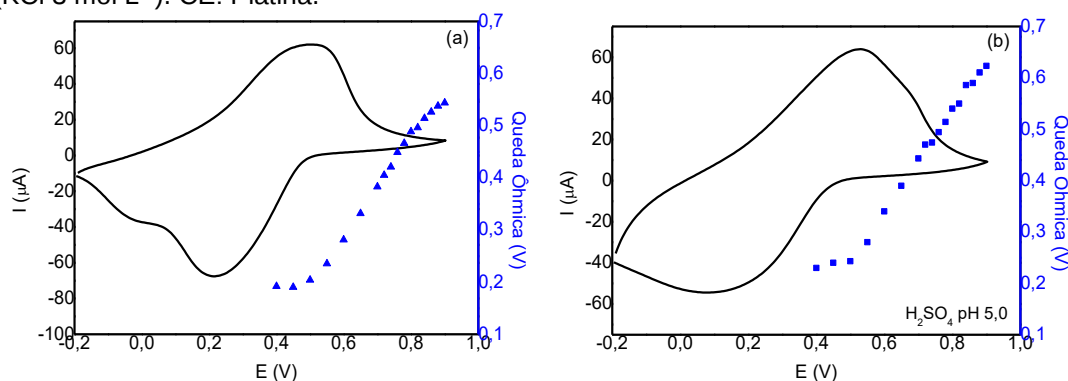
Fonte: A autora

Os valores de queda ôhmica foram relacionados com o E máximo de cada intervalo e apresentados na Figura 1. 8c, juntamente com o VC do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃, no intervalo de potencial -0,2 a 0,9 V. Observa-se que esta é nula nas CGCD com E máximo até de 0,70 V, sendo crescente o valor da queda ôhmica para os intervalos com E máximo de 0,72 V até 0,9 V. Esse comportamento pode ser associado a maior formação de PANI no estado de oxidação pernigranilina ($E = 0,7\text{V}$).

Estudos complementares foram realizados utilizando o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ em eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com valores de pH = 3,0 e 5,0, com objetivo de avaliar a influência do pH nos resultados de queda ôhmica, uma vez que

esses valores estão relacionados com a protonação da PANI. A Figura 1. 9 apresenta os resultados de VC e queda ôhmica para os diferentes eletrólitos suporte. As análises realizadas em pH 3,0 e pH 5,0 (Figura 1. 9) apresentaram pico em $E = 0,5$ V na VC, referente a transição da PANI para forma pernigranilina, e para ambos os pHs se observa a presença de queda ôhmica a partir deste potencial. Desta forma, de acordo com os resultados obtidos, podemos associar o aparecimento da queda ôhmica nos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n com a formação de pernigranilina.

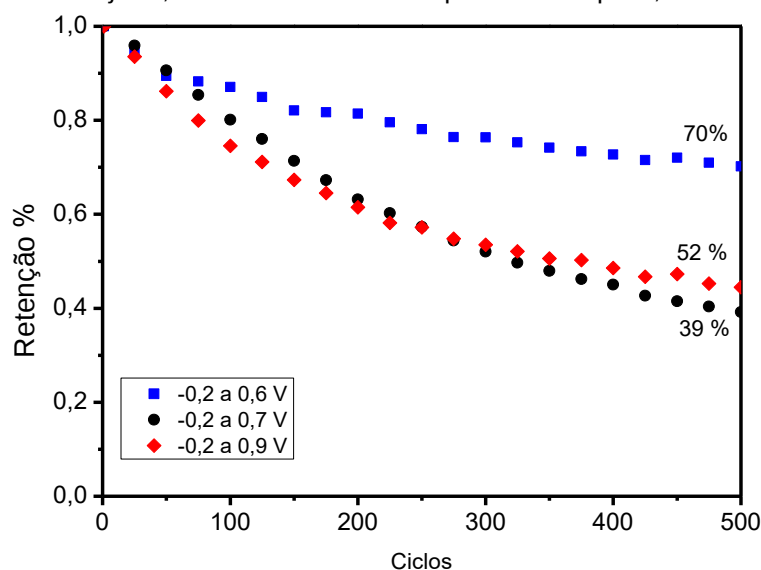
Figura 1. 9 – VC (ensaio 1) e representação da queda ôhmica para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ em eletrólito suporte H₂SO₄ pH (a) 3,0 e (b) 5,0. $v = 50$ mV s⁻¹. $j = 0,1$ mA cm⁻². PANI-GA (1:1). ER: Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). CE: Platina.



Fonte: A autora

O estudo da retenção da capacitância foi realizado para as faixas de potencial dos ensaios 1 (-0,2 a 0,9 V), 11 (-0,2 a 0,7 V) e 13 (-0,2 a 0,6 V). Os resultados obtidos para 500 ciclos sucessivos de carga e descarga estão dispostos na Figura 1. 10. Observa-se que no intervalo de potencial de -0,2 a 0,6 V, no qual o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ não apresenta queda ôhmica, há maior retenção da capacitância (70%). Por outro lado, para os intervalos de -0,2 a 0,9 V e de -0,2 a 0,7 V, há uma redução na retenção da capacitância, evidenciando que a presença de queda ôhmica influencia negativamente para a estabilidade do filme mediante o número de ciclos.

Figura 1. 10 – Retenção da capacitância em função do número de ciclos de carga e descarga para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ em diferentes intervalos de potencial (Ensaio 1, 11 e 13). ER: Ag|AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). CE: Platina. $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrólito suporte H₂SO₄ pH 1,0. PANI-GA (1:1).



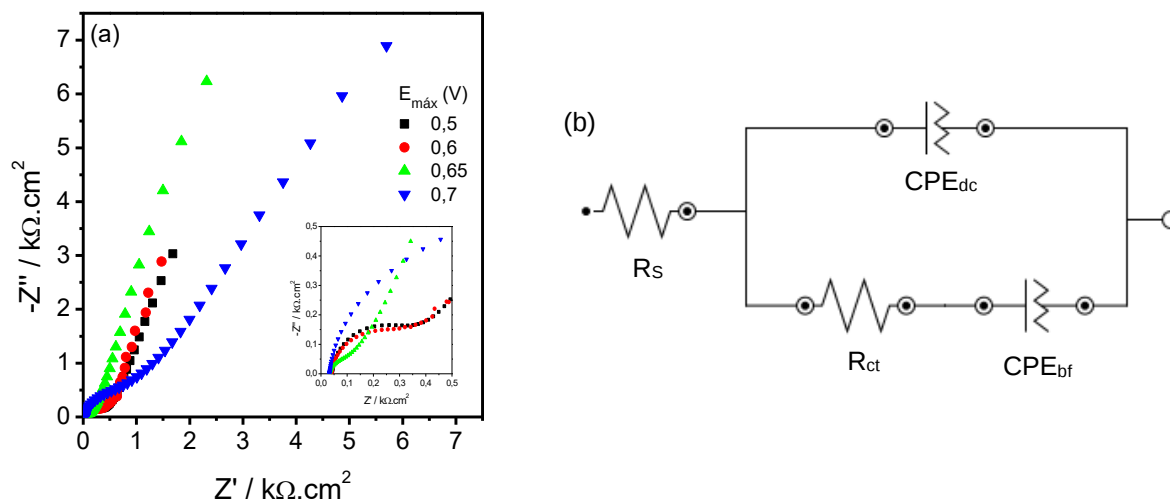
Fonte: A autora

Medidas de EIE em valores de potencial de 0,5; 0,6; 0,65 e 0,7 V foram realizadas para melhor caracterizar o comportamento eletroquímico do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃. Os diagramas de Nyquist para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₃ estão dispostos na Figura 1. 11a. Nota-se, para todos os valores de potencial, a presença de semicírculo na região de altas frequências (inserido na Figura 1. 11a), o qual refere-se a processos de resistência a transferência de carga e capacitância de dupla camada elétrica. (MARCHESI et al., 2015) Na região de baixas frequências, o comportamento capacitivo é indicado pela presença de linha reta que se aproxima do ângulo de 90°. (DESHMUKH et al., 2015; MARCHESI et al., 2015)

O modelo de circuito equivalente utilizado (Figura 1. 11b) é composto por: uma resistência em série (R_s), referente a contribuição do eletrólito suporte e contatos; uma resistência a transferência de carga (R_{ct}), que representa o processo faradaico na interface eletrodo/eletrólito; um elemento de fase constante (CPE_{dc}), referente a capacitância de dupla camada (Q_{dc}) formada na interface eletrodo/eletrólito; um elemento de fase constante (CPE_{bf}), representando a resposta de baixa frequência da impedância dos dados devido a resposta capacitiva resultante da intercalação de íons na matriz polimérica, que representa a pseudocapacitância (Q_{bf}). O elemento de fase constante (CPE) é composto por dois elementos: a capacitância em baixa frequência ou pseudocapacitância (Q_{bf}), na qual o acúmulo de carga dentro do filme polimérico para manter a neutralidade é considerado; e a idealidade do comportamento do capacitor (n). (HOSTERT et al., 2016a; MARCHESI; PEREIRA, 2014) O CPE é

representado matematicamente pela equação: $Z_{CPE} = 1/Q(i\omega)^n$, onde ω é a frequência angular, Q é a capacitância, i é um número imaginário ($i = \sqrt{-1}$) e n é o valor de idealidade.

Figura 1. 11 – (a) Diagramas de Nyquist para eletrodo modificado com o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ em eletrólito suporte H₂SO₄ pH 1,0. Inserido no gráfico a região de alta frequência e (b) modelo de circuito equivalente. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. Eletrólito suporte H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os valores para os elementos do circuito equivalente representado na Figura 1. 11.

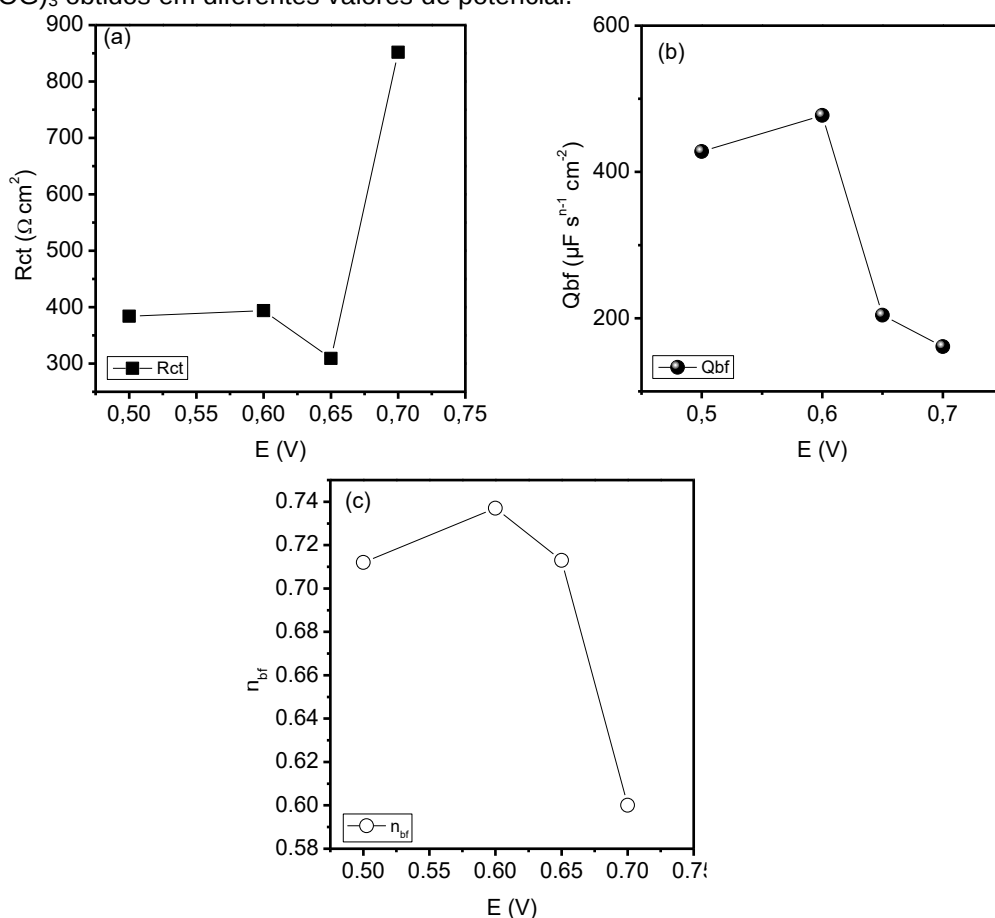
E (V)	R_s Ω	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	Q_{dc} $\mu F s^{n-1} \text{ cm}^{-2}$	n_{dc}	Q_{bf} $\mu F s^{n-1} \text{ cm}^{-2}$	n_{bf}
0,50	40,98	383,79	11,50	0,897	427,78	0,712
0,60	38,31	393,67	18,90	0,845	477,38	0,737
0,65	31,70	309,12	24,09	0,820	204,02	0,713
0,70	32,40	851,73	9,44	0,914	161,33	0,600

Fonte: A autora

Para uma melhor visualização e interpretação dos dados da Tabela 1.3 estes foram plotados e mostrados na Figura 1. 12. Observa-se a a variação desses parâmetros com a alteração do potencial aplicado e aumento na R_{ct} quando o potencial estudado passa de 0,65 V para 0,7 V, provavelmente devido a maior formação de PANI no estado menos condutor. Além disso, a capacitância de baixa frequência reduz com o aumento do potencial, sendo menor em $E = 0,7$ V, sendo acompanhada pelo menor valor de n_{bf} para esse potencial, indicando uma distribuição de cargas no filme heterogênea. (HOSTERT et al., 2016a) Esses resultados evidenciam, portanto, que as propriedades supercapacitivas são aprimoradas em menores potenciais, ou seja, potenciais em que há apenas a formação de sal

esmeraldina (forma mais condutora da PANI). A medida que aproximamos do potencial de formação da pernigranilina ($E = 0,7$ V), observa-se maior resistência a transferência de carga (R_{ct}) do sistema e redução na pseudocapacitância (Q_{bf}), indicando que há redução na quantidade de cargas intercaladas no filme. (HOSTERT et al., 2016a) Esse comportamento reflete-se na queda ôhmica apresentada pelo sistema, sendo que as CGCD realizadas em faixas de potenciais menores, apresentam menor valor de queda ôhmica.

Figura 1. 12 – (a) Resistência a transferência de carga (R_{ct}), (b) Capacitância em baixa frequência (Q_{bf}) e (c) valor de n para o CPE_{bf} do modelo de circuito equivalente para os dados de EIE do filme LbL (PANI-GA/OG)₃ obtidos em diferentes valores de potencial.

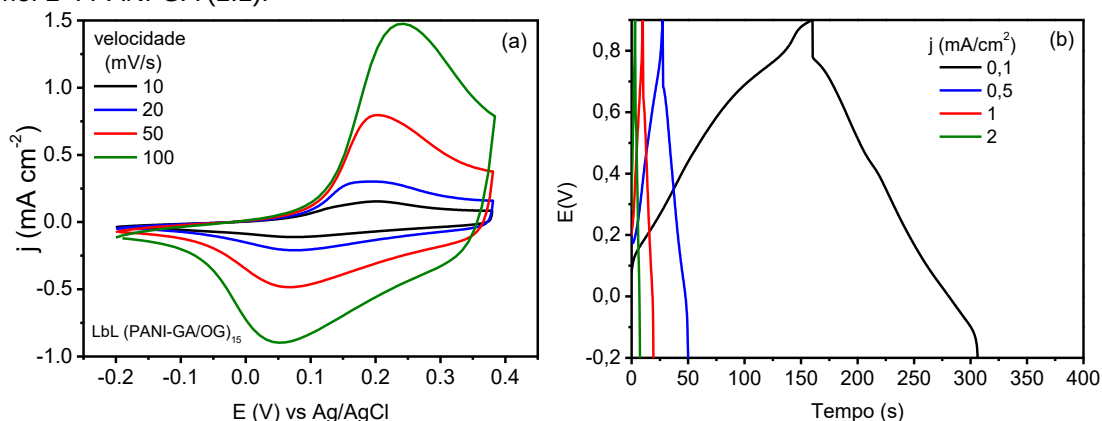


Fonte: A autora

1.4.3 Caracterização eletroquímica dos filmes LbL (PANI-GA/OG)₁₅

Os filmes LbL (PANI-GA/OG)₁₅ construídos com a síntese selecionada, PANI-GA (1:1), foram então submetidos a estudos em diferentes velocidades de varredura por VC ($v = 10, 20, 50$ e 100 mV s^{-1}) e densidade de corrente aplicada na cronoamperometria ($j = 0,1, 0,5, 1$ e 2 mA cm^{-2}), conforme resultados apresentados na Figura 1. 13.

Figura 1. 13 - (a) Voltamogramas cíclicos para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ com $v = 10, 20, 50$ e 100 mV s^{-1} e (b) CGCD para $j = 0,1, 0,2, 0,5$ e 1 mA cm^{-2} . ER: Ag|AgCl. CE: Platina. Eletrólito suporte H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. PANI-GA (1:1).



Fonte: A autora

Os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (Figura 1. 13a) foram realizados no intervalo de potencial de -0,20 a 0,38 V para acompanhar o pico referente ao par redox leucoesmeraldina/esmeraldina ($E_{pa} = 0,20 \text{ V}$). Observou-se um incremento linear da densidade de corrente ($R^2 = 0,997$) com o aumento da velocidade de varredura e deslocamento do pico de oxidação em função da velocidade, comportamento encontrado na literatura e atribuído a limitação da difusão dos íons para superfície do eletrodo. (DESHMUKH et al., 2015; DUBAL et al., 2013; SANTOS et al., 2020) Isto ocorre pelo fato da reação redox ocorrer em velocidades maiores que o processo de intercalação de íons, sendo assim, estes tendem a ocupar preferencialmente os sítios de maior energia, deslocando o pico de oxidação para potenciais mais positivos. (DESHMUKH et al., 2015; DUPONT; DONNE, 2016) Resultados similares foram obtidos por LUO et al/ para eletrodos construídos com RGO-PANI e microesferas de poliestireno os quais apresentaram um aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura ($v = 10$ a 500 mV s^{-1}). Neste trabalho, a densidade de corrente apresentou relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando processo limitado por difusão. (LUO et al., 2015)

As CGCD (Figura 1. 13b) do estudo da densidade de corrente aplicada por cronoamperometria foram realizadas para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅. Nota-se que maiores valores de j resultam em menores valores de C_s , de acordo com os valores apresentados na Tabela 1. 3.

Tabela 1. 3 - Valores de C_s para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ variando a densidade de corrente

j (mA cm ⁻²)	C_s (mF cm ⁻²)
0,1	14,87
0,5	12,48
1	10,65
2	9,51

Fonte: A autora

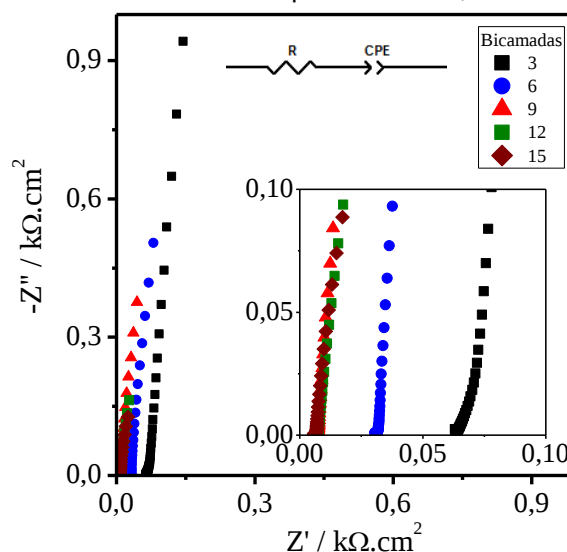
Isso ocorre porque o aumento da densidade de corrente aplicada acelera as reações de acúmulo de carga e a velocidade com que os íons chegam a superfície do eletrodo não é rápida o suficiente, conforme relatado normalmente para eletrodos encontrados na literatura. (DUBAL et al., 2013; SANTOS et al., 2020) Assim, a aplicação de maior densidade de corrente reduz a quantidade de íons intercalados e, consequentemente, reduz a C_s . (DESHMUKH et al., 2015; DUPONT; DONNE, 2016) Jiang *et al* (2014) observaram resultados semelhantes para eletrodos de pasta compostos por PANI e MoO₃, onde estudos de carga e descarga com diferentes densidades de corrente resultaram em redução da C_s , característica atribuída a limitação do transporte devido a difusão. Sendo assim, a alta densidade de corrente impede a intercalação de íons em todos os sítios disponíveis e apenas a superfície externa do eletrodo é utilizada para armazenamento de carga. (JIANG et al., 2014) Filmes *LbL* construídos com RGO-PANI e microesferas de poliestireno também apresentaram redução da C_s com o aumento da densidade de corrente, sugerindo aumento da resistência a difusão, mantendo-se 64% da C_s para $j = 20 \text{ A g}^{-1}$. (LUO et al., 2015)

Para melhor caracterizar o comportamento eletroquímico dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n foram realizadas medidas de EIE. A Figura 1. 14 apresenta os diagramas de Nyquist para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com $n = 3, 6, 9, 12$ e 15 bicamadas. Observa-se na região de baixas frequências comportamento capacitivo para todos os eletrodos modificados, indicado pela presença de linha reta com aproximadamente 90° no diagrama de Nyquist, a qual é referente ao acúmulo de carga. (DESHMUKH et al., 2015; MARCHESI et al., 2015) Observa-se redução do tamanho das retas em função do número de bicamadas, indicando maior número de íons intercalados na matriz polimérica com a deposição de material. Esses resultados evidenciam um aumento no comportamento pseudocapacitivo em função da quantidade de material depositado.

A ausência do semicírculo na região de altas frequências (inserido na Figura 1. 14), o qual refere-se a processos de resistência a transferência de carga e capacitância de dupla camada elétrica, pode estar relacionada a espessura nanométrica dos filmes. O processo faradaico ocorre em frequências mais altas para filmes finos, o que evidencia que esse processo ocorre mais facilmente. (MARCHESI et al., 2015) Como o semicírculo não é observável para os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, o processo faradaico não é limitante neste caso, sendo o processo de intercalação de cargas, referente a capacitância de baixa frequência, o único processo limitante.

Observou-se também a redução da resistência em série do sistema em função do número de bicamadas, devido ao deslocamento do intercepto da abscissa para valores mais baixos. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da condutividade com a deposição do material, devido a presença de maior quantidade de OG.

Figura 1. 14 – Diagramas de Nyquist para eletrodo modificado com filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com $n = 3, 6, 9, 12$ e 15 bicamadas. Inserido no gráfico a região de alta frequência e o modelo de circuito equivalente. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. Eletrólito suporte H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e PANI-GA (1:1).



Fonte: A autora.

