



UFAM



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS-UFAM**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA-FT**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS-PPGCEM**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE E O EFEITO NAS PROPRIEDADES**  
**ELETROQUÍMICAS DA POLIANILINA**

**ERNANE RODRIGUES FREIRE**

**MANAUS**  
**2019**

ERNANE RODRIGUES FREIRE

ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE E O EFEITO NAS PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DA POLIANILINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração Eletroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

MANAUS  
2019

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F866e Freire, Ernane Rodrigues  
Estudo das variáveis de síntese e o efeito nas propriedades eletroquímicas da polianilina / Ernane Rodrigues Freire. 2019  
74 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal do Amazonas.

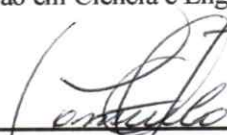
1. Síntese química. 2. Polianilina. 3. Propriedades eletroquímicas.  
4. Supercapacitores. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade  
Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da dissertação de Mestrado do discente **ERNANE RODRIGUES FREIRE**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 18 de dezembro de 2019.

Às 16:00h do dia 18 de dezembro de 2019 no Auditório do Bloco de Geotecnia da Faculdade de Tecnologia - FT, no Setor Norte do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **ERNANE RODRIGUES FREIRE**, intitulado "*Estudo das variáveis de síntese e o efeito nas propriedades eletroquímicas da polianilina*", como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente – PPGCEM), Profa. Dra. Consuelo Alves da Frota (PPGCEM) e Prof. Dr. Emerson de Sousa Rios (UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito APROVADO (aprovado/não-aprovado). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 18 de dezembro de 2019.



**Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente)**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/UFAM)



**Profa. Dra. Consuelo Alves da Frota**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/UFAM)



**Prof. Dr. Emerson da Costa Rios**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Membro Externo)

ERNANE RODRIGUES FREIRE

ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE E O EFEITO NAS PROPRIEDADES  
ELETROQUÍMICAS DA POLIANILINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração Eletroquímica.

Aprovado em 18 de dezembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka – Presidente  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

---

Prof. Dr. Emerson da Costa Rios – Membro  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

---

Profa. Dra. Consuelo Alves da Frota - Membro  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

*Deus está aqui neste momento. Sua presença é real em meu viver. Entregue sua vida e seus problemas. Fale com Deus, Ele vai ajudar você.  
(Pe Marcelo Rossi)*

## AGRADECIMENTOS

- A **Deus, Pai Misericordioso**, pelo dom da vida e por não me deixar faltar nada. Minhas conquistas são para glorificar o Teu nome, pois sem Ti nada seria;
- À minha esposa **Carla Adriana Rodrigues de Sousa Brito**, por seu amor incondicional, por todo apoio que me deu durante a realização desse trabalho, por seu cuidado nos momentos difíceis e amizade. Aos meus filhos Lucas, Dalton e Caio, razão do meu viver e fonte de motivação;
- Aos meus pais **Francisco Rodrigues Freire** (*in memória*) e **Isabel Rodrigues de Paula Freire** por todos os ensinamentos e valores que levarei para a vida toda;
- Aos meus irmãos **Francisco, Evaldo, Everaldo, Zilnar, Valdenice e Ednardo** pelo apoio e incentivos.
- À Universidade Federal do Amazonas - UFAM, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) por nos fornecerem os meios necessários para ampliação do conhecimento;
- Ao meu orientador, **Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka**, por toda paciência, dedicação, orientação, conselho, por acreditar em mim e na minha capacidade, e por ter sido mais que um orientador, um grande amigo, o qual levarei para sempre, e tomarei como exemplo a ser seguido tanto por sua competência quanto por suas virtudes;
- Ao Laboratório de Eletroquímica e Energia - LEEN pela estrutura oferecida e pelo ambiente acolhedor e agradável;
- Ao meu amigo **Magno da Cunha Nascimento e Família**, por ter aberto as portas de seu lar para me receber;

- Ao meu amigo **Fagnaldo Braga Pontes**, pelos ensinamentos e pela convivência ao longo desse período;
  
- Aos amigos e colega de trabalho, Alúcio, Ananias, Brenner, Bruna, Fernanda, João, Jéssica, Larissa, Marinaldo, Raquel, Rebeca pelo apoio e amizade durante esse período de convivência;
  
- A todos que direta ou indiretamente tiveram participação na conclusão deste projeto.



## RESUMO

Existe uma busca crescente por energia limpa e renovável, que deve ser acompanhada pelo desenvolvimento de dispositivos eficientes de armazenamento de energia. Um dispositivo de grande interesse é o capacitor eletroquímico, especificamente, os pseudocapacitores que utilizam uma variedade de materiais como PANI ou óxidos metálicos como eletrodos. A PANI é um polímero intrinsecamente condutor que pode ser sintetizada pela rota química ou eletroquímica. A primeira é a mais adequada para se obter um polímero com alto peso molecular, o que é primordial para a aplicação sugerida. Nesse intuito, este trabalho apresenta os resultados de estudos das variações das concentrações do agente dopante, agente oxidante e temperatura de síntese química da PANI para futuras aplicações eletroquímicas. Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV, espectroscopia de UV-vis, FTIR, voltametria cíclica (-0,2 a 1,2 V), carga/descarga galvanostática e impedância eletroquímica. As caracterizações estruturais e ópticas comprovaram a obtenção do polímero no estado condutor para todas as condições de sínteses. As análises morfológicas revelaram a diminuição do tamanho de grânulos conforme o aumento da concentração de ácido sulfúrico (agente dopante). Enquanto que a segunda variável de síntese mostrou tamanhos menores de grânulos na concentração de 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA (agente oxidante). Já a variação de temperatura apresentou grânulos na superfície de microfibras nas temperaturas de síntese de -5 e 0°C, em contrapartida, ocorreu a formação de estruturas na forma de placas em 5°C. Os estudos por voltametria cíclica mostraram diferentes respostas para cada condição de síntese, tendo potenciais dos estados redox da PANI de acordo com a literatura e ausência de picos redox em outras condições, em sua maioria, observou-se processos até a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup>. A capacitância calculada por voltametria atingiu os maiores valores em 224, 271, 328,2 F.g<sup>-1</sup>, respectivamente, 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA e 0°C, a 10 mV.s<sup>-1</sup>. Os maiores valores de capacitância calculadas por carga/descarga foram para as mesmas condições. E pela impedância, todas as amostras mostraram a presença de semicírculo com baixa resistência a transporte de carga e bons efeitos capacitivos.

**Palavras-chave:** Síntese química, Polianilina, Propriedades eletroquímicas

## **ABSTRACTS**

The growing search for clean and renewable energy should be accompanied by the development of efficient energy storage devices. A device of great interest is the electrochemical capacitor, specifically the pseudocapacitors that use a variety of materials such as PANI or metal oxides as electrodes. PANI is an intrinsically conductive polymer that can be synthesized by the chemical or electrochemical route. The first is the most suitable to obtain a PANI with high molecular weight, which is paramount for suggested application. In this regard, this study presents the results of studies of variations in the concentrations of the dopant agent, oxidant agent and chemical synthesis temperature of PANI for possible application in supercapacitors. The materials obtained were characterized by SEM, UV-vis spectroscopy, FTIR, cyclic voltammetry (-0.2 to 1.2 V), galvanostatic loading/discharge, and electrochemical impedance. Structural and optical characterizations proved the polymer obtained in the conductive state for all synthesis conditions. Morphological analyses revealed a decrease in granule size according to increased sulfuric acid concentration (dopant agent). While the second synthesis variable showed smaller granule sizes at the concentration of 2.5 mol. L<sup>-1</sup> PSA (oxidizing agent). The temperature variation showed granules on the surface of sticks at the synthesis temperatures of -5 and 0°C, on the other hand, the formation of structures in the form of plates at 5°C occurred. Electrochemical studies by cyclic voltammetry showed different responses for each synthesis condition, having potentials from the redox states of PANI according to the literature and absence of redox peaks in other conditions, mostly, redox processes were observed until the scanning speed of 25 mV.s<sup>-1</sup>. The capacitance calculated by voltammetry reached the highest values in 224, 271, 328,2 F.g<sup>-1</sup>, respectively, 0.5 mol. L<sup>-1</sup> sulfuric acid, 3,5 mol.L<sup>-1</sup> PSA and 0°C, at 10 mV s<sup>-1</sup>. The highest capacitance values calculated per load/discharge were for the same conditions. And by impedance, all samples showed the presence of semicircle with low load transport resistance and good capacitive effects.