Para avaliar melhor os resultados de EIE, foi utilizado um modelo de circuito equivalente (inserido na Figura 1. 14) para quantificar a pseudocapacitância dos eletrodos modificados. O circuito equivalente utilizado é constituído por um resistor (R), representando a resistência em série do sistema, e um elemento de fase constante (CPE). Os resultados de resistência em série do sistema (R_s), obtidos diretamente da interceptação da reta no eixo real em alta frequência, e os valores de pseudocapacitância calculados estão dispostos na Tabela 1. 4.

Tabela 1. 4 – Resistência em série (R_s) e valores de pseudocapacitância obtidos a partir dos dados de EIE dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n

Nº de bicamadas	$R_s/\Omega.cm^2$	$Q_{bf}/mF.s^{n-1}.cm^{-2}$	n
3	63,72	0,26	0,95
6	31,32	3,11	0,96
9	7,11	4,16	0,96
12	7,21	9,55	0,94
15	6,27	12,18	0,95

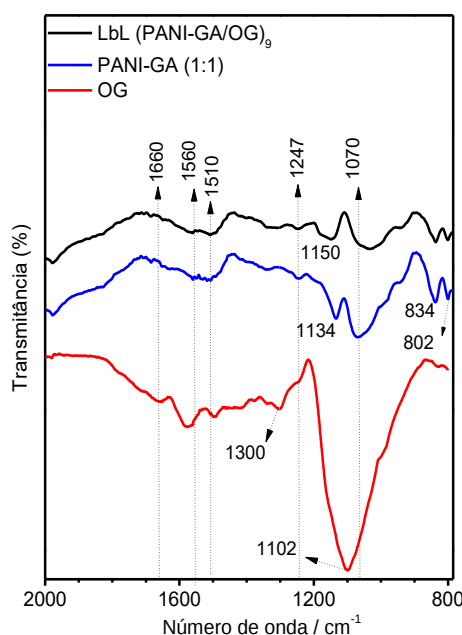
Fonte: A autora

Os valores de R_s diminuem conforme o aumento do número de bicamadas, comportamento que confirma o sinergismo entre a PANI-GA e OG, uma vez que melhora a condutividade do filme. O aumento dos valores de Q_{bf} com o número de bicamadas indica aumento do comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos modificados com filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n e a proximidade dos valores de n da unidade indica comportamento de capacitor quase ideal, onde a distribuição de carga no filme polimérico pode ser considerada homogênea. (HOSTERT et al., 2016b) Esse comportamento pode ser explicado pela utilização da técnica *LbL* para modificação dos eletrodos, resultando em filmes com deposição de material uniforme.

1.4.4 Caracterização espectroscópica dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n

A análise de FTIR pode fornecer informações sobre as interações entre os polieletrólitos em filmes *LbL*. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos filmes *drop-coated* de OG e PANI-GA e filme *LbL* (PANI-GA/OG)₉ depositados em substrato de silício são apresentados na Figura 1.15.

Figura 1. 15 – Espectros FTIR para os filmes *drop-coated* de PANI-GA, OG e LbL (PANI-GA/OG)₉.



Fonte: A autora

O espectro do filme *drop-coated* de OG apresenta a banda em 1102 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação carbono-oxigênio ($\nu_{\text{C-O}}$). A banda correspondente ao estiramento C–O do grupo epóxi é observada em 1300 cm^{-1} . As bandas em 1497 e 1576 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=C e flexão O–H, respectivamente. A banda relacionada ao estiramento C=O é observada em 1660 cm^{-1} . (DHIBAR et al., 2015; HE et al., 2015; KUMARI et al., 2016)

No espectro obtido do filme *drop-coated* de PANI-GA confirma-se a presença de PANI e GA no compósito. As bandas correspondentes à flexão C–H fora do plano apresentam número de onda de 802 e 834 cm^{-1} . A banda referente ao estiramento C–O característico da GA devido as cadeias de arabinogalactanas é observada em 1070 cm^{-1} . A banda observada em 1134 cm^{-1} é atribuída ao estiramento N=C=Q, característica de nitrogênio duplamente ligado ao anel quinoide (Q) de PANI no estado de oxidação esmeraldina. A banda em 1244 cm^{-1} é atribuída ao radical C-N⁺ da estrutura polarônica em condições ácidas. A ocorrência desta banda é uma forte evidência da presença de PANI condutora no compósito PANI-GA. As bandas em 1568 e 1510 cm^{-1} podem ser associadas à presença de anel quinóide e benzenóide, respectivamente. A banda observada em 1650 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O do ácido carboxílico. (DHIBAR et al., 2015; KUMARI et al., 2016; QUINTANILHA et al., 2014).

O espectro do filme *LbL* apresenta bandas em 802 e 837 cm^{-1} relativas ao estiramento C–H do compósito de PANI-GA. A banda referente ao estiramento C–O é deslocada no espectro do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₉ para 1040 cm^{-1} em relação aos filmes *drop-coated* de PANI-GA e OG (1070 e 1102 cm^{-1} , respectivamente). A banda do estiramento N=C=Q da PANI-GA (1134 cm^{-1}) é observada em 1150 cm^{-1} para o espectro do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₉. A banda relatada em 1244 cm^{-1} para o radical C–N⁺ no espectro de PANI-GA ocorre em 1247 cm^{-1} no espectro do filme *LbL*, indicando que a PANI mantém suas propriedades condutoras no filme. As bandas em 1560 e 1510 cm^{-1} são referentes aos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente, e a banda atribuída ao estiramento C=O do ácido carboxílico é observada em 1645 cm^{-1} . Os deslocamentos das bandas dos espectros de PANI-GA e OG para o espectro do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₉ são indicativos da interação desses compostos. (KUMARI et al., 2016; QUINTANILHA et al., 2014) As principais bandas observadas nos espectros estão detalhadas na Tabela 1. 5 juntamente com as atribuições de seus respectivos grupos funcionais.

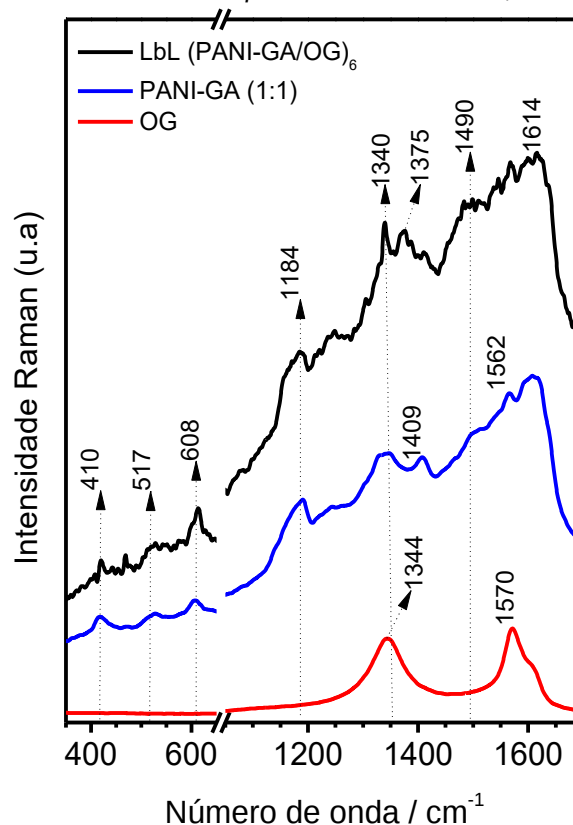
Tabela 1. 5 - Atribuições das principais bandas FTIR observadas nos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₉ e filmes *drop-coated* PANI-GA e OG.

Atribuição	Número de onda observado (cm^{-1})		
	PANI-GA	OG	<i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₉
C – H fora do plano	802 e 834	–	802 e 837
ν C – O	1070	1102	1040
ν N=Q=N (Q=quinoide)	1134	–	1150
ν C – N ⁺	1244	–	1247
ν C – O epóxi	–	1300	–
δ O – H	–	1497	–
ν C=C	–	1576	–
Anel benzenóide	1510	–	1510
Anel quinóide	1568	–	1560
ν C=O	1650	1660	1645

Fonte: A autora

A espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada para filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ e filmes *drop-coated* de OG e PANI-GA, depositados em substratos de prata. A Figura 1.16 apresenta os espectros Raman obtidos, o espectro para GA não é apresentado devido ao sinal de fluorescência que impede a determinação das bandas.

Figura 1. 16 – Espectros Raman dos filmes *drop-coated* de PANI-GA, OG e LbL (PANI-GA/OG)₆.



Fonte: A autora

O espectro Raman para o filme *drop-coated* de OG apresenta as bandas “D”, “G” e “2D” em 1344, 1570 e 2688 cm^{-1} , respectivamente. Esta última não é mostrada nos espectros dos filmes LbL (PANI-GA/OG)₆ devido a presença de fluorescência nesta região, devido a presença da goma arábica. A razão entre as bandas D/G e 2D/G obtidas para espectro do filme *drop-coated* de OG foram 1,34 e 0,42, respectivamente. Esses valores indicam um relativo grau de oxidação na superfície do OG, característica desejada para que este apresente a carga necessária para construção de filmes pela técnica LbL. (ESTEVAM et al., 2015; KUDIN et al., 2008; YANG et al., 2016)

O espalhamento Raman para filmes *drop-coated* de PANI-GA mostram bandas em 410 e 524 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, à torsão fora do plano e deformação da amina do C–N–C. (COCHET et al., 2000; QUINTANILHA et al., 2014; TRCHOVÁ et al., 2012) Essas bandas também são encontradas sem grandes alterações no espectro do filme LbL (PANI-GA/OG)₆, apesar de menor intensidade.

A ausência da banda relativa às ligações cruzadas entre as cadeias da PANI, em 577 cm^{-1} , indica que a presença de GA efetivamente evita essas ligações e, conseqüentemente, melhora a eletroatividade do material. (DA SILVA; TEMPERINI;

TORRESI, 2005; QUINTANILHA et al., 2014). A banda em 608 cm^{-1} para PANI-GA corresponde a torção do anel benzênico no plano, sendo observada com maior intensidade para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ em 611 cm^{-1} . (LINDFORS; KVARNSTRO; IVASKA, 2002) A banda referente a flexão N-H no plano, observada em 1409 cm^{-1} para o filme *drop-coated* de PANI-GA, aparece com maior intensidade no espectro do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ e deslocada para menor número de onda (1375 cm^{-1}). (QUINTANILHA et al., 2014; TRCHOVÁ et al., 2012) As deformações observadas para essas duas bandas sugerem que o confinamento da PANI entre as camadas de OG, proporcionada pela construção do filme *LbL*, pode favorecer os modos de vibração no plano, ao invés de modos fora do plano.

A banda correspondente a flexão C–H no plano dos anéis benzenóides foi observada em 1190 cm^{-1} para o filme *drop-coated* de PANI-GA e em 1184 cm^{-1} no espectro do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆. (ARSOV; PLIETH; KOSSMEHL, 1998; QUINTANILHA et al., 2014; TRCHOVÁ et al., 2012) A banda em 1562 cm^{-1} no espectro do compósito PANI-GA é atribuída ao estiramento C=C do anel quinóide, referente a protonação do polímero e formação do anel semiquinóide, indicando alto nível de dopagem. Para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ essa banda é observada em 1565 cm^{-1} . (DA SILVA et al., 2000; TRCHOVÁ et al., 2012) As bandas em 1614 cm^{-1} para o filme *drop-coated* de PANI-GA e 1615 cm^{-1} para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ referem-se ao estiramento C–C aromático. A presença do OG também afeta a estrutura eletrônica da PANI, sendo evidenciado pela presença de bandas com maior intensidade no filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ em 1490 e 1340 cm^{-1} , relativas ao estiramento C=N do anel quinóide e estiramento do radical C–N^{•+} da estrutura polarônica, respectivamente. (ARSOV; PLIETH; KOSSMEHL, 1998; QUINTANILHA et al., 2014; TRCHOVÁ et al., 2012) Dessa maneira, os espectros Raman confirmam que o filme apresenta a estrutura polarônica condutora da PANI, sendo os deslocamentos e mudanças da intensidade das bandas indicação da interação que ocorre entre os polieletrólitos na construção do filme *LbL*. As principais bandas e atribuições de seus respectivos grupos funcionais estão detalhadas na Tabela 1. 6.

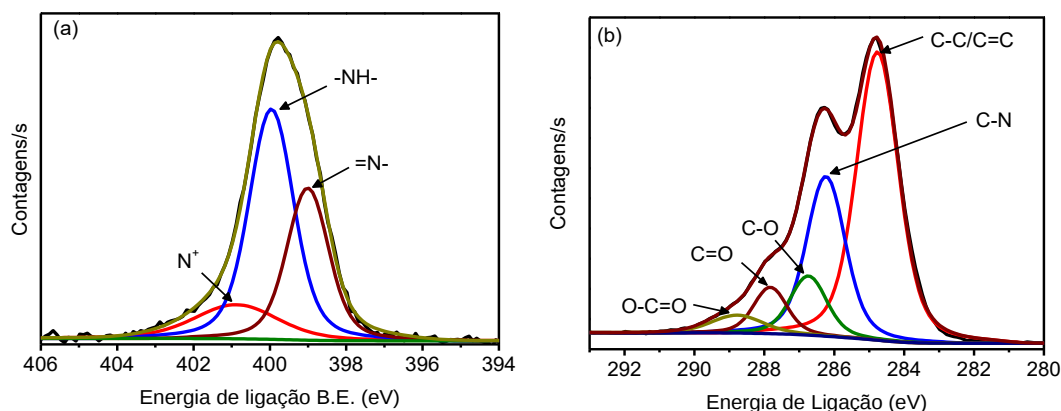
Tabela 1. 6 – Atribuições das principais bandas de espalhamento Raman observadas nos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₆ e filmes *drop-coated* PANI-GA e OG.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)		
	Filme <i>drop-coated</i> PANI-GA	Filme <i>drop-coated</i> OG	<i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₆
Banda “G”	–	1570	–
Banda “D”	–	1344	–
Banda “2D”	–	2688	–
Torsão fora do plano e δ da amina de C–N–C	410 e 524	–	410 e 517
Torção do anel benzênico	608	–	611
δ C–H do anel benzenóide	1190	–	1184
ν C–N ⁺ da estrutura polarônica	1340	–	1340
Flexão N–H no plano	1409	–	1375
δ C=N anel quinoide	1490	–	1490
ν C–C anel quinoide	1562	–	1565
ν C–C aromático	1614	–	1615

Fonte: A autora

Com intuito de evidenciar a presença do OG nos filmes foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para identificar a estrutura eletrônica e propriedades da superfície do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂. A Figura 1.17 apresenta os espectros exploratórios de XPS para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ depositado sobre o substrato ITO. O resultado de XPS para o pico N1s do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ pode ser deconvoluído em três componentes conforme disposto na Figura 1.17a. Os picos com energias de ligação de 399,01; 399,96 e 400,88 eV são atribuídos ao nitrogênio imina (=N–), nitrogênio amina (–NH–) e átomos de nitrogênio catiônico (N⁺), respectivamente. Esses valores estão levemente deslocados com relação ao encontrado na literatura para PANI, comportamento que pode estar relacionado a presença de GA em sua estrutura. (QIU et al., 2016; WANG et al., 2015) O maior percentual de nitrogênio imina (32,65%) e amina (52,76%) indica que a PANI se apresenta no estado oxidado base esmeraldina. (RODRIGUES et al., 2001) No espectro para C1s (1.17b) são identificados cinco picos atribuídos as seguintes ligações de carbono: C–C/C=C (284,76 eV), C–N (286,24 eV), C–O (286,74 eV), C=O (287,83 eV) e O–C=O (288,78 eV), que confirmam a combinação do OG com o compósito PANI-GA. (QIU et al., 2016; WANG et al., 2015; ZHANG et al., 2017)

Figura 1. 17 – Espectros XPS para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₂ com picos da energia de ligação para: (a) N1s e (b) C1s.

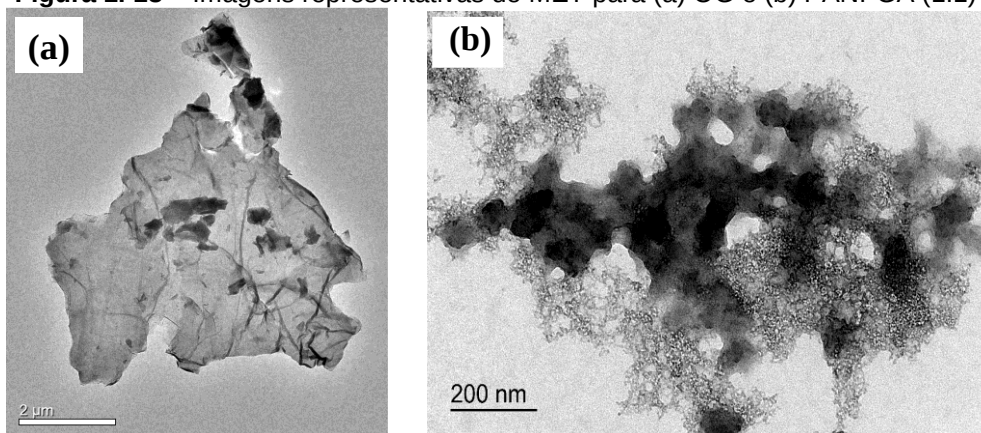


Fonte: A Autora

1.4.5 Caracterização morfológica da superfície dos filmes *LbL*

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para PANI-GA e OG, as quais estão dispostas na Figura 1. 18. Observa-se na Figura 1. 18a, obtida para o OG, folhas de grafeno bem conhecidas na literatura. (LIN et al., 2016; SANKAR; SELVAN, 2015; SAXENA et al., 2011)

Figura 1. 18 – Imagens representativas de MET para (a) OG e (b) PANI-GA (1:1)



Fonte: A autora

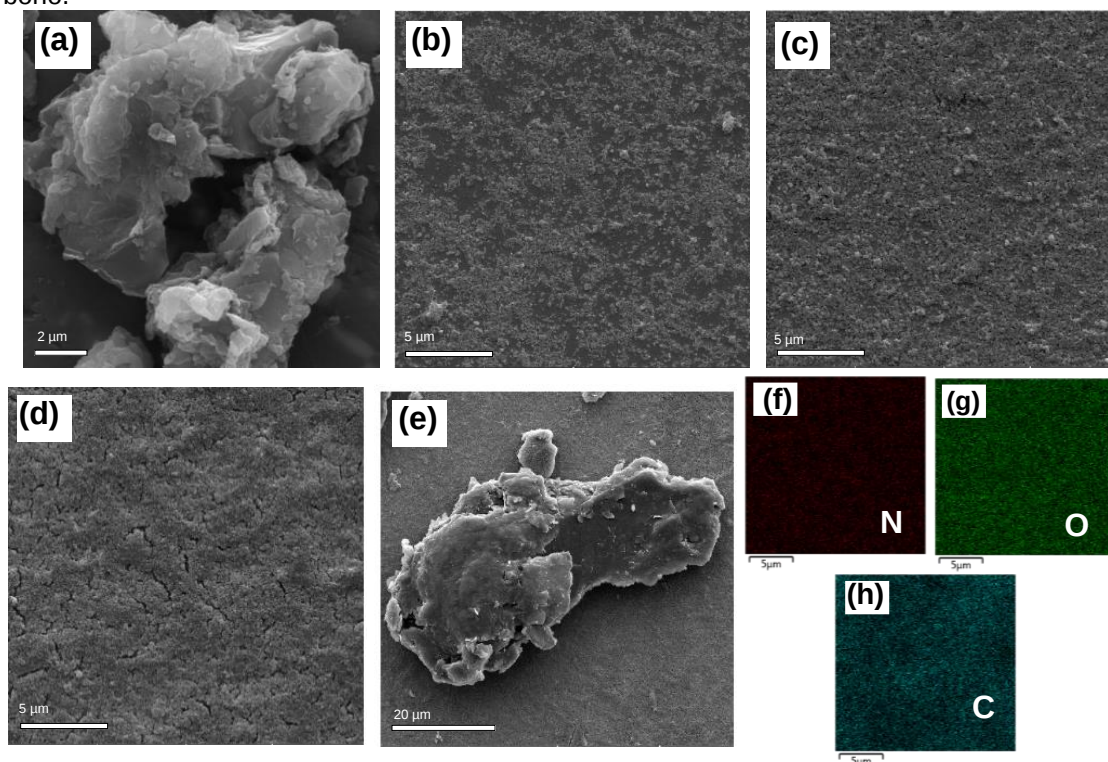
Na Figura 1. 18b observa-se a imagem da PANI-GA, as regiões escuras (maior densidade eletrônica) podem ser relacionadas a presença de ambos os polímeros (PANI e GA) sem distinção entre eles, ou seja, aglomerados destes. As regiões claras (menor densidade eletrônica) são referentes às estruturas aglomeradas formadas por unidades menores, provavelmente GA. (QUINTANILHA et al., 2014) Resultados semelhantes foram observados por Quintanilha *et al.* (2014), que obteve imagens para a síntese do compósito PANI-GA com proporção 1:1 de anilina e GA. Além disso,

Quintanilha *et al.* estudaram sínteses do compósito PANI-GA com diferentes proporções de GA e constataram que a proporção de GA utilizada afeta drasticamente a morfologia do material. (QUINTANILHA *et al.*, 2014)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) foram obtidas para caracterização morfológica dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n com diferentes bicamadas. A síntese do compósito utilizada foi PANI-GA (1:1). As Figuras 1.19 b-e apresentam as imagens obtidas por MEV/FEG, a partir das quais pode-se observar a nanoestrutura globular típica de polímeros condutores atribuída a presença de PANI. (HOSTERT *et al.*, 2016b; QUINTANILHA *et al.*, 2014)

O filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ apresenta recobrimento da superfície do substrato não uniforme (Figura 1.19b). Pode ser observado à medida que se aumenta o número de bicamadas, ocorre notável incremento na cobertura da superfície, corroborando com os resultados de espectroscopia de UV-Vis, VC e CGCD. Na Figura 1.19c, a imagem para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₆ exibe maior recobrimento da superfície do substrato. No filme *LbL* com 15 bicamadas (Figura 1.19d) observa-se que a superfície do substrato é totalmente recoberta, além de apresentar maior uniformidade na superfície do filme depositado. Nota-se também que a estrutura de grafeno, conforme a imagem do filme *drop-coated* de OG (Figura 1.19a), não é identificada nas imagens do filme com 15 bicamadas. No filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ observa-se na superfície a estrutura de grafeno aglomerado na ordem de 40 μm (Figura 1.19e). A dificuldade na visualização das estruturas do OG na superfície do filme pode ser explicada pelo alto grau de empacotamento dos mesmos quando construídos os filmes pela técnica *LbL*. (CHO *et al.*, 2016)

Figura 1. 19 – Imagens representativas de MEV/FEG para (a) filme *drop-coated* de OG e filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, com (b) 3 bicamadas, (c) 6 bicamadas, (d) 15 bicamadas (escala 5µm) e (e) 15 bicamadas (escala 20µm). EDS para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ para (f) Nitrogênio, (g) oxigênio e (h) carbono.



Fonte: A autora

O mapeamento de elementos EDS para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ foi realizado para nitrogênio, oxigênio e carbono. Os resultados para o *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ são apresentados na Figura 1.19(f-h). Nestas imagens pode-se constatar a distribuição homogênea desses elementos na superfície do filme *LbL*, confirmando a uniformidade deste. Para os filmes com 3 e 6 bicamadas, observaram-se resultados de mapeamento semelhantes nas análises de EDS. Com relação à presença dos elementos, nota-se um incremento na quantidade de carbono com o número de bicamadas, devido a maior deposição de OG e cadeias poliméricas, conforme resultados apresentados na Tabela 1. 7. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhou *et al.* (2014) para mapeamento de nitrogênio, oxigênio e carbono para eletrodos modificados com OG reduzido (rGO) e PANI. (ZHOU *et al.*, 2014)

Tabela 1. 7 – Resultados obtidos por mapeamento EDS

Número de bicamadas	C	N	O	In
3	9,50±0,47	5,37±0,47	33,69±0,30	24,40±0,21
6	13,10±0,66	4,97±0,74	33,14±0,46	25,00±0,32
15	31,65±0,40	3,40±0,70	25,96±0,29	17,06±0,17

Fonte: A autora

1.4.6 Sensor para monitoramento de pH

Além das características supercapacitivas, os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n apresentam características promissoras também para aplicação como sensor para monitoramento de pH devido aos vários estados de oxidação da PANI. A PANI pode ser protonada reversivelmente com ácidos suficientemente fortes para a sua forma de sal esmeraldina devido à presença de sítios básicos (grupos amina e imina) na estrutura do polímero. A sensibilidade ao pH da PANI é baseado no equilíbrio entre base esmeraldina e sal esmeraldina. (LINDFORS; IVASKA, 2002)

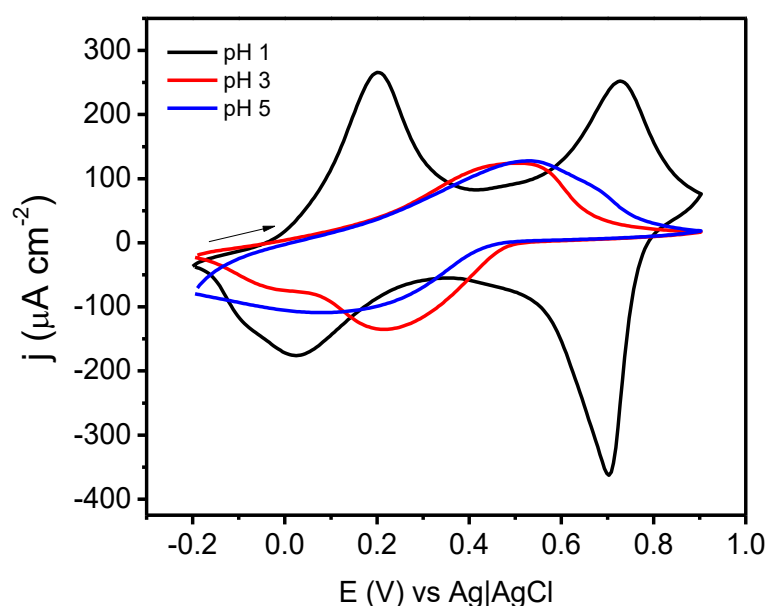
Sendo assim, o eletrodo modificado com filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ foi aplicado para monitoramento de pH com princípio de operação baseado no potencial de circuito aberto registrado entre o eletrodo modificado e eletrodo de referência Ag|AgCl (solução interna de KCl 3 mol L⁻¹). O filme com 3 bicamadas foi selecionado uma vez que em estudos preliminares, este apresentou resposta similar aos eletrodos modificados com maior número de bicamadas, possibilitando desta forma a utilização de uma menor quantidade de material, além de menor tempo para construção do filme *LbL*.

A Figura 1. 20 apresenta os resultados de VC para o eletrodo *LbL* (PANI-GA/OG)₃ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH (1, 3 e 5). Esse estudo do filme *LbL* em diferentes valores de pH tem como objetivo avaliar o comportamento voltamétrico do mesmo com as alterações de pH e sua relação com o processo de protonação do filme polimérico. No presente caso, pode ser observado que para valores de pH = 1 (Figura 1. 20a) são observados os dois picos característico da PANI, referentes aos pares redox leucoesmeraldina/esmeraldina (E=0,2V) e esmeraldina/pernigranilina (E=0,72 V). No entanto, os VC obtidos em pH=3 (Figura 1. 20b) and pH=5 (Figura 1. 20c) apresentam apenas um pico de oxidação em E=0,5V e 0,53V, respectivamente.

Como bem conhecido na literatura (SU; XU; DING, 2016), a influência do pH nas propriedades redox da PANI deve-se principalmente a seus diferentes estados, desde estado de oxidação (Pernigranilina), estado semi-oxidado (Esmeraldina) até o estado de redução total (Leucoesmeraldina) e o processo de transição entre eles. Como essas diferentes formas de PANI apresentam condutividades diferentes, existe uma dependência entre a corrente de pico redox e o potencial, com os valores de pH. Em pH baixos, a condutividade da PANI pode ser aumentada em várias ordens de magnitude através do processo de dopagem com o próton ácido (indo da base

esmeraldina (EB) até o sal esmeraldina (ES)), portanto, a corrente observada é maior. No entanto, quando o pH é aumentado, o processo de desprotonação começa a ocorrer e sua condutividade diminui drasticamente devido à perda de portadores de carga. Na Figura 1. 20, observa-se uma diminuição nos valores de corrente e picos redox largos relacionados ao processo de dopagem e desdopagem do filme polimérico, conforme descrito anteriormente na literatura (SU; XU; DING, 2016). A condição alcalina resulta na PANI desprotonada e, conseqüentemente, baixa condutividade devido ao estado de protonação.

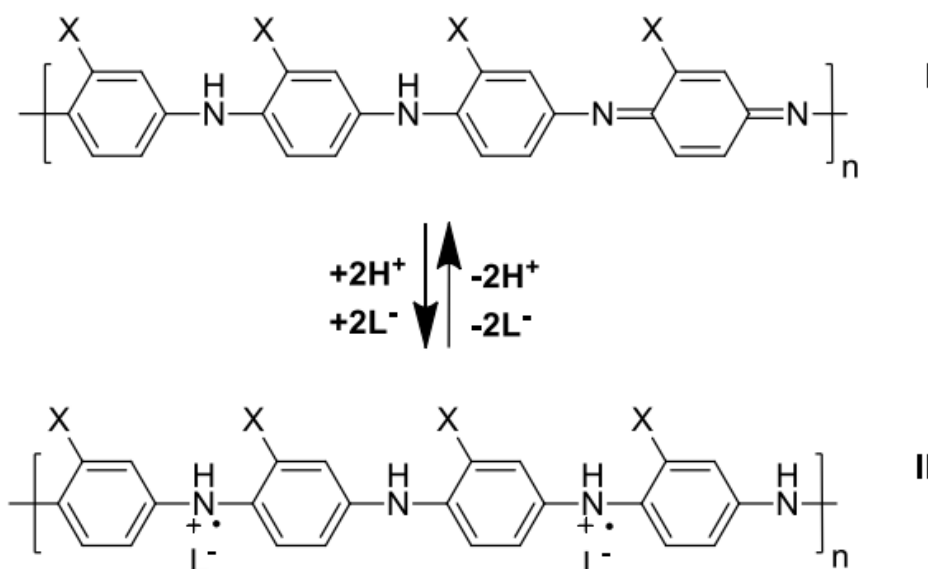
Figura 1. 20 – VC para o filme LbL (PANI-GA/OG)₃ em eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ em diferentes valores de pH. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. RE: Ag|AgCl. CE: Pt.



Fonte: A autora

A presença de ácidos fortes permite a protonação da base esmeraldina para sal esmeraldina (forma condutora) devido a presença de sítios básicos na PANI (grupos amina e imina), sendo esta uma transição reversível e a sensibilidade da PANI ao pH é baseada no equilíbrio mostrado na Figura 1.21. (LINDFORS; IVASKA, 2002)

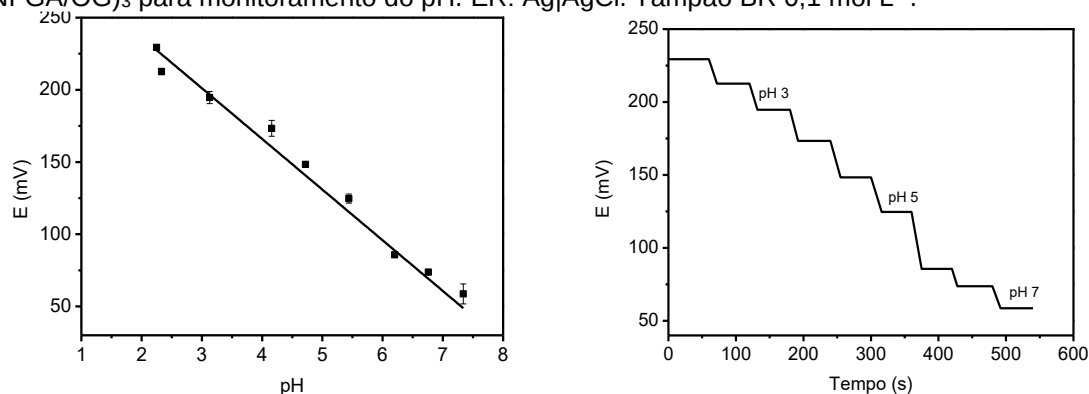
Figura 1. 21 – PANI em estado de oxidação (I) base esmeraldina e (II) sal esmeraldina. Representação da protonação e desprotonação da PANI (X = H).



Fonte: A autora

O eletrodo modificado foi imerso em solução tampão BR, pH = 2, e realizado o ajuste de pH com adições de NaOH 1,0 mol L⁻¹, mantendo a solução sob agitação magnética. Entre as adições foi mantido repouso de 60 segundos para que o sistema atingisse o estado estacionário. As análises foram realizadas até atingir pH = 12, registrando-se os tempos de resposta e valores de potencial. O filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ apresentou comportamento linear ($R^2 = 0,9915$) entre o potencial medido (E) e o pH da solução no intervalo de pH entre 2 e 7 (Figura 1. 22a). A equação da reta obtida para a curva de calibração do sensor potenciométrico de pH, baseada em medidas realizadas em triplicata foi: $E \text{ (mV)} = (306,45 \pm 6,35) - (35,11 \pm 1,15)\text{pH}$, com limite de detecção (LD) para pH de 0,465 e limite de quantificação (LQ) para pH de 1,55. O cálculo dos limites de detecção e quantificação foram realizados segundo ANVISA. (ANVISA, 2003) A resposta dinâmica para monitoramento de pH com o eletrodo modificado pode ser observada na Figura 1. 22b. No intervalo entre as medidas foi padronizado tempo de repouso de 60 segundos. Foi observado um tempo de resposta de aproximadamente 15 segundos entre as adições, demonstrando a rápida estabilização do sistema utilizado.

Figura 1. 22 – a) Curva de analítica para medidas de potencial e b) resposta dinâmica do filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ para monitoramento do pH. ER: Ag|AgCl. Tampão BR 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora

A precisão intermediária (inter-corridas) foi avaliada para cinco medidas realizadas em solução tampão BR com pH = 7 em dias diferentes. Os resultados foram avaliados segundo o cálculo do desvio padrão relativo, obtendo-se o valor de 3,7%. Segundo ANVISA (ANVISA, 2003), considera-se um valor máximo aceitável DPR de 5%, portanto, o eletrodo modificado neste trabalho apresentou bons resultados para precisão intermediária. A Tabela 1. 8 apresenta comparação dos resultados obtidos para o eletrodo modificado com filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ e valores encontrados na literatura. Observa-se que os sensores desenvolvidos com polímeros condutores apresentaram faixa de resposta linear similar à encontrada para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ e maior tempo de resposta que o eletrodo desenvolvido neste trabalho.

Tabela 1. 8 – Comparação do desempenho da aplicação de eletrodos modificados com polímero condutor para monitoramento de pH

Eletrodo	Sensibilidade mV/pH	Tempo de resposta (s)	Faixa linear pH	Referência
IrOx ^a	-59,0	1	1 a 13	(YAO; WANG; MADOU, 2002)
IrO ₂ ^b	-66,0	30	2 a 11	(MARTINEZ; MADRID; FELICE, 2009)
ox-SWNTs/PAA ^c	-54,5	3	2 a 12	(GOU et al., 2014)
NH ₂ -G/PANI ^d	-51,1	-	1 a 11	(SU; XU; DING, 2016)
PEDOT/PANI ^e	-	100	5 a 7	(FANZIO et al., 2017)
PANI/ITO ^f	-38,0	120	3 a 9	(GE et al., 2011)
PAN ^g	-60,3	1	2 a 12	(YOON et al., 2017)
<i>LbL</i> (PANI-GA/OG) ₃	-35,1	15	2 a 7	Neste Trabalho

^aFilme de óxido de Irídio. ^bEletrodeposição de óxido de Irídio (IrO₂) em cilindros de aço inoxidável.

^cEletrodo baseado em nanotubos de carbono oxidados de paredes simples (ox-SWNTs) funcionalizados com o polímero condutor poli(1-aminoantraceno) (PAA). ^dGrafeno funcionalizado com amino e polianilina eletrodepositado em ITO. ^ePANI depositada eletroquimicamente em eletrodo de PEDOT. ^fPANI sol-gel eletrodepositada em ITO. ^gMatrizes nanopilar de polianilina.

Fonte: A autora

1.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n apresentaram crescimento linear em função do número de bicamadas devido a interação entre as cargas, confirmada a partir de medidas de potencial zeta, que evidenciaram carga positiva para PANI-GA e negativa para OG. A quantidade de GA no compósito PANI-GA foi otimizada, sendo verificado que a proporção mais adequada é (1:1) de GA:anilina (m/v) devido a deposição homogênea do filme em relação as demais sínteses estudadas, verificada pelos resultados de VC e CGCD. Resultados de VC dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n obtidos com PANI-GA (1:1) apresentaram os picos característicos de PANI e aumento linear da densidade de corrente em função do número de bicamadas depositadas. A queda ôhmica apresentada nas CGCD foi estudado com relação ao intervalo de potencial utilizado, sendo constatado menor valor deste quando o intervalo de potencial não se aproxima do pico de formação de pernigranilina ($E = 0,7 \text{ V}$). As CGCD realizadas para estudo de estabilidade apresentaram maior retenção da C_s (72,8%), após 1000 ciclos ($j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), para os eletrodos modificados com filmes *LbL* (PANI-GA/OG)₁₅ construído com a síntese de PANI-GA (1:1). A caracterização do filme *LbL* por espectroscopia Raman, FTIR e XPS confirmaram a interação entre OG e PANI-GA. As CGCD foram obtidas para avaliar a C_s dos filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n, obtendo-se C_s de $12,81 \text{ mF cm}^{-2}$, $j = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, para o eletrodo com 15 bicamadas, similar a eletrodos de filmes *LbL* encontrados na literatura. A avaliação das propriedades pseudocapacitivas dos eletrodos modificados foi calculada a partir dos dados de EIE usando modelo de circuito equivalente, sendo observado um aumento das propriedades pseudocapacitivas e redução da resistência em série com o número de bicamadas, mostrando que a PANI-GA é um material promissor para o desenvolvimento de dispositivos supercapacitores, bem como evidenciando o sinergismo entre a PANI-GA e OG.

O filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ foi aplicado no desenvolvimento de sensor para monitoramento de pH, apresentando resposta linear na faixa de pH de 2 a 7 com limite de detecção (LD) para pH de 0,465 e limite de quantificação (LQ) para pH de 1,55.

**CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE
CARBONO GRAFITE MODIFICADOS COM POLIPIRROL E POLIANILINA PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

2.1 INTRODUÇÃO

A modificação de eletrodo de carbono grafite (CG) tem despertado interesse da comunidade científica, podendo ser realizada por diferentes métodos tais como adsorção, formação de ligações covalentes, eletropolimerização dentre outros. (CHILLAWAR; TADI; MOTGHARE, 2015) Isto os torna extremamente versáteis e aplicáveis em diferentes áreas eletroquímicas, tais como: supercapacitores, (SANTOS et al., 2020; SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; AMINI, 2016), sensores eletroquímicos, (GULER et al., 2014; KAUSAITE-MINKSTIMIENE et al., 2017; POURBEYRAM; MEHDIZADEH, 2016; SANTOS et al., 2019), eletrólise, (DÖNER; TAŞKESEN; KARDAŞ, 2014) e eletrocatalise. (FERDOWSI; SEYEDSADJADI; GHAFARINEJAD, 2015). O eletrodo de CG pode ser obtido a partir de pilhas exauridas e modificado para aplicações eletroquímicas. As pilhas de zinco/carbono são bastante utilizadas em nosso cotidiano como fonte de energia para dispositivos eletrônicos portáteis. As pilhas não recarregáveis são utilizadas devido ao baixo custo, mas apresentam desvantagens associadas ao reduzido tempo de vida e precisam ser constantemente substituídas. (SILVA; SILVA; AFONSO, 2015; GUERRERO; GARCIA-BELMONTE, 2017; KONG et al., 2017; WANG et al., 2016) O acúmulo de pilhas exauridas sem destino adequado é enorme e esforços têm sido realizados para reciclagem desses materiais. Essas pilhas de zinco/carbono são compostas por revestimento de zinco como ânodo e cilindro de carbono grafite (CG) como cátodo, sendo a maioria das pesquisas de reaproveitamento direcionadas para a recuperação dos metais descartados com essas baterias. No entanto, o CG das pilhas exauridas também pode ser reutilizado e, assim, reduzir o volume de lixo gerado pelo descarte de pilhas exauridas. (ALI et al., 2017; BELARDI et al., 2012; DÖNER; TAŞKESEN; KARDAŞ, 2014; FERDOWSI; SEYEDSADJADI; GHAFARINEJAD, 2015; GERMAN; RAMANAVICIUS; RAMANAVICIENE, 2014; VARIA et al., 2014)

O desenvolvimento de SCs híbridos busca a combinação de materiais com características EDLC e pseudocapacitores, neste sentido, o CG pode ser combinado com polímeros condutores, os quais são amplamente aplicados em dispositivos de armazenamento de energia. (GONZÁLEZ et al., 2016; WANG; SONG; XIA, 2016). PPY e PANI são polímeros condutores considerados como materiais promissores para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia devido à facilidade de síntese, baixo custo, boa estabilidade química e alta condutividade elétrica. (HSU; WU, 2016) O PPY é um polímero condutor que desperta interesse para

desenvolvimento de eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia devido a sua condutividade eletrônica relativamente elevada (10^{-3} – 100 S cm^{-1}). Além disso, esse polímero possui vantagens como a facilidade de síntese e rápida cinética de transferência de carga. (KIM et al., 2016; SHI et al., 2015; WOLFART et al., 2017b) O PPY tem sido bastante estudado na síntese de materiais híbridos ou compósitos para obter eletrodos com propriedades aprimoradas pela combinação com outros materiais. Dentre as técnicas de modificação de eletrodos, a polimerização eletroquímica apresenta vantagens como o uso de pequena quantidade de reagentes, controle da morfologia, rapidez e versatilidade da técnica. (WOLFART et al., 2017b)

A modificação de eletrodos pela combinação de polímeros condutores, tais como a PANI e PPY, tem sido abordada na literatura com resultados promissores com relação às propriedades eletroquímicas que podem ser significativamente melhoradas devido ao efeito sinérgico da interação desses polímeros condutores. (DUBAL et al., 2013; LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015) Lei et al. (2014) sintetizaram um compósito de PPY e PANI para modificação de eletrodo de feltro de fibra de aço inoxidável para aplicação como supercapacitor. O eletrodo modificado com PPY/PANI apresentou performance superior aos eletrodos preparados com os polímeros separadamente, com capacitância de 348 F g^{-1} ($j = 1 \text{ A g}^{-1}$). (LEI et al., 2014) Trabalho similar encontrado na literatura apresentou o desenvolvimento de eletrodo modificado para aplicação como supercapacitor obtido com PANI e PPY polimerizados sobre grafite de lápis escolar (PANI/PPY/Grt). O eletrodo foi obtido por polimerização química *in situ* e apresentou capacitância máxima de $55,35 \text{ mF cm}^{-2}$ ($j = 0,3 \text{ mA cm}^{-2}$) para o eletrodo PANI/PPY/Grt, sendo este valor maior que o obtido para os eletrodos utilizando os polímeros condutores individualmente. (ALCARAZ-ESPINOZA; DE OLIVEIRA, 2018) Xie e Wang (2016) construíram um supercapacitor com eletrodo de PPY, PANI e nanotubos de nitreto de titânio (TiN), gel de álcool polivinílico e H_2SO_4 que apresentou capacitância específica de $288,4 \text{ F g}^{-1}$ ($j = 1,0 \text{ A g}^{-1}$). (XIE; WANG, 2016) Dubal et al. (2013) realizaram a deposição de filmes finos de nanocompósitos de PANI-PPY em substrato de aço inoxidável para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. O eletrodo modificado com PANI-PPY apresentou capacitância específica de 723 F g^{-1} ($j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$) e estabilidade de 84% após 2000 ciclos de carga e descarga. (DUBAL et al., 2013)

Neste capítulo, será novamente explorada as propriedades da PANI no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, no entanto combinada ao PPY e ambos imobilizados sobre CG extraído de pilhas Leclanché

exauridas (obtendo-se o eletrodo designado como CG/PPY/PANI). Para a polimerização eletroquímica do PPY e PANI sobre o CG, este foi inicialmente expandido por cronoamperometria galvanostática, de modo a aumentar sua área eletroativa. As propriedades eletroquímicas desses eletrodos foram avaliadas visando a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

O objetivo desse capítulo consiste em modificar eletrodos de carbono grafite (CG) obtidos de pilhas exauridas a partir da eletropolimerização sucessiva de polianilina (PANI) e polipirrol (PPY) para potencial aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

2.2.2 Objetivos específicos

- Determinar as melhores condições de expansão do CG obtido de pilhas exauridas para resposta eletroquímica;
- Otimizar os parâmetros das polimerizações potencioestáticas, tais como: potencial e carga;
- Caracterizar os eletrodos modificados CG/PPY/PANI por espectroscopia FTIR e Raman, Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Avaliar as propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado CG/PPY/PANI por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronoamperometria galvanostática.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. A anilina (ANI), pirrol (PY), perclorato de lítio (LiClO_4), hexacianoferrato (II) de potássio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich®. Os reagentes ácido sulfúrico (H_2SO_4 , P.A.), álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, P.A.), clorofórmio (CHCl_3 , P.A.) e cloreto de potássio (KCl) foram obtidos comercialmente da NEON. A anilina e o pirrol foram submetidos a destilação para posterior utilização.