**Key words:** Chemical synthesis, Polyaniline, Electrochemical properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia. ....	19
Figura 2 - Classificação dos diferentes tipos de supercapacitores .....	21
Figura 3 - Estrutura química da PANI com identificação das partes benzenoides e quinoides .....	25
Figura 4 - Reações de redox da PANI.....	26
Figura 5 - Voltamograma cíclico da PANI apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação.....	27
Figura 6 - Estruturas químicas, numeração de átomos e anéis de octâmeros de esmeralda. I, molécula neutra da PANI; II, forma protonada simples (polaron); e III, forma duplamente protonada (bipolaron).....	27
Figura 7 - Esquema com as etapas utilizadas na síntese de PANI .....	32
Figura 8 - Espectro de UV-vis de PANI a 0,5 e 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , .....	37
Figura 9 - Espectro de FTIR de PANI a 0,5 e 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,.....	38
Figura 10 - Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes concentrações de agente dopante a) e b) PANI a 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; c) e d) PANI a 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	39
Figura 11 - Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varreduras de (a) PANI a 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) PANI a 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
Figura 12 - Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes correntes para os eletrodos de (a) PANI a 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) PANI a 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
Figura 13 - Curvas de carga/descarga galvanostática em i = 0,3 mA para os eletrodos de PANI a 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , PANI a 1,0 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	44
Figura 14 - Diagrama de Nysquit dos eletrodos de PANI a 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , PANI a 1 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	45
Figura 15 - Espectro de UV-vis de PANI a 1,5; 2,5 e 3,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA. ....	46
Figura 16 – Espectro de FTIR de PANI a 1,5; 2,5 e 3,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA. ....	47
Figura 17 - Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes concentrações de agente oxidante a) e b) PANI a 1,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA; c) e d) PANI a 2,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA; e) e f) PANI a 3,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA .....	48