2.3.1 Eletrodo modificado CG/PPY/PANI

Os cilindros de carbono grafite (CG), com área geométrica de $0,126 \text{ cm}^2$ e comprimento de 4,5 cm, foram obtidos de pilhas exauridas de zinco/carbono de 1,5 V. Os eletrodos CG foram lavados com clorofórmio, em seguida com álcool etílico e, por fim, com água destilada. Após o procedimento de lavagem as extremidades dos eletrodos foram polidas com lixas de granulometria 1.200 e 2.000 μm , e em seguida isoladas, utilizando-se resina comercial epóxi.

A expansão do CG foi realizada por cronoamperometria potencioestática em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ verificando sua influência na resposta eletroquímica do eletrodo a partir dos resultados de VC ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$) e CGCD ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$). As condições de expansão foram otimizadas variando o potencial de 1,0 a 3,0 V com tempo fixo de 250 segundos. Após otimizado o potencial, manteve-se este fixo e avaliou-se o tempo de expansão no intervalo de 250 a 1000 segundos.

Uma vez otimizadas as condições de expansão do CG, o eletrodo foi modificado por polimerização do pirrol (PY) utilizando cronoamperometria potencioestática. Os parâmetros de polimerização também foram otimizados: a carga galvanostática (q) na faixa de 150 a 900 mC e o potencial de polimerização de 0,8 a 1,2 V, em solução de PY $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os melhores parâmetros para polimerização foram definidos com base nos resultados de VC ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$) e CGCD ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$).

Por último, foi otimizada a polimerização da anilina (ANI), também por cronoamperometria potencioestática e avaliando o desempenho nas análises de VC ($\nu=5 \text{ mV s}^{-1}$) e CGCD ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$). Os parâmetros estudados foram, assim como

para o polipirrol (PPY), a carga galvanostática (q) de 1 a 3,25 C e o potencial de polimerização de 0,7 a 0,9 V, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e ANI 0,5 mol L^{-1} .

2.3.2 Caracterização dos eletrodos modificados

2.3.2.1 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterização dos eletrodos modificados, foram realizadas medidas de FTIR para os eletrodos CG, CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI. Todos os eletrodos foram modificados por cronoamperometria potenciostática e utilizando como substrato o eletrodo CG expandido nas condições otimizadas ($E = 2,0$ V e $t = 750$ s). As análises de FTIR foram realizadas em espectrofotômetro *Shimadzu IR Prestige 21*, na região entre 400 a 4000 cm^{-1} , sendo acumuladas 64 varreduras no modo reflectância. Resolução do equipamento de 4 cm^{-1} .

2.3.2.2 Espectroscopia Raman

No estudo da expansão eletroquímica do CG, foram realizadas análises dos eletrodos CG sem expansão eletroquímica e com expansão em $E = 2,0$ V e $t = 250$, 450, 750 e 1000 s. Para caracterização dos eletrodos modificados, espectros Raman foram obtidos para os eletrodos CG/PPY ($E = 1,0$ V e $q = 750$ mC), CG/PANI ($E = 0,7$ V e $q = 1$ C) e CG/PPY/PANI (PPY: $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC; PANI: $E = 0,7$ V e $q = 1$ C). Todos os eletrodos foram modificados por cronoamperometria potenciostática e utilizando como substrato o eletrodo CG expandido ($E = 2,0$ V e $t = 750$ s). Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro Raman acoplado a um microscópio ótico da marca Horiba, modelo Xplora plus. As análises foram realizadas na faixa de 200 a 2500 cm^{-1} em potência de 3,5 mW, com laser de 532 nm. Resolução do equipamento de 1,4 cm^{-1} .

2.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG)

Com o objetivo de observar a superfície dos eletrodos modificados foram obtidas imagens de MEV/FEG. As análises foram realizadas para os eletrodos CG, CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI. As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas

em equipamento MIRA-TESCAN operando a 15 kV combinado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e mapeamento de elementos.

2.3.3 Análises eletroquímicas dos eletrodos modificados

Os estudos eletroquímicos foram realizados em célula eletroquímica convencional (capacidade de 10 mL) contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência (ER) Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), contra-eletrodo (CE) de platina e o CG/PPY/PANI como eletrodo de trabalho (WE).

As análises foram realizadas em 5 mL de eletrólito suporte LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente (~25°C). O equipamento utilizado para as medidas eletroquímicas foi o potenciostato/galvanostato Autolab (PGstat 30) controlado por software NOVA 2.0. As análises eletroquímicas realizadas foram voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronoamperometria galvanostática.

2.3.3.1 Cálculo da área eletroativa do eletrodo CG

A área eletroativa dos eletrodos foi obtida a partir da equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2} \quad (2.1)$$

Nesta equação, I_p é a corrente de pico em Ampères determinada na velocidade de varredura (ν) de 0,02 V s⁻¹, n é o número de elétrons envolvidos na reação, A é a área eletroquímica a ser determinada em cm², D é o coeficiente de difusão da molécula sonda hexacianoferrato (II) o qual é 6,2 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹ (25°C) em KCl 0,1 mol L⁻¹. O termo C refere-se a concentração da espécie na solução em mol cm⁻³. Para isso, foi utilizado 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ de hexacianoferrato de potássio (III) solubilizado em KCl 0,1 mol L⁻¹. (CARVALHO; GOUVEIA-CARIDADE; BRETT, 2010)

2.3.3.2 Caracterização eletroquímica

As etapas de modificação do eletrodo CG/PPY/PANI foram analisadas por VC, CGCD e EIE. Todas as medidas para caracterização eletroquímica foram realizadas em eletrólito suporte LiClO_4 0,1 mol L^{-1} . As medidas de VC e CGCD foram realizadas em intervalo de potencial de 0,0 a 0,7 V para o eletrodo CG (antes e após a expansão) e de -0,3 a 0,6 V para os eletrodos modificados CG/PPY e CG/PPY/PANI. Utilizou-se velocidade de varredura (ν) de 5 mV s^{-1} para VC. As CGCD foram obtidas por cronoamperometria galvanostática aplicando densidade de corrente j de 1 mA cm^{-2} para o eletrodo CG e CG/PPY e 2 mA cm^{-2} para otimização do eletrodo CG/PPY/PANI. Foi necessário o aumento da densidade de corrente devido ao extenso tempo de análise ao aplicar densidade de corrente menor para o eletrodo modificado CG/PPY/PANI. O estudo da densidade de corrente para CGCD foi realizado com j de 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10 mA cm^{-2} para o eletrodo modificado CG/PPY/PANI, após otimização.

A capacitância específica (C_s) dos eletrodos modificados foi calculada a partir da CGCD obtida por cronoamperometria. Os cálculos de C_s foram realizados conforme Equação (1.1), normalizando pela área geométrica dos eletrodos modificados: (LIU et al., 2013)

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{A \cdot \Delta V} \quad (1.1)$$

Onde, C_s é a capacitância específica (F cm^{-2}), I é a corrente aplicada (A), Δt é tempo de descarga (s), ΔV é a faixa de potencial de descarga (V) e A é a área geométrica (cm^2). Para o cálculo de C_s , caso o sistema apresente queda ôhmica (queda de potencial sem utilização da carga), o tempo de descarga é considerado a partir deste potencial, realizando os cálculos de acordo com o novo intervalo de potencial descontando a queda ôhmica.

A estabilidade dos filmes foi analisada pela retenção da capacitância conforme o número de ciclos, ou seja, a capacidade específica do eletrodo foi analisada frente a vários ciclos de carga/descarga. (DESHMUKH et al., 2015; DUPONT; DONNE, 2016) Para estudo da estabilidade dos eletrodos modificados foram realizados 850 ciclos sucessivos de carga/descarga aplicando j de 10 mA cm^{-2} . A capacidade de

retenção foi calculada pela razão entre C_s após os ciclos consecutivos e C_s inicial. Este valor determina a capacidade de manter o valor de C_s inicial após sua utilização.

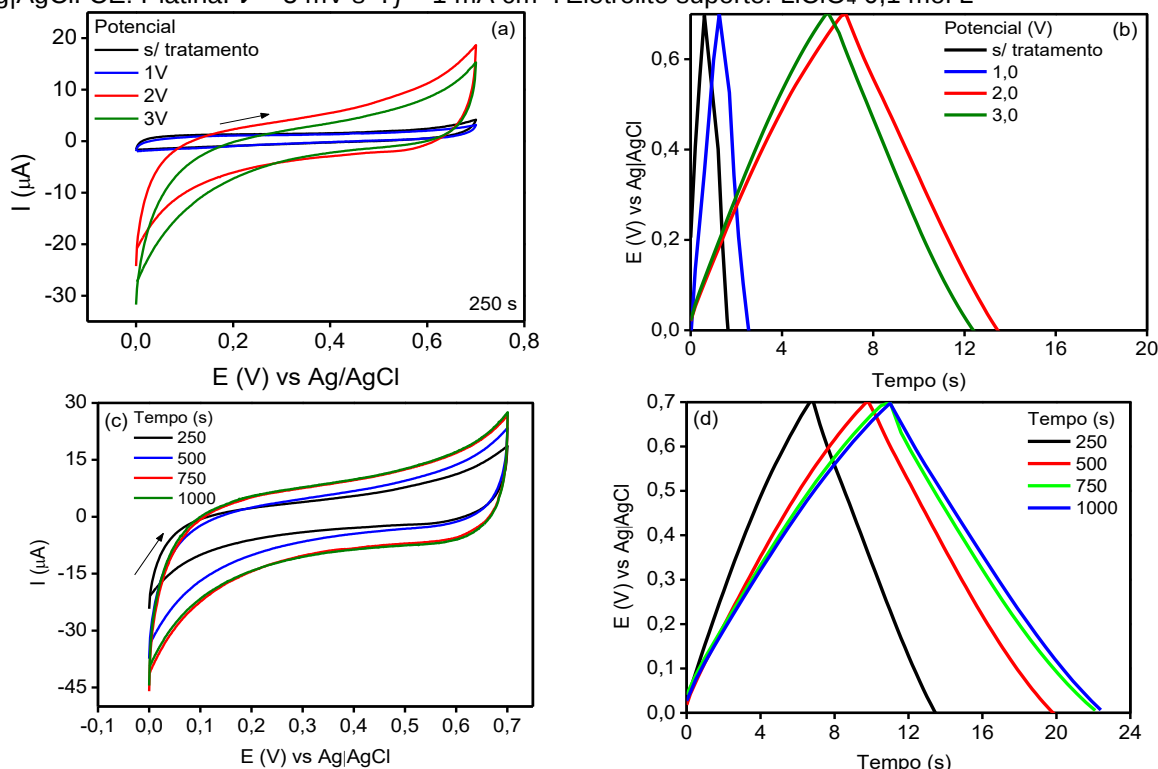
As medidas de EIE foram obtidas na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz em potencial de circuito aberto (OCP) com amplitude de onda senoidal de 10 mV, após análises de VC e CGCD. O estudo da influência do eletrólito suporte foi realizada utilizando soluções de KCl, LiClO₄, Na₂SO₄ e H₂SO₄, todas em concentração de 0,1 mol L⁻¹.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Expansão eletrodo CG

Os eletrodos cilíndricos de CG utilizados neste trabalho foram retirados de pilhas Leclanché exauridas. Após realizar a lavagem dos eletrodos, estes foram polidos e tiveram sua área isolada com resina. Conforme estudo desenvolvido anteriormente em nosso grupo de pesquisa e publicado na literatura (SANTOS et al., 2020), as camadas gráficas podem ser expandidas resultando no aumento da área superficial dos eletrodos, proporcionando um incremento nas respostas eletroquímicas devido a maior área eletroativa dos eletrodos. Dessa maneira, os eletrodos CG foram submetidos a polarização anódica em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Este tratamento eletroquímico possibilita a expansão das camadas gráficas devido à intercalação de íons sulfato e moléculas de água, ocasionando o enfraquecimento das forças de van der Waals entre estas camadas. (YU et al., 2015) Os parâmetros para expansão do eletrodo CG foram otimizados acompanhando os resultados de VC e CGCD (Figura 2. 1).

Figura 2. 1 – (a) VC e (b) CGCD para eletrodo CG sem expansão e com expansão por cronoamperometria potenciostática em potencial de 1,0; 2,0 e 3,0 V (tempo de expansão de 250 s); (c) VC e (d) CGCD para eletrodo CG expandido em tempo de 250, 500, 750 e 1000 s ($E = 2,0$ V). ER: $\text{Ag}|\text{AgCl}$. CE: Platina. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrólito suporte: LiClO_4 0,1 mol L^{-1}



Fonte: A autora

O potencial aplicado por cronoamperometria foi estudado no intervalo de 1,0 a 3,0 V, fixando-se tempo de expansão de 250 s. A expansão foi realizada por cronoamperometria galvanostática em eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . As análises de VC e CGCD foram realizadas em eletrólito suporte LiClO_4 0,1 mol L^{-1} . A Figura 2. 1a apresenta os resultados de VC para o eletrodo CG antes do tratamento eletroquímico para expansão comparado com os eletrodos cuja expansão foi realizada. Observa-se que o aumento do potencial de expansão resulta em aumento da corrente capacitiva no VC até o $E = 2,0$ V. As CGCD (Figura 2. 1b) obtidas para estes eletrodos apresentam perfil simétrico com formato triangular característico de supercapacitor do tipo EDLC, normalmente encontrado para materiais carbonáceos. (WANG; SONG; XIA, 2016) Da mesma maneira que na VC, o tempo de carga/descarga dos eletrodos aumenta com relação ao eletrodo CG sem expansão, atingindo seu máximo em $E = 2,0$ V. O valor de C_s calculado para o eletrodo de CG sem expansão foi de 1,47 mF cm^{-2} e os valores para os eletrodos expandidos em potencial de 1,0; 2,0 e 3,0 V (tempo = 250 s) foram de 1,76; 9,40 e 9,09 mF cm^{-2} , respectivamente.

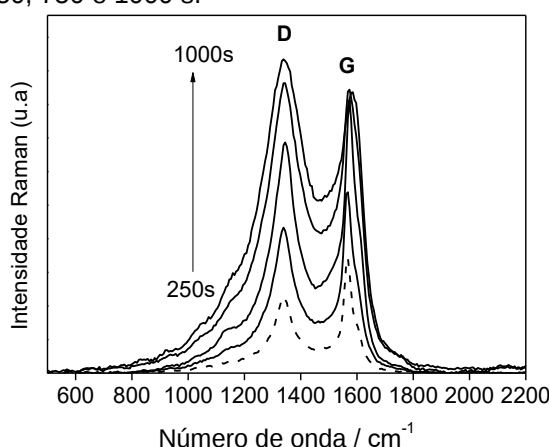
Dessa maneira, foi definido o $E = 2,0$ V como o mais adequado para as características capacitivas do eletrodo e o tempo de expansão foi otimizado. Resultados de VC (Figura 2. 1c) evidenciaram aumento da corrente capacitiva até o tempo de 750 s, mantendo-se constante com o aumento para 1000 s. As CGCD são apresentadas na Figura 2. 1d, a partir das quais foram calculados os valores de C_s . Observa-se para os tempos de expansão de 250, 500, 750 e 1000 s ($E = 2,0$ V) valores de $C_s = 9,40$; 14,14; 16,44 e 16,39 mF cm^{-2} , respectivamente. Portanto, os resultados de C_s corroboram com a VC, sendo os parâmetros otimizados para a expansão do CG definidos como $E = 2,0$ V e tempo de 750 s. O incremento na resposta eletroquímica com a expansão galvanostática do CG indica aumento da área eletroativa e da acessibilidade dos sítios ativos, ampliando a área disponível para acúmulo de carga. (SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; AMINI, 2016)

As áreas eletroativas dos eletrodos CG antes da expansão e nas condições de expansão otimizadas ($E = 2,0$ V e 750 s) foram calculadas segundo a equação de Randles-Sevcik (Equação 2.1). As áreas calculadas foram de 0,154 cm^2 para o eletrodo CG sem expansão e 0,547 cm^2 para o eletrodo CG expandido nas condições otimizadas. Estes resultados evidenciam que a expansão potencioestática utilizada amplia a área eletroativa dos eletrodos, proporcionando aumento do acesso dos íons

aos sítios ativos do eletrodo. Observa-se também que a área eletroativa do eletrodo sem expansão ($0,154 \text{ cm}^2$) é um pouco maior que a área geométrica do mesmo ($0,126 \text{ cm}^2$). Resultados semelhantes foram relatados por Shahrokhian e colaboradores (2016) para grafite pirolítica altamente orientada utilizando $E = 2,0 \text{ V}$ por 240 s em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Neste trabalho, foi constatado um aumento da corrente para o eletrodo após expansão devido ao aumento da área eletroativa. (SHAHROKHIAN; MOHAMMADI; AMINI, 2016)

Os espectros Raman obtidos do eletrodo CG sem expansão e eletrodos expandidos em $E = 2,0 \text{ V}$ estão dispostos na Figura 2. 2. Para todos os espectros, são observadas as bandas em 1342 e 1564 cm^{-1} referentes as bandas “D” e “G”, respectivamente. A banda “D” é relatada para presença de desordem e/ou defeitos na estrutura gráfica, tais como grupos funcionais carboxílicos e carbono com hibridização sp^3 . A banda “G” refere-se ao modo de estiramento de ligações duplas entre átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 . (ESTEVAM et al., 2015; KUDIN et al., 2008; SANTOS et al., 2020; YANG et al., 2016) A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) reflete a desordem relativa em estruturas de carbono. Antes da expansão da estrutura gráfica, a razão I_D/I_G foi de 0,65, no entanto, após a expansão, as razões calculadas entre as bandas para o eletrodo CG expandido em potencial de $2,0 \text{ V}$ e tempos de 250, 500, 750 e 1000s foram de 0,79; 0,84; 1,03 e 1,08, respectivamente. Esses resultados mostram que o aumento no tempo de expansão resulta em aumento na desordem do CG devido a oxidação das estruturas do eletrodo de carbono. (FONSACA et al., 2015)

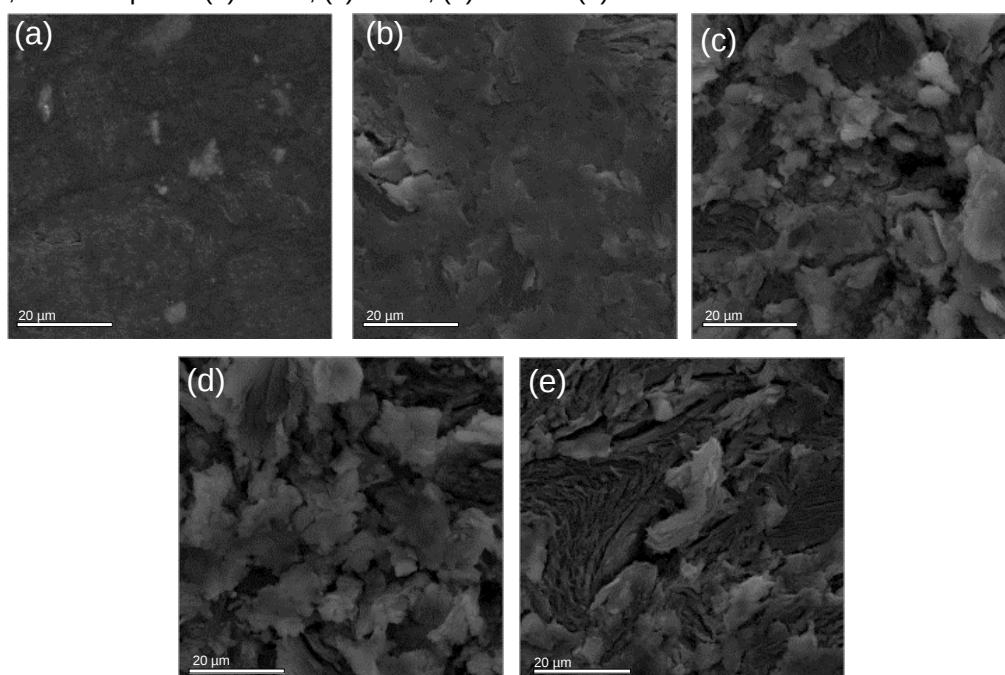
Figura 2. 2 – Espectros Raman do eletrodo CG sem expansão (linha tracejada) e com expansão em $E = 2,0 \text{ V}$ e tempos de 250, 450, 750 e 1000 s.



Fonte: A autora

Com intuito de verificar as alterações da superfície do eletrodo de CG com a expansão foram obtidas imagens de MEV/FEG (Figura 2. 3). Observa-se que, antes da expansão, a superfície do CG é homogênea (Figura 2. 3a). Após o processo de expansão, nota-se uma alteração drástica na superfície do eletrodo CG, com aumento na heterogeneidade da superfície (Figura 2. 3b-e). À medida que se aumenta o tempo de expansão, essa característica é mais evidente. Dessa maneira, pode ser observado que o aumento do tempo de expansão resulta em maior heterogeneidade da superfície até o tempo de 750s (Figura 2. 3d), sendo que para tempo superior a este (Figura 2. 3e) observa-se superfície similar, corroborando com os valores semelhantes de C_s encontrados para esses eletrodos. As imagens de MEV/FEG estão de acordo com os resultados eletroquímicos e Raman, sendo selecionado o eletrodo CG submetido a expansão em potencial de 2,0V durante 750s para proceder o processo de modificação com a eletropolimerização de PPY e PANI.

Figura 2. 3 – Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG (a) sem expansão e com expansão em $E = 2,0 \text{ V}$ e tempo de (b) 250 s, (c) 450 s, (d) 750 s e (e) 1000 s



Fonte: A autora

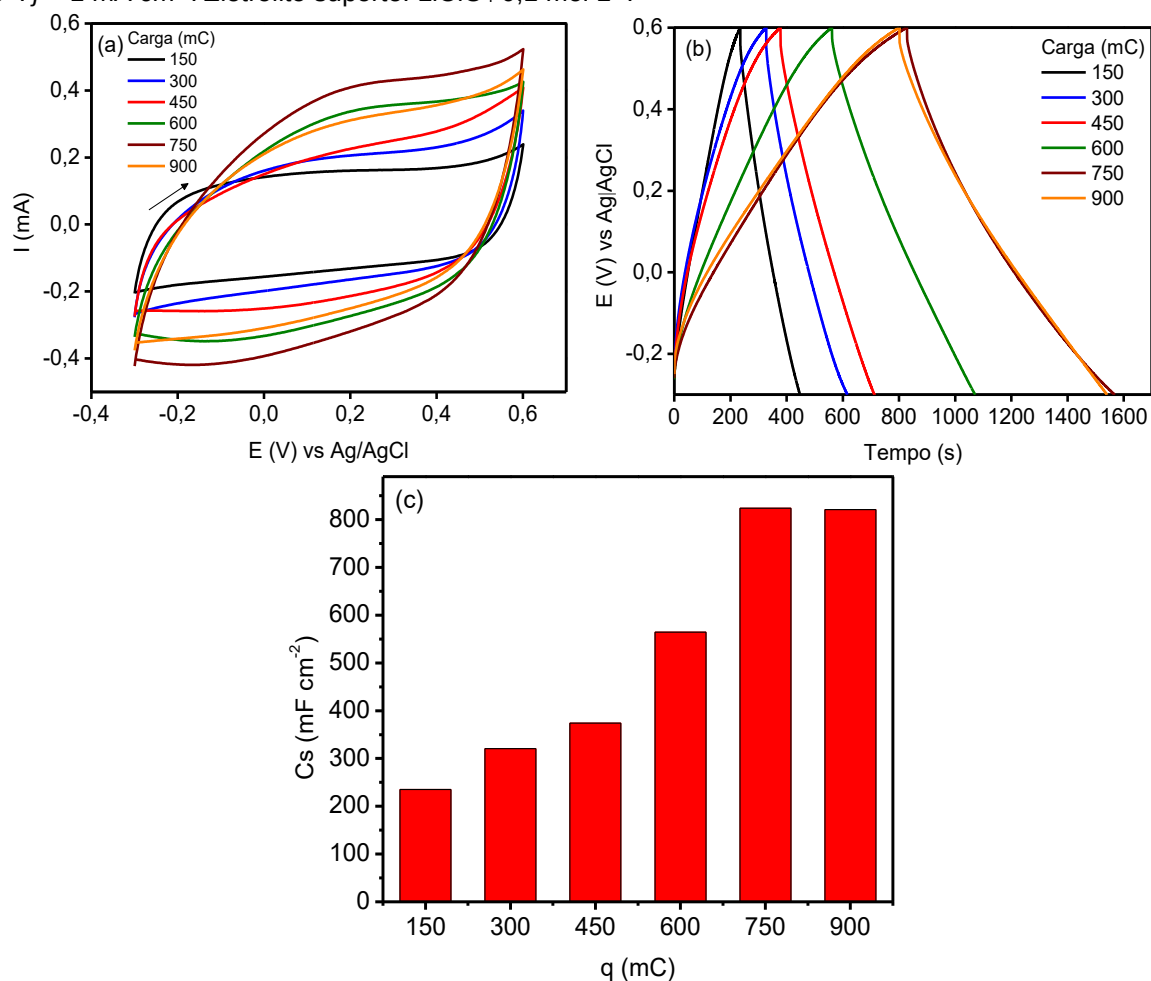
2.4.2 Eletropolimerização do PPY

O eletrodo de CG expandido por cronoamperometria potencioestática ($E = 2,0 \text{ V}$ e $t = 750 \text{ s}$) foi modificado por eletropolimerização do PPY, obtendo-se eletrodos modificados CG/PPY. Para a modificação do eletrodo CG utilizou-se solução de PY $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os parâmetros otimizados para eletropolimerização

foram potencial (E) e carga galvanostática (q). A limitação da polimerização pela carga permite o controle da quantidade de PPY eletrodepositado. Os resultados de VC e CGCD para otimização dos eletrodos CG/PPY, realizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, estão dispostos na Figura 2.4. A aplicação de $E = 1,0 \text{ V}$ foi utilizada para otimização da carga galvanostática na eletropolimerização de PPY, baseado nos valores de potencial encontrados na literatura. (HOSTERT et al., 2016b, 2016a) Observa-se nos VC da Figura 2.4a aumento da corrente com a carga utilizada para polimerização até o valor de 750 mC, seguido por decréscimo de corrente para carga de polimerização 900 mC. As CGCD obtidas para diferentes valores de carga de polimerização (Figura 2.4b) apresentaram tempo máximo de descarga para $q = 750 \text{ mC}$, corroborando com os resultados de VC. Os valores de C_s calculados foram de 235, 320, 374, 564, 824 e 821 mF cm^{-2} para 150, 300, 450, 600, 750 e 900 mC, respectivamente.

Dessa maneira, foi definida a carga $q = 750 \text{ mC}$ como parâmetro que proporciona as melhores características capacitivas do eletrodo e o potencial para eletropolimerização do PY foi otimizado. Trabalhos encontrados na literatura relatam polimerização de PY em diferentes potenciais. Hostert *et al.* (2016) obtiveram eletrodos modificados combinando PPY e nanocompósitos de azul da Prússia, eletropolimerizando o PY aplicando $E = 1,0 \text{ V}$ e carga de 160 mC, garantindo assim a mesma quantidade de PPY nos eletrodos. (HOSTERT et al., 2016a) Fan *et al.* (2016) realizaram polimerização de PY aplicando potencial de 0,8 V sobre tecido de carbono. (FAN et al., 2016) Sendo assim, com objetivo de verificar o melhor potencial de polimerização para o eletrodo modificado CG/PPY, foram realizadas análises aplicando-se potenciais de $E = 0,8; 1,0$ e $1,2 \text{ V}$. (FAN et al., 2016; HOSTERT et al., 2016a)

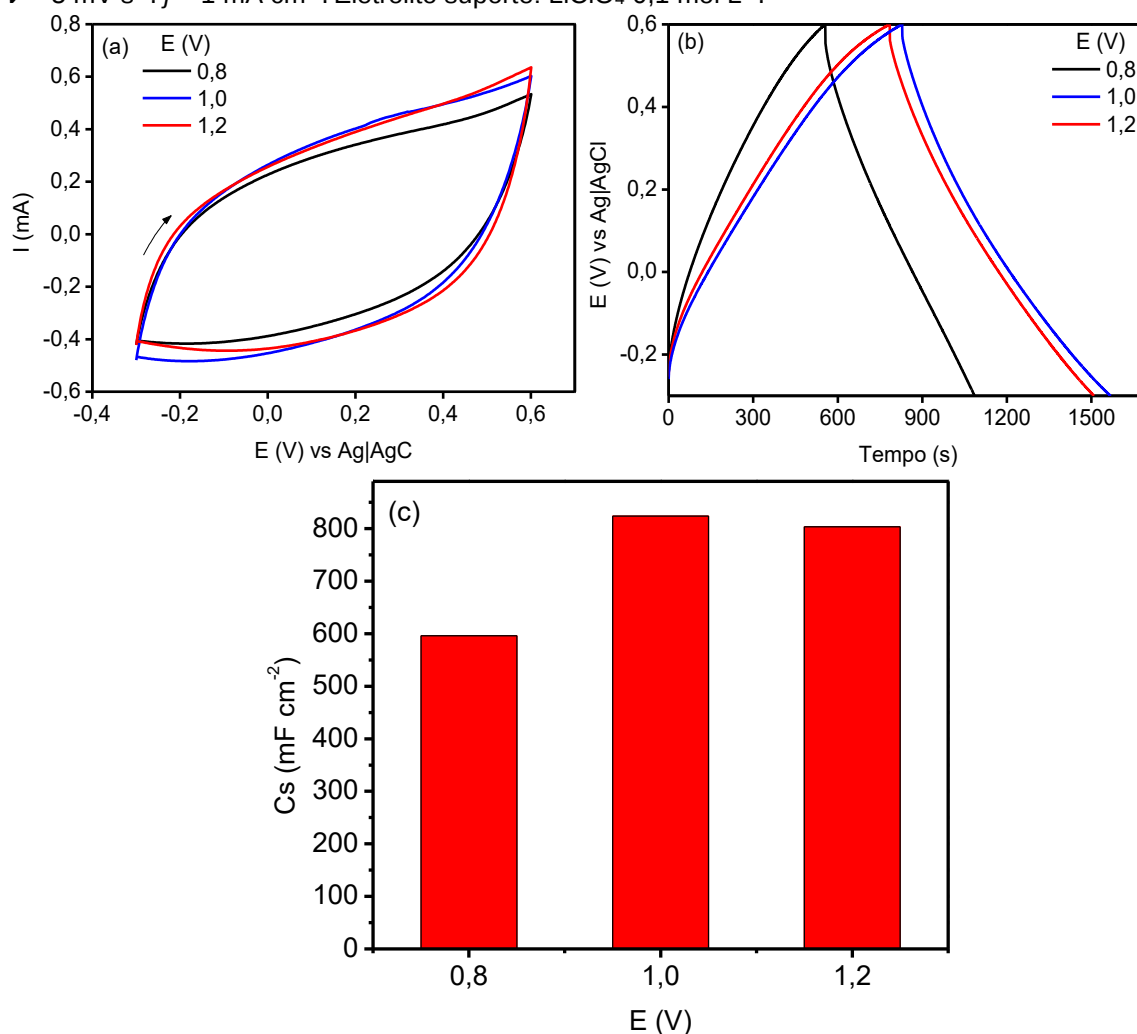
Figura 2. 4 – (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo o CG/PPY modificado por cronoamperometria potencioestática em $E = 1,0$ V e diferentes valores de carga limite. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 5$ mV s^{-1} . $j = 1$ mA cm^{-2} . Eletrólito suporte: $LiClO_4$ 0,1 mol L^{-1} .



Fonte: A autora

Pode ser observado a partir dos resultados de VC da Figura 2.5a que a intensidade máxima de corrente para eletropolimerização do PY é obtida aplicando-se o potencial de 1,0 V. As CGCD (Figura 2.5b) apresentam tempo de carga/descarga similar para $E = 1,0$ e 1,2 V, sendo os valores de C_s calculados para estes potenciais de polimerização de 824 e 804 mF cm^{-2} , respectivamente. A Figura 2.5c representa os valores de C_s obtidos para os diferentes potenciais de eletrodeposição, confirmando como condições otimizadas para o eletrodo CG/PPY o $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC.

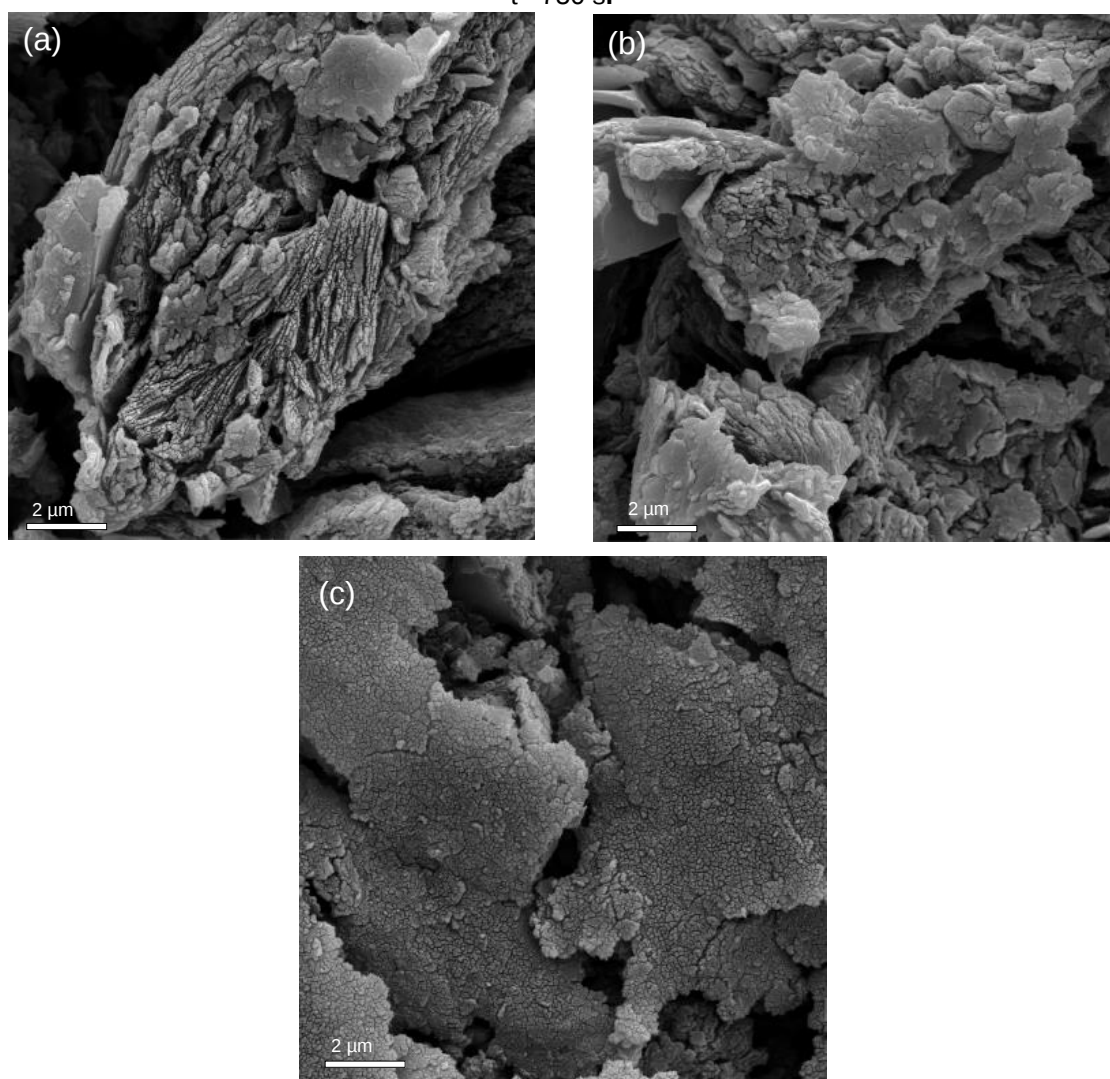
Figura 2. 5 – (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo o CG/PPY modificado por cronoamperometria potencioestática utilizando $q = 750$ mC e potencial aplicado de 0,8; 1,0 e 1,2 V. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 5$ mV s⁻¹. $j = 1$ mA cm⁻². Eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora

O eletrodo modificado CG/PPY também foi caracterizado por imagens de MEV/FEG e mapeamento de elementos por EDS (Figura 2. 6). Podem ser observadas imagens semelhantes para os eletrodos CG/PPY modificados por eletropolimerização em $E = 1,0$ V e q de 150 e 450 mC (Figura 2. 6a-b). A imagem da superfície do eletrodo CG/PPY modificado por $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC (Figura 2. 6c) mostra estruturas globulares, geralmente observadas para PPY eletropolimerizado (HOSTERT et al., 2016b), além da superfície estar totalmente recoberta nessas condições. O mapeamento de elementos EDS para o eletrodo CG/PPY, obtido com $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC, apresentou 27,17%, 0,12% e 72,71% massa total para carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente. A presença de Nitrogênio indica a formação de PPY na superfície do CG.

Figura 2. 6 – Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY com polimerização em $E = 1,0 \text{ V}$ e carga de (a) 150 mC, (b) 450 mC e (c) 750 mC. Condições de expansão do CG: $E = 2,0 \text{ V}$ e $t = 750 \text{ s}$.



Fonte: A autora.

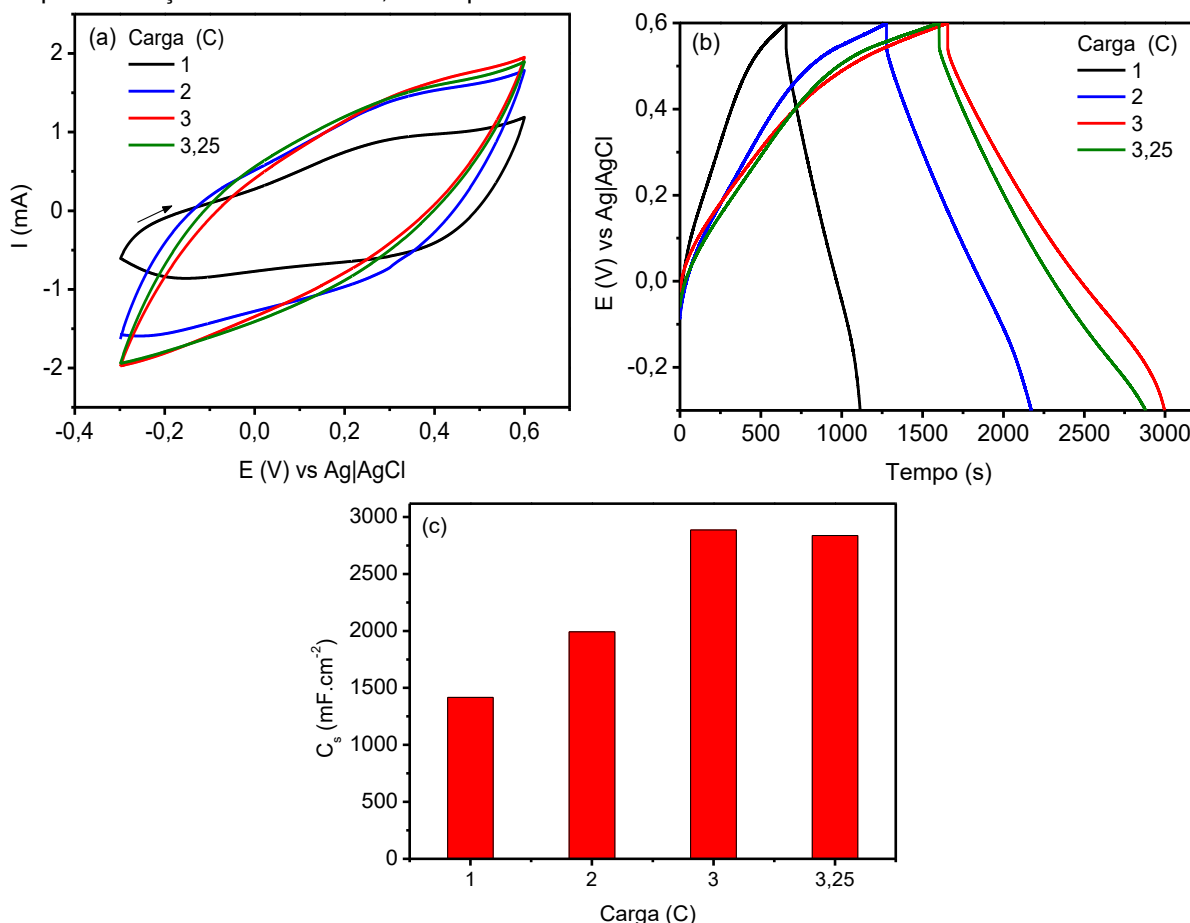
2.4.3 Eletropolimerização da PANI

A combinação de polímeros condutores na modificação de eletrodos tem apresentado resultados positivos, conforme estudos encontrados na literatura, para o aumento das propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado. Dessa maneira, o eletrodo de CG/PPY, obtido nas condições otimizadas por cronoamperometria potencioestática, foi modificado pela eletropolimerização da PANI, obtendo-se os eletrodos modificados CG/PPY/PANI. Para eletropolimerização da PANI utilizou-se solução de ANI $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, otimizando-se o potencial de polimerização (E) e carga galvanostática limitante (q).

Os parâmetros para eletropolimerização da PANI foram otimizados e os resultados de VC e CGCD para os eletrodos CG/PPY/PANI, realizados em LiClO_4 $0,1$

mol L⁻¹, estão dispostos na Figura 2. 7. Pode ser observado um aumento da corrente com o aumento da carga utilizada, com pequeno decréscimo da mesma a partir de $q = 3,25$ C (Figura 2. 7a). As CGCD obtidas para diferentes valores de carga de polimerização (Figura 2. 7b) apresentaram tempo máximo de descarga para $q = 3$ C. Na Figura 2. 7c observa-se o incremento significativo na C_s para o eletrodo com o aumento da carga de polimerização até um máximo em 3 C. Os valores de C_s calculados foram de 1417, 1992, 2886 e 2838 mF cm⁻² para 1, 2, 3 e 3,25 C, respectivamente (Figura 2. 7c). Com base nesses resultados, foi definido $q = 3$ C para o eletropolimerização da PANI sobre CG/PPY, devido as melhores características capacitivas do eletrodo.

Figura 2. 7 - (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo CG/PPY/PANI com eletropolimerização da PANI em potencial de 0,7 V e carga de 1, 2, 3 e 3,25 C. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 5$ mV s⁻¹. $j = 2$ mA cm⁻². Eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Condições de expansão do CG: E = 2,0 V e t = 750 s. Condições de polimerização do PPY: E = 1,0 V e q = 750 mC.

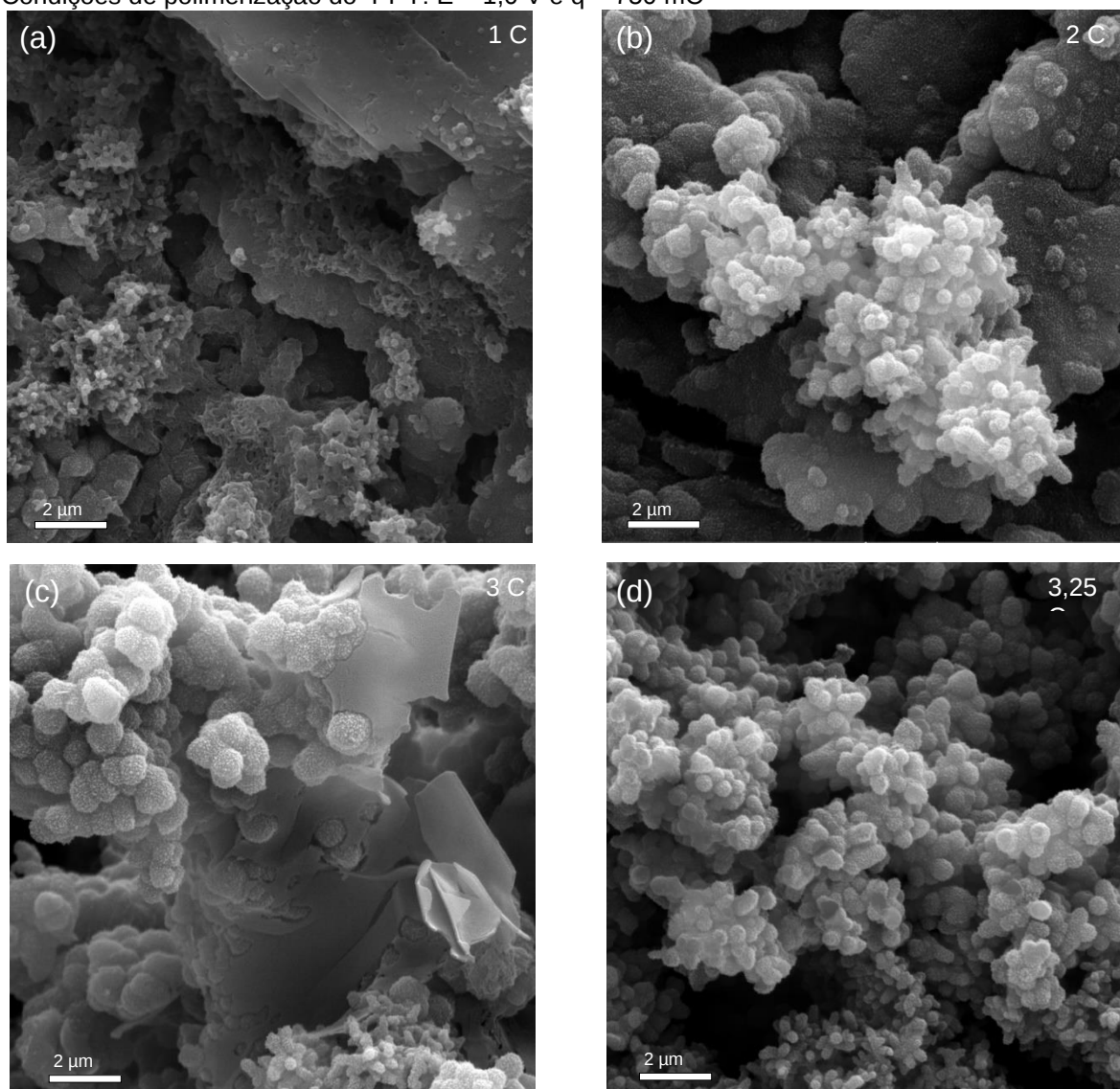


Fonte: A autora

Com intuito de verificar as características morfológicas dos eletrodos CG/PPY/PANI foram obtidas imagens de MEV/FEG (Figura 2.8). Nas imagens é possível observar nanoestruturas globulares típicas de polímeros condutores.