Figura 18 - Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varreduras de (a) PANI a 1,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA, (b) PANI a 2,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA, (c) PANI a 3,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA.....	50
Figura 19 - Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes densidades de correntes para os eletrodos de (a) PANI a 1,5 mol.L <sup>-1</sup> , (b) PANI a 2,5 mol.L <sup>-1</sup> , (c) PANI a 3,5 mol.L <sup>-1</sup> .....	52
Figura 20 - Curvas de carga/descarga galvanostática em i = 0,3 mA para os eletrodos de PANI a 1,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA, PANI a 2,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA, PANI a 3,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA.....	53
Figura 21 - Diagrama de Nysquit dos eletrodos de PANI a 1,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA, PANI a 2,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA e PANI a 3,5 mol.L <sup>-1</sup> de PSA.....	54
Figura 22 - Espectro de UV-vis de PANI/ T=-5°C, PANI/ T=0°C, PANI/ T=5°C .....	55
Figura 23 - Espectro de FTIR de PANI/ T=-5°C, PANI/ T=0°C, PANI/ T=5°C .....	57
Figura 24 - Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes temperaturas a) e b) ) PANI a T=-5°C; c) e d) ) PANI a T=0°C; e) e f) ) PANI a T=5°C. ....	58
Figura 25 - Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varreduras de (a) PANI/ T=-5°C, (b) PANI/ T=0°C, (c) PANI/ T=5°C .....	60
Figura 26 - Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes densidades de correntes para os eletrodos de (a) PANI a T=-5°C, (b) PANI a T=0°C, PANI a T=5°C. ....	63
Figura 27 - Curvas de carga/descarga galvanostática em i = 0,3 mA dos eletrodos de PANI a T=-5°C, PANI a T=0°C e PANI a T=5°C.....	65
Figura 28 – Diagrama de Nysquit dos eletrodos de PANI a T=-5°C, PANI a T=0°C e PANI a T=5°C. ....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura química de alguns PICs .....	24
Tabela 2 - Descrição dos reagentes utilizados.....	32
Tabela 3 - Dados voltamétricos de PANI nas diferentes temperaturas de síntese na velocidade de varredura de $10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SCEs	Supercapacitores Eletroquímicos
CEDCs	Capacitores elétricos de dupla camadas
PCs	Pseudocapacitores
PANI	Polianilina
HA	Ácido
PSA	Persulfato de amônio
SE	Sal Esmeraldina
SCs	Supercapacitores
VEH	Veículo Elétrico Híbrido
VCC	Veículo com Células a Combustível
FAI	Fonte de Alimentação Ininterrupta
PCIs	Polímeros Condutores Intrínsecos
PA	Poliacetileno
PP	Polipirrol
PT	Politiofeno
PPFV	Poli ( <i>p</i> -fenilenevinileno)
PPT	Poli ( <i>p</i> -fenileno)
BE	Base Esmeraldina
LE	Leucoesmeraldina
PANI- BE	Polianilina-Base Esmeraldina
VC	Voltametria Cíclica
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
CDG	Carga Descarga Galvanostática
C <sub>PTFE</sub>	Carbono Teflonado

PTFE	Politetrafluoretoetileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-vis	Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível
LEEN	Laboratório de Eletroquímica e Energia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1 Caracterização da problemática.....</b>	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Dispositivos de Armazenamento de Energia .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Capacitores.....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Supercapacitores (SCs) .....	20
2.2.2 Capacitores elétricos de dupla camada (CEDC) .....	22
2.2.3 Pseudocapacitores.....	22
<b>2.3. Polímeros Condutores Intrínsecos – PCIs .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Polianilina (PANI) .....	25
<b>2.3.2 Supercapacitores de PANI.....</b>	<b>28</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>31</b>
<b>4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Síntese da PANI.....</b>	<b>32</b>
4.1.1 Variação da solução de ácido .....	33
4.1.2 Variação da concentração do agente oxidante. ....	33
4.1.3 Variação da temperatura de síntese .....	33
<b>4.2 Obtenção do carbono teflonado .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3 Preparação do eletrodo PANI/CPTFE .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 Técnicas de caracterização .....</b>	<b>34</b>
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	34
4.4.2 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis).....	34
4.4.3 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	35
<b>4.5 Caracterização Eletroquímica da PANI.....</b>	<b>35</b>
4.5.1 Voltametria Cíclica (VC) .....	35
4.5.2 Carga e descarga galvanostática (CDG).....	35
4.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	35
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Estudo dos efeitos da variação da concentração do ácido nas propriedades da PANI.....</b>	<b>37</b>



5. 1. 1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível – UV-vis .....	37
5. 1. 2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR .....	38
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	39
5.1.4 Estudos eletroquímicos .....	40
5.1.4.1 Voltametria cíclica .....	40
5.1.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG) .....	42
5.1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	44
<b>5.2. Estudo dos efeitos da variação do agente oxidante nas propriedades da PANI.....</b>	<b>45</b>
5. 2. 1. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível – UV-vis .....	45
5. 2. 2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR ....	46
5. 2. 3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	48
5.2.4.1 Voltametria cíclica .....	49
5.2.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG) .....	51
5.2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	54
<b>5. 3. Estudo da influência da variação da temperatura de síntese nas propriedades da PANI .....</b>	<b>55</b>
5.3.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível – UV-vis .....	55
5.3.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR .....	56
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	57
5.3.4 Estudos eletroquímicos .....	59
5.3.4.1 Voltametria cíclica .....	59
5.1.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG) .....	63
5.1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	65
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Caracterização da problemática