(HOSTERT et al., 2016b; QUINTANILHA et al., 2014) A imagem da superfície do eletrodo CG/PPY/PANI com carga de 1C para polimerização PANI (Figura 2.8a) mostra estruturas globulares, geralmente observadas para PPY eletropolimerizado. (HOSTERT et al., 2016b) Para maiores cargas de polimerização da PANI (Figura 2.8b-d), observa-se estruturas globulares para todos os eletrodos, atribuídas a presença da PANI. O mapeamento de elementos EDS para o eletrodo CG/PPY/PANI foi realizado para o eletrodo CG/PPY/PANI com carga de 3C para polimerização da PANI, sendo obtido valores de $69,21 \pm 0,49\%$ de massa de carbono, $10,32 \pm 0,55\%$ de massa do nitrogênio e $19,33 \pm 0,28\%$ de massa para o oxigênio. O aumento da quantidade de Nitrogênio, em relação a quantidade de 0,12% presente no eletrodo CG/PPY, evidencia a maior quantidade de polímero condutor (PANI e PPY) no eletrodo modificado CG/PPY/PANI.

Figura 2. 8 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY/PANI com polimerização em $E = 0,7$ V e carga de (a) 1 C, (b) 2 C, (c) 3 C e (d) 3,25 C. Condições de expansão: $E = 2,0$ V e $t = 750$ s. Condições de polimerização do PPY: $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC

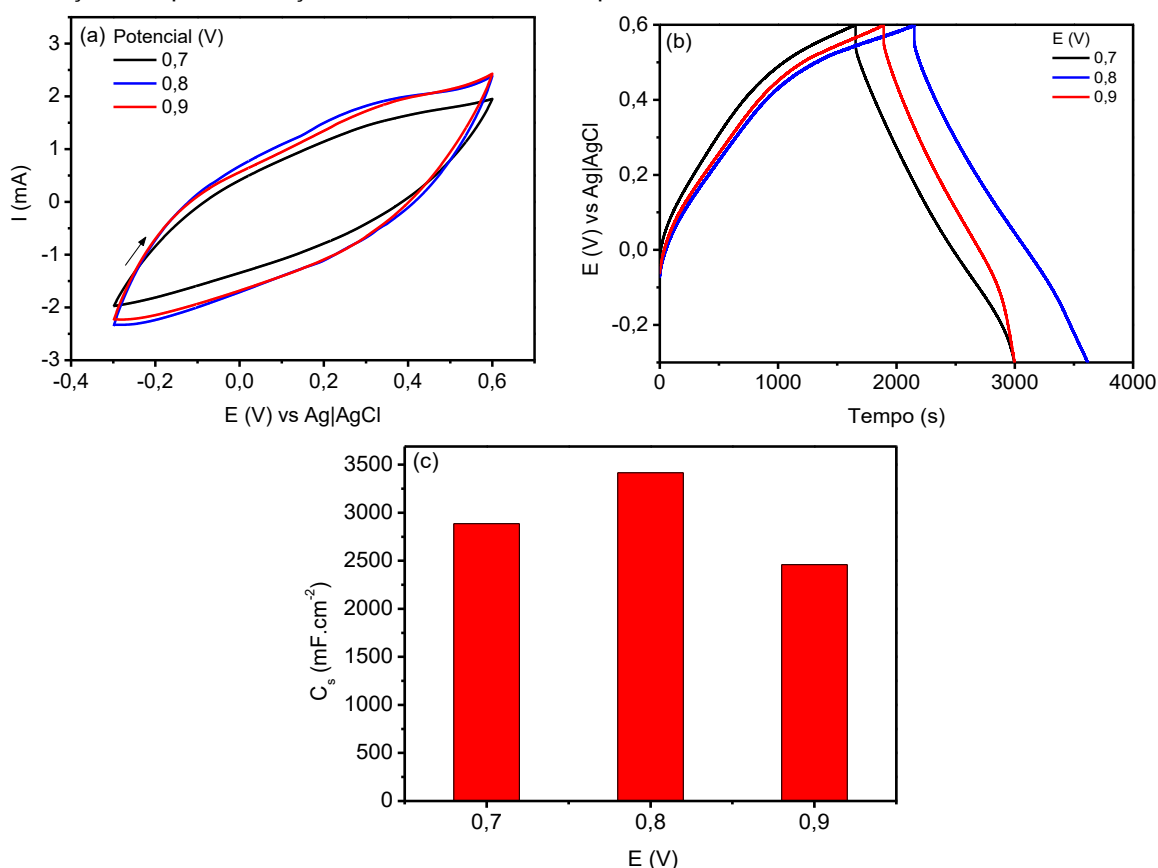


Fonte: A autora

Com o objetivo de verificar o melhor potencial de polimerização do eletrodo modificado CG/PPY/PANI, foram realizadas análises fixando-se em $E = 0,7$; $0,8$ e $0,9$ V, com base nos valores de eletropolimerização da PANI encontrados na literatura. (GUPTA; PRICE, 2016; REBIS; MILCZAREK, 2016). A partir dos resultados de VC (Figura 2. 9a), pode ser observado um pequeno acréscimo de corrente ao aumentar de $0,7$ V para $0,8$ V, e resultados similares para eletropolimerização da PANI em $E = 0,8$ e $0,9$ V. No entanto, as CGCD (Figura 2. 9b) apresentam tempo de carga/descarga diferentes, sendo maior para $E = 0,8$ V. Os valores de C_s calculados para $E = 0,7$; $0,8$ e $0,9$ V são 2886 , 3416 e 2459 mF cm⁻², respectivamente (Figura 2. 9c). Este comportamento indica melhor característica eletroquímica para o eletrodo CG/PPY/PANI obtido em $E = 0,8$ V ($q = 3$ C). Com base nos resultados obtidos, as

condições otimizadas para o eletrodo CG/PPY/PANI foram $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC para eletropolimerização do PPY e $E = 0,8$ V e $q = 3,0$ C para eletropolimerização da PANI.

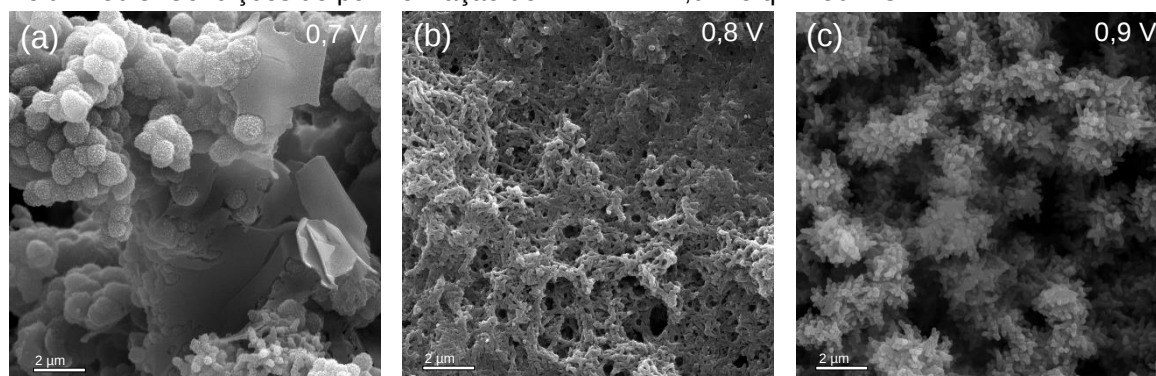
Figura 2. 9 - (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para eletrodo CG/PPY/PANI com eletropolimerização da PANI utilizando $q = 3$ C e potencial aplicado de 0,7, 0,8 e 0,9 V. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 5$ mV s⁻¹. $j = 2$ mA cm⁻². Eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Condições de expansão do CG: $E = 2,0$ V e $t = 750$ s. Condições de polimerização do PPY: $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC.



Fonte: A autora.

A Figura 2. 10 apresenta imagens MEV/FEG para análise das características morfológicas dos eletrodos CG/PPY/PANI com polimerização da PANI em diferentes potenciais ($E = 0,7$ V, $0,8$ V e $0,9$ V). O eletrodo CG/PPY/PANI obtido em $E = 0,8$ V (Figura 2. 10b) apresentou superfície mais homogênea, devido ao formato e tamanho das estruturas formadas nesse potencial de polimerização, resultando em maior área de contato e, conseqüentemente, melhores características eletroquímicas. Desta maneira, as condições otimizadas para obtenção do eletrodo modificado CG/PPY/PANI são expansão do CG em $E = 2,0$ V e $t = 750$ s, polimerização do PPY em $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC e polimerização da PANI em $E = 0,8$ V e $q = 3$ C.

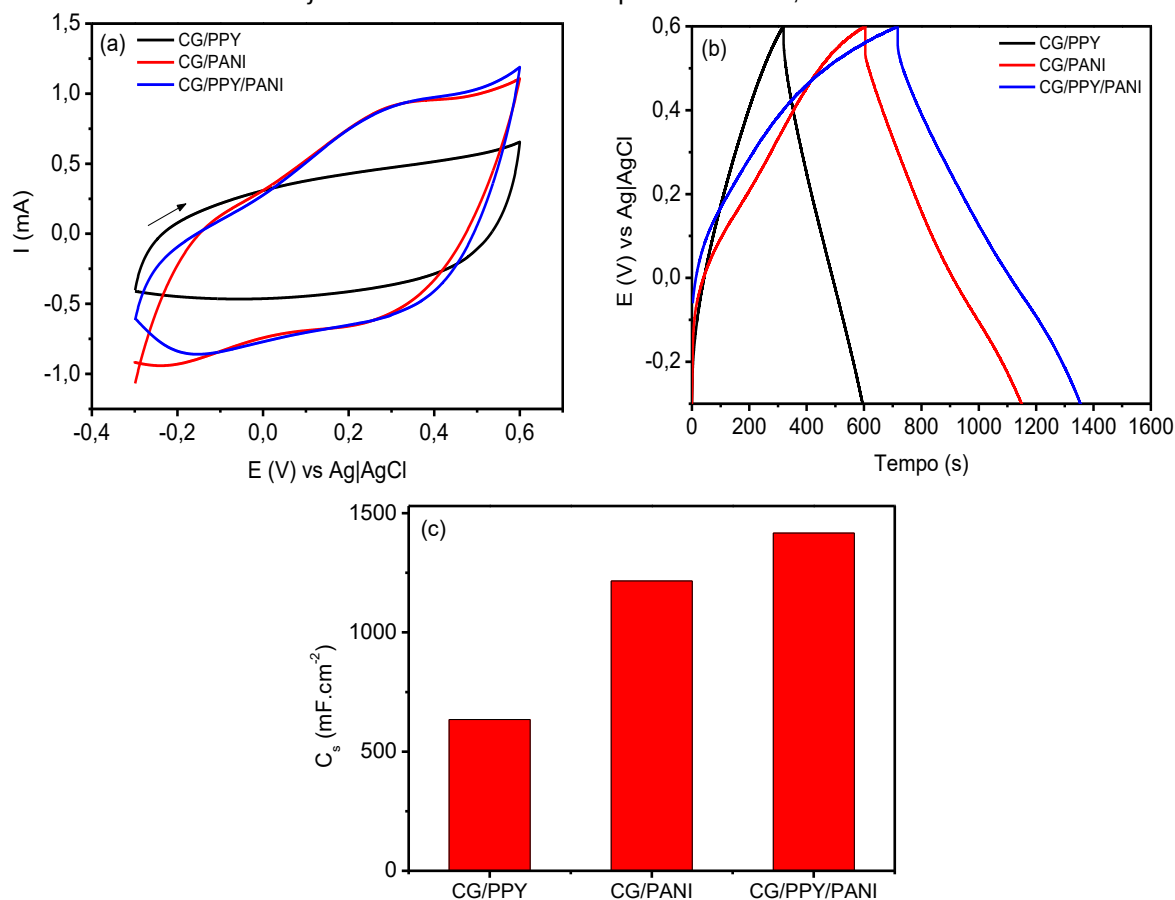
Figura 2. 10 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY/PANI utilizando carga limite de 3 C e potencial de polimerização de (a) 0,7 V, (b) 0,8 V e (c) 0,9 V. Condições de expansão: $E = 2,0$ V e $t = 750$ s. Condições de polimerização do PPY: $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC



Fonte: A autora.

Para verificar a influência da adição de PANI no eletrodo modificado foram comparados resultados eletroquímicos do CG/PPY otimizado anteriormente ($E = 1,0$ V e $q = 750$ mC), CG/PANI ($E = 0,7$ V e $q = 1$ C) e CG/PPY/PANI (PPY: $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC; PANI: $E = 0,7$ V e $q = 1$ C), todos modificados por cronoamperometria potenciométrica e utilizando como substrato o eletrodo CG expandido. Os resultados de VC (Figura 2.11a) mostraram menores valores de corrente para o eletrodo CG/PPY, sendo observado voltamogramas quase sobrepostos para os eletrodos CG/PANI e CG/PPY/PANI. A diferença entre estes eletrodos é evidenciada nos resultados de cronoamperometria (Figura 2.11b). Nota-se que a CGCD para o eletrodo CG/PPY/PANI apresenta maior tempo de carga/descarga, sendo confirmado pelo cálculo de C_s que a incorporação da PANI no eletrodo resulta em incremento na resposta eletroquímica. Na Figura 2.11c observa-se o incremento significativo na C_s do eletrodo CG/PPY/PANI em comparação com os eletrodos modificados individualmente com cada polímero. Os valores calculados de C_s ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$) para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI foram 613, 1216 e 1417 mF cm^{-2} , respectivamente. Esse incremento nas propriedades supercapacitivas do eletrodo indica uma característica vantajosa para utilização da PANI no eletrodo modificado visando a futura aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

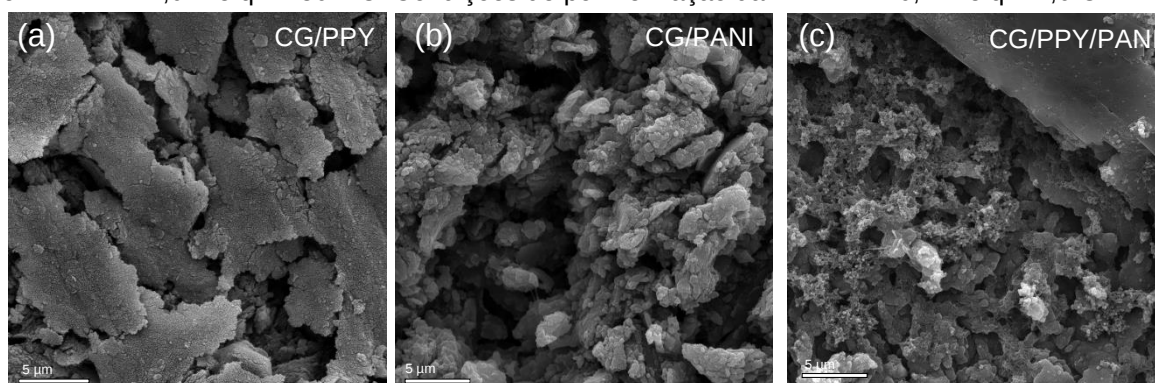
Figura 2. 11 – (a) VC, (b) CGCD e (c) C_s para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI. Condições de expansão do CG: $E = 2,0$ V e $t = 750$ s. Condições de polimerização do PPY: $E = 1,0$ V e $q = 750$ mC. Condições de polimerização da PANI: $E = 0,7$ V e $q = 1$ C. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 5$ mV s⁻¹. $j = 2$ mA cm⁻². Eletrólito suporte: LiClO₄ 0,1 mol. L⁻¹.



Fonte: A autora.

Com intuito de verificar as características morfológicas dos eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI foram obtidas imagens de MEV/FEG (Figura 2.12). Nas imagens é possível observar nanoestruturas globulares típicas de polímeros condutores. (HOSTERT et al., 2016b; QUINTANILHA et al., 2014). No eletrodo CG/PPY (Figura 2.12a) a superfície do eletrodo PPY mostra-se mais homogênea com relação ao eletrodo com eletropolimerização de PANI (Figura 2.12b). Sendo mais evidente a heterogeneidade da superfície no eletrodo CG/PPY/PANI (Figura 2.12 c) com aglomerado de estruturas globulares indicando a presença de PANI. (QUINTANILHA et al., 2014)

Figura 2. 12 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo (a) CG/PPY, (b) CG/PANI e (c) CG/PPY/PANI. Condições de expansão do CG: $E = 2,0 \text{ V}$ e $t = 750 \text{ s}$. Condições de polimerização do PPY: $E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$. Condições de polimerização da PANI: $E = 0,7 \text{ V}$ e $q = 1,0 \text{ C}$.

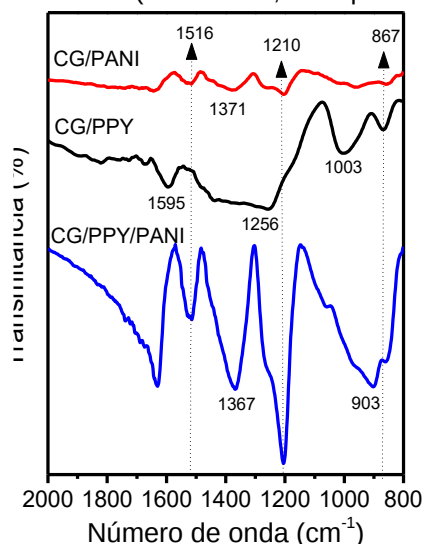


Fonte: A autora.

2.4.4 Caracterização espectroscópica do eletrodo CG/PPY/PANI

Os espectros FTIR para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI são apresentados na Figura 2. 13. Os eletrodos utilizados para obtenção dos espectros de FTIR são: CG/PPY ($E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$), CG/PANI ($E = 0,7 \text{ V}$ e $q = 1 \text{ C}$) e CG/PPY/PANI (PPY: $E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$; PANI: $E = 0,7 \text{ V}$ e $q = 3 \text{ C}$).

Figura 2. 13 – Espectros FTIR para os eletrodos modificados CG/PPY ($E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$), CG/PANI ($E = 0,7 \text{ V}$ e $q = 1 \text{ C}$) e CG/PPY/PANI (PPY: $E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$; PANI: $E = 0,8 \text{ V}$ e $q = 3 \text{ C}$).



Fonte: A autora.

O espectro FTIR do eletrodo modificado CG/PPY apresentou bandas em 868 e 1003 cm^{-1} atribuídas às vibrações C–H e =C–H fora do plano, respectivamente. (LIANG et al., 2015; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009) A banda referente ao estiramento C–N é observada em 1256 cm^{-1} . A banda referente às

vibrações no anel pirrol é observada em 1595 cm^{-1} . (DUBAL et al., 2013; LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015)

No espectro obtido para o eletrodo CG/PANI observam-se as bandas referentes às vibrações C–H, C–H fora do plano e C–H no plano em 854 , 962 e 1371 cm^{-1} , respectivamente. (LIANG et al., 2015; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009; YUAN et al., 2016) A banda referente ao estiramento C–N é observada em 1204 cm^{-1} e a banda atribuída às vibrações do anel pirrol é observada em 1531 cm^{-1} . (DUBAL et al., 2013; LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015)

Para o eletrodo CG/PPY/PANI as bandas referentes às flexões C–H e C–H fora do plano são observadas em 860 e 903 cm^{-1} , respectivamente. A banda relatada para a vibração C–H no plano aparece em 1367 cm^{-1} para o eletrodo CG/PPY/PANI, e em 1371 cm^{-1} no espectro de CG/PANI. (LIANG et al., 2015; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009; YUAN et al., 2016) As bandas atribuídas ao estiramento C–N e vibrações do anel pirrol são observadas em 1210 e 1516 cm^{-1} , respectivamente. (DUBAL et al., 2013; LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015)

Os deslocamentos das bandas dos espectros de CG/PPY e CG/PANI para o espectro do eletrodo CG/PPY/PANI indicam a interação que ocorre com a combinação desses polímeros condutores na modificação do eletrodo. As principais bandas observadas para os eletrodos modificados são apresentadas na Tabela 2. 1.

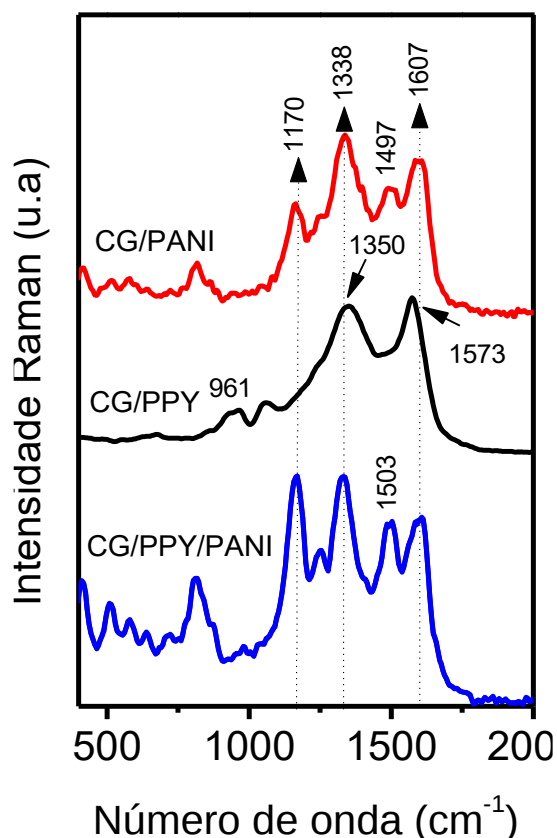
Tabela 2. 1 - Atribuições das principais bandas FTIR observadas para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI.

Atribuição	Número de onda observado (cm^{-1})		
	CG/PPY	CG/PANI	CG/PPY/PANI
δ C–H (PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009)	868	854	860
δ =C–H fora do plano (LIANG et al., 2015)	1003	962	903
ν C–N (LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015)	1256	1204	1210
δ =C–H no plano (LIANG et al., 2015; YUAN et al., 2016)	-	1371	1367
Vibrações do anel pirrol (DUBAL et al., 2013; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009)	1595	1531	1516

Fonte: A autora

A espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI (Figura 2.14).

Figura 2. 14 – Espectros de espalhamento Raman para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI



Fonte: A autora.

As bandas “D” e “G” foram observadas, respectivamente, em número de onda de 1338 e 1607 cm^{-1} , tanto para o espectro do CG/PANI quanto para CG/PPY/PANI. Para o eletrodo CG/PPY, a banda “D” foi observada em 1350 cm^{-1} e a banda “G” em 1573 cm^{-1} . No espectro do CG/PPY/PANI prevalecem as bandas da PANI, uma vez que esta se encontra depositada na parte mais externa.

A razão entre as bandas I_D/I_G reflete a desordem relativa em estruturas de carbono, sendo obtidos os valores de 1,04; 0,98 e 1,15 para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI, respectivamente. Portanto, a eletropolimerização consecutiva de PPY e PANI na modificação do eletrodo resulta em maior desordem na superfície. (WAN; JIAO; LI, 2017)

A banda referente a vibração C–H no anel foi observada em 961 cm^{-1} para o eletrodo CG/PPY e deslocada para 1064 e 1170 cm^{-1} nos espectros dos eletrodos CG/PANI e CG/PPY/PANI. Nos espectros de CG/PANI e CG/PPY/PANI observa-se também a banda relativa ao estiramento C=C em 1497 e 1503 cm^{-1} , respectivamente. As atribuições das principais bandas observadas estão dispostas na Tabela 2. 2, com

os deslocamentos que indicam a interação entre os polímeros condutores utilizados na modificação do eletrodo.

Tabela 2. 2 - Atribuições das principais bandas de espalhamento Raman observadas para os eletrodos modificados CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI.

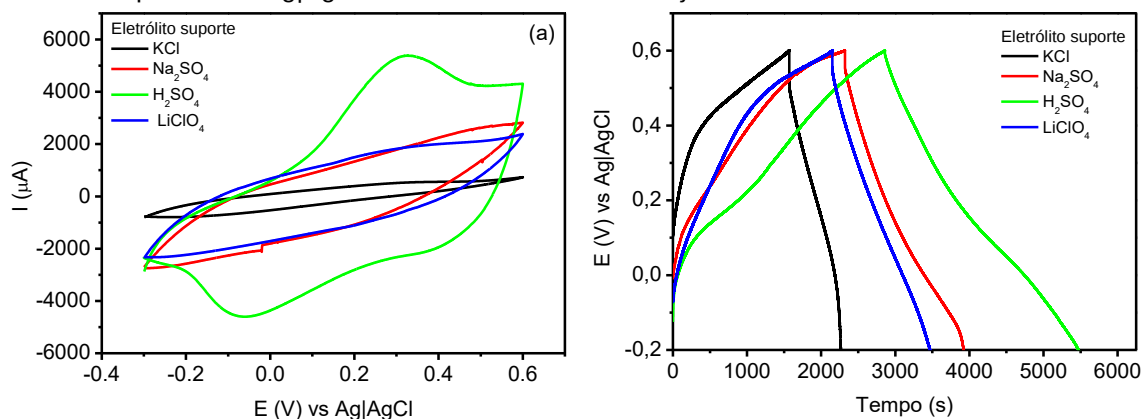
Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)		
	CG/PPY	CG/PANI	CG/PPY/PANI
Vibração C–H no anel	961	1064	1170
Banda “D”	1350	1338	1338
Banda “G”	1573	1607	1607
ν C=C	–	1497	1503

Fonte: A autora.

2.4.5 Caracterização eletroquímica do eletrodo CG/PPY/PANI

Para a caracterização eletroquímica do eletrodo CG/PPY/PANI otimizado, foi primeiramente realizado o estudo de eletrólito suporte com o objetivo de avaliar qual proporciona melhores propriedades eletroquímicas com aumento da corrente capacitiva e maior tempo de descarga nas CGCD. Foram utilizadas soluções de KCl, LiClO₄, Na₂SO₄ e H₂SO₄, em concentração de 0,1 mol L⁻¹. Na Figura 2.15a pode ser observado que os voltamogramas do CG/PPY/PANI apresentaram formato retangular para todos os eletrólitos, com exceção do obtido em H₂SO₄ que apresentou pico de corrente em aproximadamente 0,32 V, referente ao processo de redox da PANI. A CGCD também apresentou maior tempo de descarga para o eletrodo CG/PPY/PANI no eletrólito suporte H₂SO₄. Os valores de C_s calculados para o eletrodo CG/PPY/PANI foram 1577, 3416, 3742 e 6120 mF cm⁻² ($j = 2$ mA cm⁻²) para as análises em eletrólito suporte KCl, LiClO₄, Na₂SO₄ e H₂SO₄, respectivamente. Esse comportamento está relacionado as características dos eletrólitos utilizados. Os eletrólitos LiClO₄, Na₂SO₄ e KCl (eletrólitos neutros) apresentam menores concentrações de íons H⁺ e OH⁻, quando comparados ao H₂SO₄ (eletrólito ácido). (ZHONG et al., 2015) Desta forma, a maior quantidade de íons presentes na solução de H₂SO₄, em relação aos demais eletrólitos suportes testados, permite a protonação dos polímeros condutores, resultando em maior intercalação de carga.

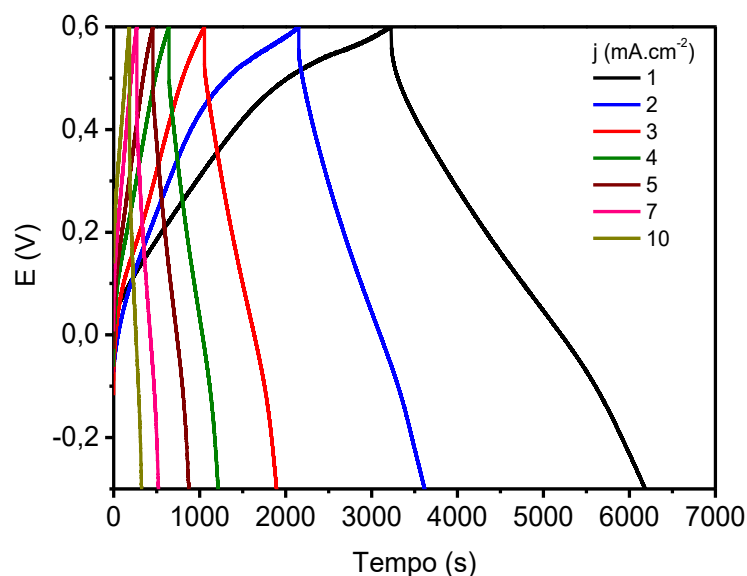
Figura 2. 15 – (a) VC e (b) CGCD para eletrodo CG/PPY/PANI otimizado em diferentes soluções de eletrólito suporte. ER: Ag|AgCl. CE: Platina. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: A autora

A caracterização dos eletrodos modificados CG/PPY/PANI foi realizada em eletrólito suporte LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que todas as análises de otimização haviam sido realizadas nesta solução. As CGCD obtidas em diferentes densidades de corrente ($j = 1$ a 10 mA cm^{-2}) são apresentadas na Figura 2. 16.

Figura 2. 16 – CGCD com diferentes valores de j (1, 2, 3, 4, 5, 7 e 20 mA cm^{-2}) para o eletrodo modificado CG/PPY/PANI. Condições de expansão do CG: $E = 2,0 \text{ V}$ e $t = 750 \text{ s}$. Condições de polimerização do PPY: $E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$. Condições de polimerização da PANI: $E = 0,8 \text{ V}$ e $q = 3 \text{ C}$. Eletrólito suporte LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora

Observa-se redução no tempo de carga/descarga com o aumento da densidade de corrente aplicada, este comportamento está relacionado a maior velocidade das reações quando ocorre o aumento nos valores de densidade de corrente aplicado. Isto ocorre pois em maiores valores de j a velocidade de retirada de elétrons é superior à velocidade da intercalação dos íons na matriz polimérica, resultando em menor

acúmulo de carga representado pelo menor tempo de carga e descarga observado nas CGCD. (DESHMUKH et al., 2015; DUPONT; DONNE, 2016) Essa relação pode ser observada na Tabela 2. 3, na qual é evidenciada a redução de C_s com o aumento de j .

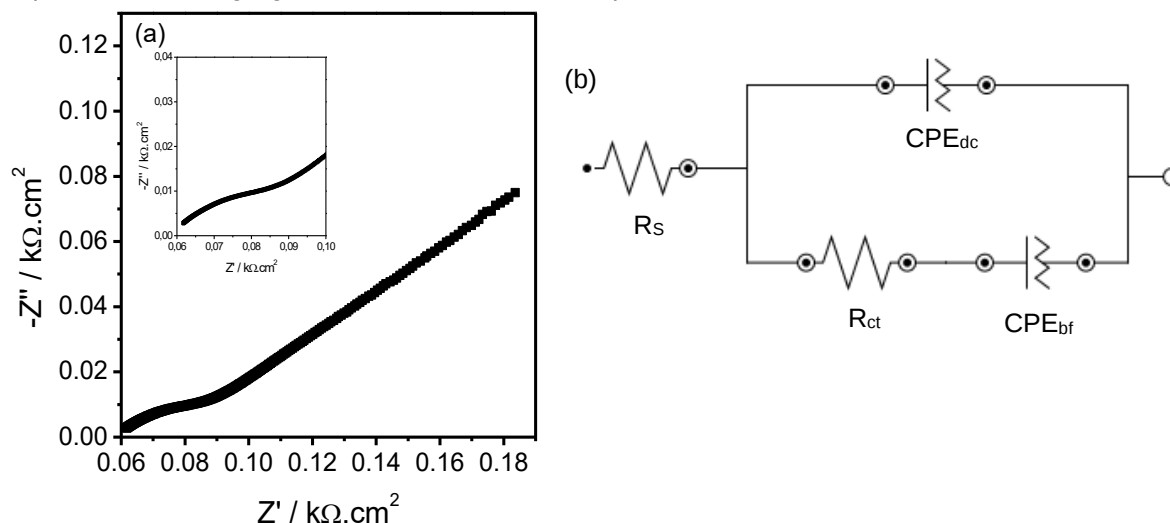
Tabela 2. 3 – Valores de C_s calculados para CGCD em diferentes valores de densidade de corrente.

j (mA cm ⁻²)	C_s (mF cm ⁻²)
1	3431,36
2	3416,39
3	2997,86
4	2791,62
5	2607,97
7	2320,35
10	1985,95

Fonte: A autora

Medidas de EIE foram realizadas para caracterizar o comportamento eletroquímico do eletrodo, o diagrama de Nyquist obtido para o CG/PPY/PANI otimizado está disposto na Figura 2. 17.

Figura 2. 17 – (a) Diagrama de Nyquist para o eletrodo CG/PPY/PANI otimizado. (b) Modelo de circuito equivalente. ER: Ag/AgCl. CE: Platina. Eletrólito suporte LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: A autora.

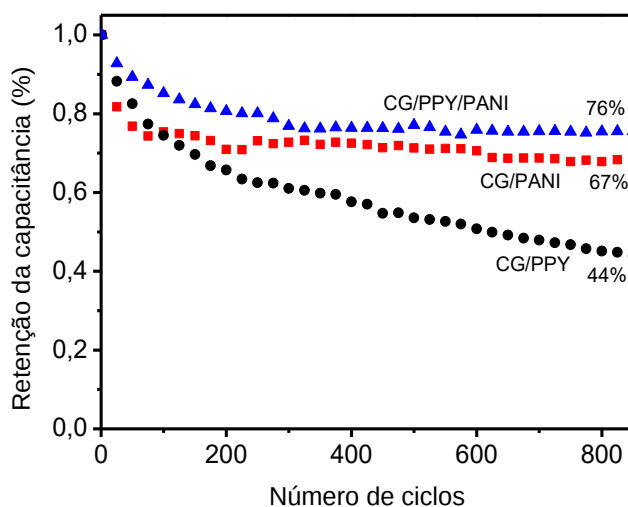
O modelo de circuito equivalente utilizado é o mesmo utilizado no Capítulo 1, item 1.4.2.1, nos resultados de EIE para o estudo da queda ôhmica dos filmes LbL (PANI-GA/OG)_n. Este modelo é composto por uma resistência em série (R_s), uma resistência a transferência de carga (R_{ct}), um elemento de fase constante (CPE_{dc}),

referente a capacitância de dupla camada (Q_{dc}) formada na interface eletrodo/eletrólito; um elemento de fase constante (CPE_{bf}), representando a resposta de baixa frequência da impedância dos dados devido a resposta capacitiva resultante da intercalação de íons na matriz polimérica, que representa a pseudocapacitância (Q_{bf}). Para o eletrodo modificado CG/PPY/PANI otimizado foram obtidos valores de $R_s = 59,3\Omega$, $R_{ct} = 24,0\Omega$, $Q_{dc} = 429 \mu F s^{n-1} cm^{-2}$ ($n_{dc} = 0,585$) e $Q_{bf} = 8990 \mu F s^{n-1} cm^{-2}$ ($n_{bf} = 0,394$).

2.4.6 Estudo da estabilidade do eletrodo CG/PPY/PANI

Estudo da retenção da capacitância foi realizado para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI, conforme resultados apresentados na Figura 2. 18. Utilizou-se densidade de corrente de $10 mA cm^{-2}$ para realizar 850 ciclos de CGCD consecutivos. O eletrodo CG/PPY foi o que apresentou menor capacidade de retenção da capacitância, com redução gradual com o número de ciclos, chegando a um valor de 44% da C_s inicial. Os eletrodos CG/PANI e CG/PPY/PANI apresentaram curvas de retenção da capacitância semelhantes, com redução aproximadamente 300 ciclos, mantendo-se estável após este número de ciclos, com 67% e 76% da C_s inicial, respectivamente. Esses resultados sugerem que a adição da PANI confere maior estabilidade ao eletrodo perante as CGCD, sendo mantidas por mais tempo as características do eletrodo.

Figura 2. 18 – Retenção da capacitância para os eletrodos CG/PPY, CG/PANI e CG/PPY/PANI. Eletrólito suporte $LiClO_4$ $0,1 mol L^{-1}$. $j = 10 mA cm^{-2}$.



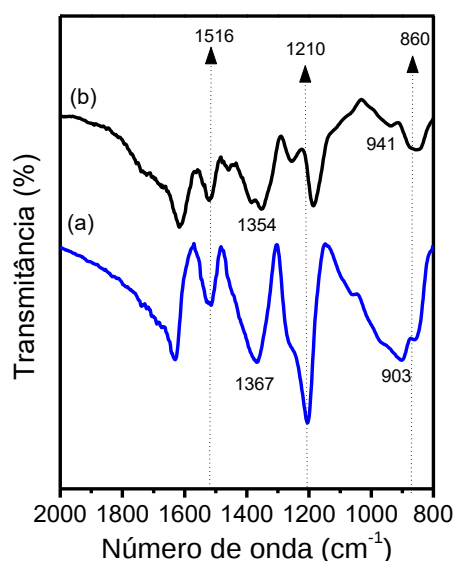
Fonte: A autora

Para verificar as alterações causadas pela utilização do eletrodo, foi realizada caracterização do CG/PPY/PANI após a realização de 850 ciclos de CGCD consecutivos. A Figura 2. 19 apresenta os resultados de FTIR para esse eletrodo em comparação com o eletrodo que foi submetido apenas uma CGCD.

O espectro do eletrodo modificado CG/PPY/PANI apresentou deslocamento das bandas em 903 e 1367 cm^{-1} atribuídas às vibrações =C-H fora do plano e no plano, respectivamente, para 941 e 1354 cm^{-1} , após a realização de 850 ciclos consecutivos de CGCD. (LIANG et al., 2015; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009) A banda em 860 cm^{-1} no espectro do CG/PPY/PANI, atribuída às vibrações C-H , não apresentou alteração (856 cm^{-1}) após o teste de estabilidade. A banda referente ao estiramento C-N é observada para o eletrodo CG/PPY/PANI deslocada de 1210 cm^{-1} para 1186 cm^{-1} , após 850 ciclos de CGCD. A banda referente às vibrações no anel pirrol é observada em 1516 cm^{-1} para o eletrodo CG/PPY/PANI antes do estudo de estabilidade e, após este estudo, em 1522 cm^{-1} . (DUBAL et al., 2013; LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015)

Foram observados deslocamentos das bandas no espectro do eletrodo CG/PPY/PANI submetido ao estudo de estabilidade em relação ao mesmo antes do estudo, indicando que a utilização do filme *LbL* altera as características dos polímeros. No entanto, algumas das características do eletrodo mesmo relacionadas ao deslocamento das bandas após 850 ciclos de CGCD são mantidas, tais como, a estabilidade e as propriedades supercapacitivas. As principais bandas observadas são apresentadas na Tabela 2. 4.

Figura 2. 19 – Espectros FTIR para os eletrodos CG/PPY/PANI após (a) 1 ciclo e (b) 850 ciclos de CGCD



Fonte: A autora

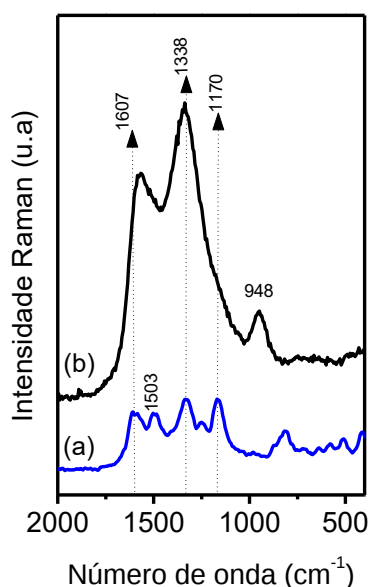
Tabela 2. 4 - Atribuições das principais bandas FTIR observadas para o eletrodo CG/PPY/PANI após 1 ciclo e 850 ciclos de CGCD

Atribuição	Número de onda observado (cm ⁻¹)	
	1 ciclo	850 ciclos
δ C–H (PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009)	860	856
δ =C–H fora do plano (LIANG et al., 2015; YUAN et al., 2016)	903	941
ν C–N (LEI et al., 2014; LIANG et al., 2015)	1210	1186
δ =C–H no plano (LIANG et al., 2015; YUAN et al., 2016)	1367	1354
Vibrações do anel pirrol (DUBAL et al., 2013; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009)	1516	1522

Fonte: A autora

O eletrodo CG/PPY/PANI também foi caracterizado por espectroscopia Raman após o estudo de estabilidade e os resultados estão dispostos na Figura 2. 20.

Figura 2. 20 – Espectros de espalhamento Raman para os eletrodos CG/PPY/PANI após (a) 1 ciclo e (b) 850 ciclos de CGCD



Fonte: A autora

No espectro do eletrodo CG/PPY/PANI após 850 ciclos de CGCD foi observado o deslocamento da banda “G” de 1607 cm⁻¹ para 1567 cm⁻¹. A banda “D” apareceu em mesmo comprimento de onda após o estudo de estabilidade (1338 cm⁻¹). A razão entre as bandas I_D/I_G foi de 1,15 e 1,22 para o eletrodo CG/PPY/PANI antes e após 850 ciclos de CGCD, respectivamente. Esses resultados refletem maior desordem nas estruturas de carbono após o eletrodo ser submetido a sucessivas sequências de CGCD. (WAN; JIAO; LI, 2017) A maior intensidade observada para as bandas “D” e “G” no eletrodo CG/PPY/PANI após 850 ciclos indicam que a superfície do eletrodo CG está mais exposta, provavelmente devido a lixiviação dos polímeros.

A banda referente a vibração C–H no anel foi observada em 1170 cm^{-1} para o eletrodo CG/PPY/PANI antes do estudo de estabilidade e deslocada para 948 cm^{-1} para o eletrodo após 850 ciclos de CGCD. As principais atribuições das bandas de espalhamento Raman estão dispostas na Tabela 2.5.

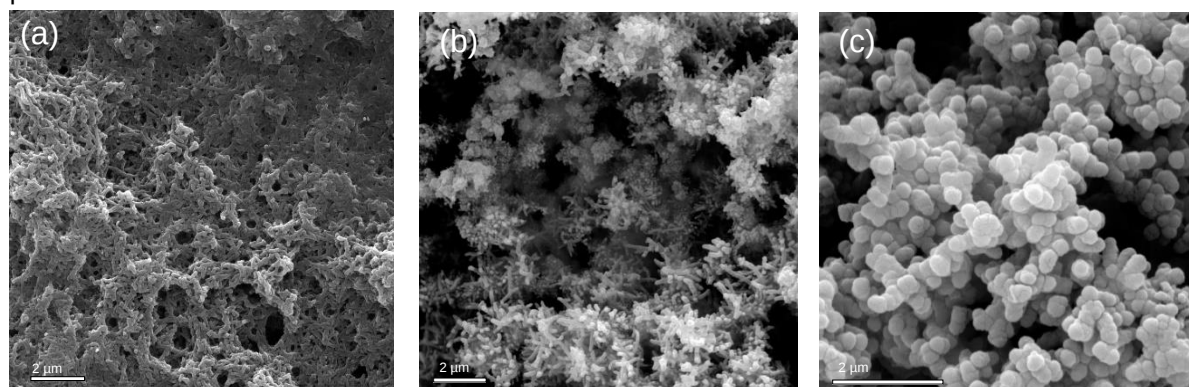
Tabela 2. 5 - Atribuições das principais bandas de espalhamento Raman observadas para os eletrodos CG/PPY/PANI após 1 ciclo e 850 ciclos de CGCD

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	
	1 ciclo	850 ciclos
Vibração C–H no anel	1170	948
Banda “D”	1338	1338
Banda “G”	1607	1567
$\nu\text{ C}=\text{C}$	1503	–

Fonte: A autora

Para caracterização morfológica, foram obtidas imagens MEV/FEG do eletrodo CG/PPY/PANI após 850 ciclos de CGCD (Figura 2.21). Foram observadas mudanças na superfície do eletrodo CG/PPY/PANI (Figura 2.21a), após a ciclagem consecutiva, principalmente com relação ao recobrimento homogêneo da superfície. Observa-se nas imagens do eletrodo CG/PPY/PANI após 850 ciclos de CGCD a formação de poros na superfície do eletrodo e formação de estruturas cilíndricas aglomeradas (Figura 2.21b). De maneira geral, nas análises espectroscópicas observa-se que o eletrodo CG/PPY/PANI apresentou maior intensidade para as bandas do carbono, indicando possível lixiviação dos polímeros condutores, o que pode ser confirmada pelas imagens obtidas para o eletrodo após 850 ciclos. Houve uma notável modificação em sua morfologia, principalmente tornando-a mais porosa, conforme evidenciado nas imagens MEV/FEG. A Figura 2.21c apresenta uma ampliação da superfície do eletrodo após os 850 ciclos de CGCD, evidenciando as estruturas cilíndricas características de polímeros condutores presentes na superfície, confirmando que ainda estão presentes na superfície do eletrodo.