A grande dependência dos combustíveis fósseis somadas as preocupações com as mudanças climáticas vêm exigindo que a sociedade passe a utilizar recursos sustentáveis e renováveis. Como resultado, observam-se nos últimos anos um aumento no consumo de energia eólica e solar (Simon e Gogotsi, 2010). Dentre os setores tecnológicos que tem exigido rápida mudança está o desenvolvimento de dispositivos eficientes de armazenamento e conversão de energia. Os dispositivos que operam com mais aplicabilidade para armazenar energia elétrica são as células a combustíveis, baterias, supercapacitores eletroquímicos (SCEs) e capacitores convencionais.

A aplicação do dispositivo de energia portátil é determinada pelas suas condições de funcionamento, potência, energia, tempo de resposta, volume e peso necessário para um melhor desempenho (Kim *et al.*, 2015). Os SCEs, conhecidos como supercapacitor, ultracapacitor ou capacitor eletroquímico de dupla camada, podem armazenar densidade de energia relativamente mais alta que os capacitores convencionais. Com algumas vantagens, como baixo tempo de carga, longos ciclos de carga e descarga, além de uma grande faixa de temperatura de operação, proporcionaram aos SCEs uma gama de aplicações como em veículos elétricos, eletrônicos, aeronaves e redes inteligentes (Kim *et al.*, 2015).

Os SCEs são divididos em três grupos, dependendo do mecanismo que geram e liberam cargas elétricas: capacitores elétricos de dupla camadas (CEDCs), pseudocapacitores reversível faradáicos (PCs) e supercapacitores híbridos. Os CEDCs possuem alta ciclabilidade e baixa capacitância, enquanto os PCs apresentam cargas elétricas geradas por reações redox com alta capacidade específica e baixa ciclabilidade (Silva *et al.*, 2010; Wang, Song e Xia, 2016). A capacidade de armazenamento em supercapacitores tem relação direta com o tipo de material associado (Lee *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016). Em se tratando desses materiais, destacam-se: materiais carbonáceos (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido), compostos metálicos (metais de transição) e polímeros condutores (Simon e Gogotsi, 2010). Em relação ao último, a polianilina (PANI) tem se destacado devido a estabilidade química e condutividade controlável.

Por possuir três diferentes estados de oxidação (Zhang e Zhao, 2012), a PANI apresenta facilidade de polimerização e facilidade em obter-se na forma condutora a partir da protonação com ácidos fortes, o que amplia suas aplicações tecnológicas (Amaral *et al.*, 2001; Medeiros *et al.*, 2012). Este polímero é tipicamente preparado por polimerização oxidativa química ou eletroquímica a partir da anilina.

A síntese por rota química apresenta várias vantagens como: rota simples e facilmente reproduzível, tornando-a mais viável para produção em larga escala, além de apresentar bom rendimento, pequena quantidade de resíduos e o material é obtido na forma sólida, podendo ser armazenado facilmente, sem perder suas características intrínsecas. Outra vantagem de se obter o material na forma sólida é a possibilidade de produção de filmes, pasta sólida, dispersão etc. Nessa rota, podem-se utilizar diferentes agentes oxidantes e meio ácido para polimerização. O agente oxidante mais utilizado é o persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  e os ácidos mais utilizados são o ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Medeiros *et al.*, 2012).

Neste cenário, o presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos causados pelas variações das concentrações de ácido sulfúrico, agente oxidante persulfato de amônio e a temperatura de síntese sobre as propriedades morfológicas, estruturais e a influência nas propriedades eletroquímicas da PANI. Para tanto, foram utilizadas técnicas de caracterizações por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de UV-vis e infravermelho e eletroquímicas de voltametria cíclica, carga/descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica.