Figura 2. 21 - Imagens representativas MEV/FEG para eletrodo CG/PPY/PANI (a) otimizado e (b-c) após 850 ciclos consecutivos de CGCD



Fonte: A autora

A Tabela 2. 6 apresenta trabalhos similares encontrados na literatura com os valores de C_s e retenção de capacitância obtidos. Nota-se que o eletrodo obtido neste trabalho apresenta capacidade de retenção da C_s similar aos trabalhos relatados na literatura, demonstrando boa estabilidade perante o número de ciclos. A comparação dos valores de capacitância obtidos, devido a padronização pela área do eletrodo, é limitada para comparação com a literatura que, muitas vezes, apresenta esses valores padronizados pela massa. No entanto, o valor de C_s obtido para o eletrodo CG/PPY/PANI mostrou-se alto perante os valores observados para eletrodos similares compostos por PPY e PANI.

Tabela 2. 6 – Comparação entre os valores de C_s e retenção da capacitância para diferentes eletrodos encontrados na literatura em relação ao eletrodo CG/PPY/PANI modificado

Eletrodo	C_s	j	Capacidade de retenção	Referência
CG/PPY/PANI	3416 mF cm ⁻²	2 mA cm ⁻²	76% (850 ciclos)	Neste trabalho
PAn-PPy-Grt-Sp ^a	55,4 mF cm ⁻²	0,3 mA cm ⁻²	80% (3000 ciclos)	(ALCARAZ-ESPINOZA; DE OLIVEIRA, 2018)
PANI-PPY	723 F g ⁻¹	5 mA cm ⁻²	84% (2000 ciclos)	(DUBAL et al., 2013)
PPY/PANI	348 F g ⁻¹	1,0 A g ⁻¹	51,6% (100 ciclos)	(LEI et al., 2014)
PPY/PANI/TiN ^b	288,4 F g ⁻¹	1,0 A g ⁻¹	78% (200 ciclos)	(XIE; WANG, 2016)

^aPAn-PPy-Grt-Sp – Polianilina montada em uma camada de polipirrol depositado em traços de lápis de grafite em lixa. ^bTiN - nanotubos de nitreto de titânio.

Fonte: A autora

2.5 CONCLUSÕES PARCIAS

O eletrodo modificado CG/PPY/PANI foi otimizado com base nas características eletroquímicas para aplicação como dispositivo de armazenamento de energia. A primeira etapa consistiu no tratamento do eletrodo de carbono para expansão das camadas de grafite, o que resultou em aumento na área eletroativa nas condições otimizadas de $E = 2,0 \text{ V}$ e $t = 750 \text{ s}$. Em seguida, foram otimizados os parâmetros para eletropolimerização de PPY e PANI no CG expandido. Maiores valores de C_s foram obtidos para a eletropolimerização de PPY em $E = 1,0 \text{ V}$ e $q = 750 \text{ mC}$ e eletropolimerização de PANI em $E = 0,8 \text{ V}$ e $q = 3 \text{ C}$. O eletrodo CG/PPY/PANI apresentou valor de C_s de 3416 mF cm^{-2} ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$). Este foi caracterizado por Raman e FTIR, observando-se deslocamento das principais bandas com relação aos eletrodos modificados com os polímeros individualmente (CG/PPY e CG/PANI), indicando a interação entre os polímeros condutores. Estudo de retenção da capacitância do eletrodo otimizado CG/PPY/PANI evidenciou que este mantém 76% de C_s após 850 ciclos de CGCD, a qual foi maior em relação a retenção da capacitância apresentada pelos eletrodos CG/PPY e CG/PANI. Estudos em diferentes eletrólitos suporte indicaram que a utilização de H_2SO_4 proporciona maiores valores de C_s , o que é desejável para a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. O eletrodo CG/PPY/PANI foi submetido a caracterização por Raman, FTIR e MEV/FEG após a realização de 850 ciclos de CGCD. Os resultados obtidos evidenciaram a ocorrência de alterações na superfície do eletrodo em relação a caracterização realizada antes de ser submetido a ciclos de CGCD sucessivos, no entanto, sem grandes modificações na sua resposta eletroquímica. Os resultados obtidos evidenciam a potencialidade para aplicação do eletrodo CG/PPY/PANI em dispositivos de armazenamento de energia devido às características como boa estabilidade do eletrodo e alta capacitância específica.

CAPÍTULO 3 - CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

3.1 CONCLUSÕES GERAIS

O eletrodo modificado com filmes *LbL* (PANI-GA/OG)_n apresentou propriedades supercapacitivas que permitem sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, além das propriedades eletroquímicas que possibilitam uma segunda aplicação como sensor para monitoramento de pH. A utilização do compósito PANI-GA foi de extrema importância na construção de filmes pela técnica *LbL* devido sua boa solubilidade em água. O OG utilizado foi obtido a partir de carbono grafite de pilhas exauridas sendo, portanto, um material de baixo custo, além de possibilitar o reaproveitamento de um resíduo e suas propriedades permitirem a solubilidade em água. A escolha dos materiais resultou na construção de filmes homogêneos e com crescimento linear e comportamento sinérgico. As características obtidas para o filme *LbL* (PANI-GA/OG)_n mostraram-se promissoras para sua aplicação em dispositivos eletroquímicos, sendo vantajosa a construção do filme perante o uso dos compósitos individualmente.

O eletrodo modificado CG/PPY/PANI apresentou resposta eletroquímica superior ao uso desses polímeros individualmente (CG/PANI e CG/PPY). A otimização deste eletrodo foi baseada em suas características eletroquímicas com o objetivo de incrementar as propriedades do mesmo para aplicação como dispositivo de armazenamento de energia. O uso de eletrodo de carbono grafite (CG) obtido a partir de pilhas exauridas é um diferencial devido ao baixo custo de material e reaproveitamento de resíduo. O tratamento do eletrodo de carbono para expansão das camadas de grafite, resultou em aumento na área eletroativa para eletropolimerização. Assim, a obtenção do eletrodo modificado CG/PPY/PANI resultou em propriedades eletroquímicas promissoras para aplicação como supercapacitor, tais como, alta capacitância específica e boa estabilidade.

Dessa maneira, neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos modificados por meio de diferentes técnicas utilizando a associação de polímeros condutores e materiais de carbono, de baixo custo, obtidos a partir de resíduos de pilhas exauridas, com alta estabilidade e retenção da C_s acima de 70%. Tais sistemas apresentaram características eletroquímicas que podem ser exploradas para diversas aplicações eletroquímicas como desenvolvimento de sensores, biossensores ou dispositivos de armazenamento de energia.

3.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Algumas propostas para continuidade desse trabalho são descritas a seguir:

- Combinar a PANI-GA para construção de filmes *LbL* em associação com outros poliânions, objetivando aplicação eletroquímica;
- Desenvolver sensor óptico com o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ para determinação em amostras reais;
- Utilizar o sensor para monitoramento de pH desenvolvido com o filme *LbL* (PANI-GA/OG)₃ para determinação em amostras reais;
- Aplicar os eletrodos modificados CG/PPY/PANI associados em série para uso como dispositivo de armazenamento de energia;
- Modificar o eletrodo CG expandido empregando-se outras combinações de polímeros e/ou óxidos metálicos, a partir da técnica de eletrodeposição, com objetivo de aplicação em dispositivos de armazenamento de energia;

REFERÊNCIAS

- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J.; DE OLIVEIRA, H. P. Flexible supercapacitors based on a ternary composite of polyaniline/polypyrrole/graphite on gold coated sandpaper. **Electrochimica Acta**, v. 274, p. 200–207, 2018.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE n 899, 29 de maio de 2003**, 2003.
- ARSOV, L. D.; PLIETH, W.; KOSSMEHL, G. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; Influence of the potential on the degradation of polyaniline. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, n. 5, p. 355–361, 1998.
- BARSAN, M. M. et al. A new self-assembled layer-by-layer glucose biosensor based on chitosan biopolymer entrapped enzyme with nitrogen doped graphene. **Bioelectrochemistry**, v. 99, p. 46–52, 2014.
- CARVALHO, R. C.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; BRETT, C. M. A. Glassy carbon electrodes modified by multiwalled carbon nanotubes and poly(neutral red): A comparative study of different brands and application to electrocatalytic ascorbate determination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 4, p. 1675–1685, 2010.
- CHEE, W. K. et al. Performance of Flexible and Binderless Polypyrrole/Graphene Oxide/Zinc Oxide Supercapacitor Electrode in a Symmetrical Two-Electrode Configuration. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 88–94, 2015.
- CHEN, J. T. et al. Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte LbL assemblies by controlling pH of GO suspension to fabricate transparent and super gas barrier films. **Nanoscale**, v. 5, n. 19, p. 9081–9088, 2013.
- CHILLAWAR, R. R.; TADI, K. K.; MOTGHARE, R. V. Voltammetric techniques at chemically modified electrodes. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 399–418, 2015.
- CHO, C. et al. Stable n-type thermoelectric multilayer thin films with high power factor from carbonaceous nanofillers. **Nano Energy**, v. 28, p. 426–432, 2016.
- COCHET, M. et al. Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: Non-planar analysis. Part I. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, n. 11, p. 1029–1039, 2000.
- DA SILVA, J. E. P. et al. Influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, n. 8, p. 3077–3083, 2000.
- DA SILVA, J. E. P.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, S. I. C. DE. Characterization of conducting polyaniline blends by resonance Raman spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3 A, p. 322–327, 2005.
- DESHMUKH, P. R. et al. Polyaniline-RuO₂ composite for high performance supercapacitors: chemical synthesis and properties. **RSC Adv.**, v. 5, n. 36, p. 28687–28695, 2015.

DHIBAR, S. et al. Transition metal doped poly(aniline-co-pyrrole)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for high performance supercapacitor electrode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 625, p. 64–75, 2015.

DHIBAR, S.; DAS, C. K. Electrochemical performances of silver nanoparticles decorated polyaniline/graphene nanocomposite in different electrolytes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 486–497, 2015.

DÍEZ, N. et al. Highly packed graphene-CNT films as electrodes for aqueous supercapacitors with high volumetric performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 8, p. 3667–3673, 2018.

DÖNER, A.; TAŞKESEN, E.; KARDAŞ, G. Hydrogen evolution stability of platinum modified graphite electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11355–11359, 2014.

DUBAL, D. P. et al. Polyaniline-polypyrrole nanograined composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p. 240–247, 2013.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. Charge storage mechanisms in electrochemical capacitors: Effects of electrode properties on performance. **Journal of Power Sources**, v. 326, p. 613–623, 2016.

ESTEVAM, R. B. et al. Preparation and characterization of LbL films based on graphene oxide nanoparticles interacting with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 2–8, 2015.

FAN, X. et al. High-performance flexible electrode based on electrodeposition of polypyrrole/MnO₂ on carbon cloth for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 326, p. 357–364, 2016.

FANZIO, P. et al. Fully-Polymeric pH Sensor Realized by Means of a Single-Step Soft Embossing Technique. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 17, n. 5, p. 1–11, 2017.

FERDOWSI, G. S.; SEYEDSADJADI, S. A.; GHAFARINEJAD, A. Ni nanoparticle modified graphite electrode for methanol electrocatalytic oxidation in alkaline media. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 17–23, 2015.

FERREIRA, R. T. et al. **Processo de obtenção de Grafeno Através de Rota de Esfoliação Eletroquímica** Brasil, 2013.

FONSACA, J. E. S. et al. Graphene nanoribbons inducing cube-shaped Ag nanoparticle assemblies. **Carbon**, v. 93, p. 800–811, 2015.

GE, C. et al. Poly(aniline) nanowires in sol-gel coated ITO: A pH-responsive substrate for planar supported lipid bilayers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2677–2685, 2011.

GERMAN, N.; RAMANAVICIUS, A.; RAMANAVICIENE, A. Electrochemical deposition of gold nanoparticles on graphite rod for glucose biosensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 25–34, 2014.

GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

GOU, P. et al. Carbon nanotube chemiresistor for wireless pH sensing. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–6, 2014.

GUERRERO, A.; GARCIA-BELMONTE, G. Recent advances to understand morphology stability of organic photovoltaics. **Nano-Micro Letters**, v. 9, n. 1, p. 10, 2017.

GULER, E. et al. A novel functional conducting polymer as an immobilization platform. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, n. 1129010, p. 148–156, 2014.

GUPTA, S.; PRICE, C. Investigating graphene/conducting polymer hybrid layered composites as pseudocapacitors: Interplay of heterogeneous electron transfer, electric double layers and mechanical stability. **Composites Part B: Engineering**, v. 105, p. 46–59, 2016.

HE, D. N. et al. Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. **Rsc Advances**, v. 5, n. 16, p. 11966–11972, 2015.

HOSTERT, L. et al. One-pot sono electrodeposition of poly(pyrrole)/prussian blue nanocomposites: effects of the ultrasound amplitude in the electrode interface and electrocatalytical properties. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 822–830, 2016a.

HOSTERT, L. et al. Sonoelectrodeposition of poly(pyrrole) films: electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 774, p. 31–35, 2016b.

HSU, F. H.; WU, T. M. Polypyrrole/molybdenum trioxide/graphene nanoribbon ternary nanocomposite with enhanced capacitive performance as an electrode for supercapacitor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 3, p. 691–698, 2016.

HUANG, H. et al. Polaron Disproportionation Charge Transport in a Conducting Redox Polymer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 24, p. 13078–13083, 2017.

JAYMAND, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1287–1306, 2013.

JI, Y. et al. Electrochemical and electrochromic behaviors of polyaniline- graphene oxide composites on the glass substrate Ag nano-film electrodes prepared by vertical target pulsed laser deposition. **Dyes and Pigments**, v. 117, p. 72–82, 2015.

JIANG, F. et al. MoO₃/PANI coaxial heterostructure nanobelts by in situ polymerization for high performance supercapacitors. **Nano Energy**, v. 7, p. 72–79, 2014.

KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A. et al. Reagent-less amperometric glucose biosensor based on a graphite rod electrode layer-by-layer modified with 1,10-phenanthroline-5,6-dione and glucose oxidase. **Talanta**, v. 171, p. 204–212, 2017.

KIM, J. et al. Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions. **Materials Horizons**, v. 3, n. 6, 2016.

KONG, D. et al. Synergistic effect of Nitrogen-doped hierarchical porous carbon/graphene with enhanced catalytic performance for oxygen reduction reaction. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 144–150, 2017.

KUDIN, K. N. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2008.

KUMAR, N. A.; BAEK, J. Electrochemical supercapacitors from conducting polyaniline–graphene platforms. **Chemical Communications**, v. 50, n. 48, p. 6298–6308, 2014.

KUMARI, P. et al. A supramolecular approach to Polyaniline graphene nanohybrid with three dimensional pillar structures for high performing electrochemical supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 596–604, 2016.

LEE, T. et al. Hybrid multilayer thin film supercapacitor of graphene nanosheets with polyaniline: importance of establishing intimate electronic contact through nanoscale blending. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 39, p. 21092, 2012.

LEI, W. et al. One-step triple-phase interfacial synthesis of polyaniline-coated polypyrrole composite and its application as electrode materials for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 347–352, 2014.

LIANG, B. et al. Poly(aniline-co-pyrrole) on the surface of reduced graphene oxide as high-performance electrode materials for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 177, p. 335–342, 2015.

LIN, H. et al. Self-Assembled Graphene/Polyaniline/Co₃O₄ Ternary Hybrid Aerogels for Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 191, p. 444–451, 2016.

LIN, Z. et al. Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. **Materials Today**, v. 21, n. 4, p. 419–436, 2018.

LINDFORS, T.; IVASKA, A. pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 531, n. 1, p. 43–52, 2002.

LINDFORS, T.; KVARNSTRO, C.; IVASKA, A. Raman and UV–vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 518, n. 2, p. 131–138, 2002.

LIU, J. et al. High performance all-carbon thin film supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 823–830, 2015.

LIU, W. et al. Novel and high-performance asymmetric micro-supercapacitors based on graphene quantum dots and polyaniline nanofibers. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 6053–6062, 2013.

LUO, J. et al. Layer-by-layer self-assembled hybrid multilayer films based on poly(sodium 4-styrenesulfonate) stabilized graphene with polyaniline and their electrochemical sensing properties. **RSC Advances**, v. 3, n. 39, p. 17866, 2013.

LUO, J. et al. Three-dimensional graphene-polyaniline hybrid hollow spheres by layer-by-layer assembly for application in supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 173, p.

184–192, 2015.

MARCHESI, L. F. et al. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 864–870, 2015.

MARCHESI, L. F.; PEREIRA, E. C. The influence of the drying process on electrochemical properties of P3HT/PCBM (1.00/0.25 wt%) electrodes. **Synthetic Metals**, v. 194, p. 82–87, 2014.

MARMISOLLÉ, W. A.; AZZARONI, O. Recent developments in the layer-by-layer assembly of polyaniline and carbon nanomaterials for energy storage and sensing applications. from synthetic aspects to structural and functional characterization. **Nanoscale**, v. 8, n. 19, p. 9890–9918, 2016.

MARTINEZ, C. C. M.; MADRID, R. E.; FELICE, C. J. A pH sensor based on a stainless steel electrode electrodeposited with iridium oxide. **IEEE Transactions on Education**, v. 52, n. 1, p. 133–136, 2009.

MITCHELL, E. et al. High performance supercapacitor based on multilayer of polyaniline and graphene oxide. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 214–218, 2015.

MUTHOOSAMY, K. et al. Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 1505–1519, 2015.

POURBEYRAM, S.; MEHDIZADEH, K. Nonenzymatic glucose sensor based on disposable pencil graphite electrode modified by copper nanoparticles. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, n. 4, p. 894–902, 2016.

PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data**. 4. ed. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.

QIU, H. et al. Facile route to covalently-jointed graphene/polyaniline composite and it's enhanced electrochemical performances for supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 376, p. 261–268, 2016.

QUINTANILHA, R. C. et al. The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly(aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 434, p. 18–27, 2014.

RAPOSO, M.; OLIVEIRA JR, O. N. Adsorption Mechanisms in Layer-by-Layer Films. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 4, p. 392–404, 1998.

RATUCHNE, F.; DANCZUCK, M.; DE CASTRO, E. G. Enhanced stability and conductivity of (Polyaniline/chitosan) composites. **Orbital**, v. 10, n. 3, p. 239–246, 2018.

REBIS, T.; MILCZAREK, G. A comparative study on the preparation of redox active bioorganic thin films based on lignosulfonate and conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 204, p. 108–117, 2016.

REDONDO, E.; GOIKOLEA, E.; MYSYK, R. The decisive role of electrolyte concentration in the performance of aqueous chloride-based carbon/carbon supercapacitors with extended voltage window. **Electrochimica Acta**, v. 221, p. 177–183, 2016.

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

SANKAR, K. V.; SELVAN, R. K. The ternary MnFe₂O₄/graphene/polyaniline hybrid composite as negative electrode for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 399–407, 2015.

SANTINO, L. M.; ACHARYA, S.; D'ARCY, J. M. Low-temperature vapour phase polymerized polypyrrole nanobrushes for supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 23, p. 11772–11780, 2017.

SANTOS, C. S. et al. Carbon graphite obtained of zinc-carbon exhausted batteries applied as electrode in electrochemical sensors. **Revista Virtual de Quimica**, v. 11, n. 1, p. 275–296, 2019.

SANTOS, C. S. et al. Electrodeposited cobalt hydroxide in expanded carbon graphite electrode obtained from exhausted batteries applied as energy storage device. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3448–3459, 2020.

SARKER, A. K.; HONG, J. Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayer Films Composed of Graphene/Polyaniline Bilayers: High-Energy Electrode Materials for Supercapacitors. **Langmuir**, v. 28, p. 12637–12646, 2012.

SAXENA, S. et al. Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 1, p. 3–6, 2011.

SHAHROKHIAN, S.; MOHAMMADI, R.; AMINI, M. K. In-situ electrochemical exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite as a new substrate for electrodeposition of flower like nickel hydroxide: application as a new high – performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 206, p. 317–327, 2016.

SHI, Y. et al. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 19, p. 6684–6696, 2015.

SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **J Power Sources**, v. 196, p. 1–12, 2011.

SU, W.; XU, J.; DING, X. An electrochemical pH sensor based on the amino-functionalized graphene and polyaniline composite film. **IEEE Transactions on Nanobioscience**, v. 15, n. 8, p. 812–819, 2016.

SUN, H. et al. A self-standing nanocomposite foam of polyaniline@reduced graphene oxide for flexible super-capacitors. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 68–73, 2015.

TRCHOVÁ, M. et al. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. **Chemical Papers**, v. 66, n. 5, p. 415–445, 2012.

VARIA, J. C. et al. Microbiological influence of metal ion electrodeposition: Studies

using graphite electrodes, $[\text{AuCl}_4]^-$ and *Shewanella putrefaciens*. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 344–351, 2014.

WAN, C.; JIAO, Y.; LI, J. Flexible, highly conductive, and free-standing reduced graphene oxide/polypyrrole/cellulose hybrid papers for supercapacitor electrodes. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 8, p. 3819–3831, 2017.

WANG, D. et al. Stability of perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 147, p. 255–275, 2016.

WANG, S. et al. Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 299, p. 347–355, 2015.

WANG, Y. et al. Processable colloidal dispersions of polyaniline-based copolymers for transparent electrodes. **Polym. Chem.**, v. 4, n. 17, p. 4814–4820, 2013.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

WOLFART, F. et al. Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 9, p. 2489–2515, 2017a.

WOLFART, F. et al. Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 260–269, 2017b.

WU, X. et al. Nano nickel oxide coated graphene/polyaniline composite film with high electrochemical performance for flexible supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 1066–1075, 2016.

XIE, Y.; WANG, D. Supercapacitance performance of polypyrrole/titanium nitride/polyaniline coaxial nanotube hybrid. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 665, p. 323–332, 2016.

YANG, C. et al. Reduced graphene oxide/polypyrrole nanotube papers for flexible all-solid-state supercapacitors with excellent rate capability and high energy density. **Journal of Power Sources**, v. 302, p. 39–45, 2016.

YAO, B. et al. Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes. **Nano Energy**, v. 2, n. 6, p. 1071–1078, 2013.

YAO, S.; WANG, M.; MADOU, M. A pH Electrode Based on Melt-Oxidized Iridium Oxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 4, p. H29–H36, 2002.

YOON, J. H. et al. High performance flexible pH sensor based on polyaniline nanopillar array electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 53–58, 2017.

YU, P. et al. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 329–

338, 2015.

YUAN, L. et al. Facial Synthesis of Silver-incorporated Conductive Polypyrrole Submicron Spheres for Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 115–123, 2016.

ZHANG, J. et al. N-substituted Carboxyl Polyaniline Covalent Grafting Reduced Graphene Oxide Nanocomposites and Its Application in Supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 199, p. 70–79, 2016.

ZHANG, L. et al. Three-dimensional structures of graphene/polyaniline hybrid films constructed by steamed water for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 1–8, 2017.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

ZHOU, Q. et al. Three-dimensional porous graphene/polyaniline composites for high-rate electrochemical capacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 41, p. 17489–17494, 2014.