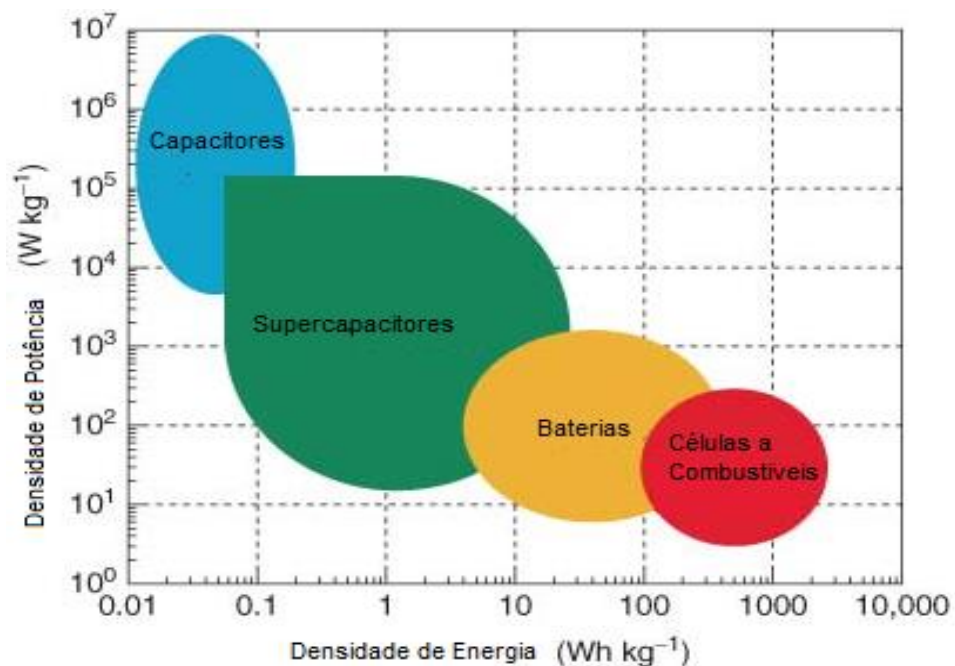
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Dispositivos de Armazenamento de Energia

Com a demanda crescente por energia elétrica, o desenvolvimento de tecnologia sustentável e eficiente de armazenamento têm crescido nos últimos anos. Dentre as diferentes tecnologias de conversão e armazenamento de energia, as eletroquímicas, como baterias, células a combustível e supercapacitores eletroquímicos (SCEs), são as que mais se destacam (Kim *et al.*, 2015).

Apesar desses dispositivos terem o mesmo objetivo principal, conversão e armazenamento de energia, eles se distinguem pelos materiais e mecanismo de armazenamento de energia empregados, estando diretamente relacionados a duas de suas propriedades fundamentais: a densidade de energia (também denominada de energia específica) e a densidade de potência ou potência específica. O diagrama de Ragone (FIGURA 1) mostra as faixas de valores de energia e potência específicas atribuídas aos dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

Figura 1 - Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento e conversão de energia.



Fonte: (Kim *et al.*, 2015) com adaptações.

Ortega (2017) relata que a energia específica é a quantidade de energia que pode ser armazenada por massa (material ativo) ou por volume (no dispositivo) e a potência específica está relacionada com a velocidade com que a energia armazenada pode ser liberada em um determinado intervalo. Dentre os dispositivos relacionados no diagrama de Ragone, os capacitores, em específico, os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores têm se destacado. E basta observar o diagrama para entender o motivo, os supercapacitores conseguem densidades de energias próximas das baterias, mas conseguem carregar tão rápidos como os capacitores.

## 2.2 Capacitores

Um capacitor convencional ou capacitor eletrostático é um dispositivo de armazenamento de energia que consiste em duas placas eletricamente condutoras, que são separadas por uma camada dielétrica. Os materiais dielétricos são isoladores como cerâmica, vidro, papel, plástico e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

O processo de carregamento de capacitores é relativamente simples. Quando as duas placas condutoras são conectadas a uma fonte de energia externa, o que induz uma diferença de potencial, cargas positivas se acumulam em uma placa e cargas negativas se acumulam na outra. As cargas permanecem em suas placas correspondentes, mesmo após a remoção da fonte de energia externa; este é o estado carregado de um capacitor. Durante a descarga, o capacitor libera as cargas positivas/negativas para uma carga resistiva conectada para fornecer sua energia armazenada (Kim *et al.*, 2015). A capacitância é a medida pela qual os capacitores armazenam energia por meio desse arranjo de carga.

No entanto, as aplicações desses capacitores convencionais são limitadas devido sua baixa capacidade de energia. Somadas as preocupações ambientais, a busca por um novo material levou a um novo tipo de capacitor, chamado de supercapacitores ou SCs (Kim *et al.*, 2015).

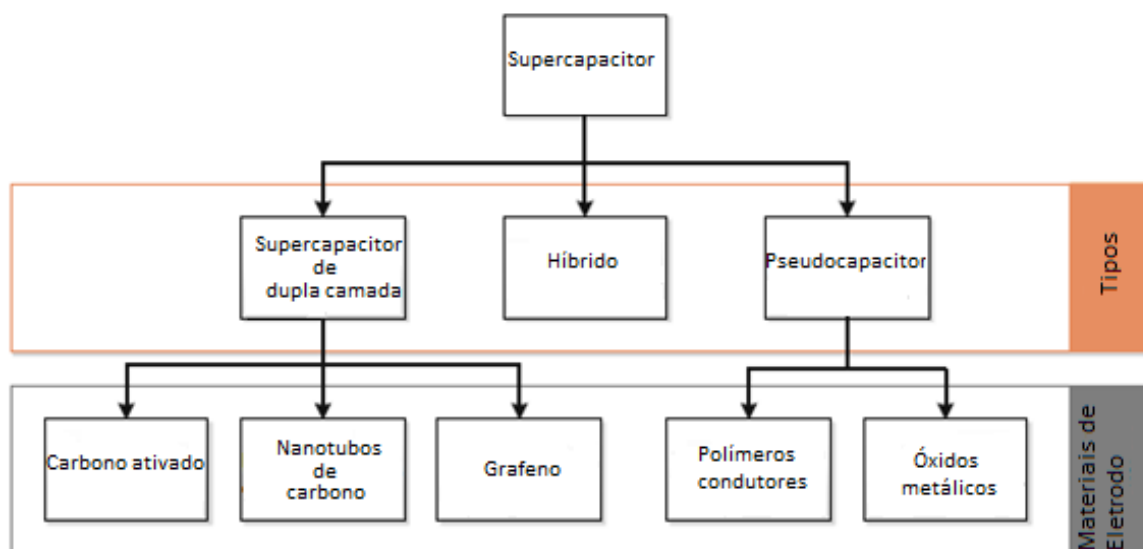
### 2.2.1 Supercapacitores (SCs)

Os SCs são regidos pelos mesmos princípios básicos dos capacitores convencionais. Esses dispositivos são compostos de dois eletrodos porosos de alta área superficial preenchidos com um eletrólito iônico e separados por uma estrutura porosa que evita um curto-circuito, simultaneamente, permite a movimentação de

íons (Ko e Carlen, 2000). Os SCs armazenam energia através de um processo de carga/descarga na interface eletrodo/eletrólito (Hiralal *et al.*, 2016). Eles não necessitam de dielétrico dos capacitores comuns.

Um aspecto determinante para o bom funcionamento como SCs é a relação estrutura/propriedade. A porosidade e a área de superfície são os principais impulsionadores da capacitância elétrica de dupla camada, enquanto que a transferência de carga redox contribui para a pseudocapacitância (Song *et al.*, 2017). A classificação dos supercapacitores, Figura 2, depende dos materiais dos eletrodos, podendo ser divididos em 3 tipos: (1) supercapacitores eletroquímicos de dupla camada, (2) supercapacitores híbridos (3) pseudocapacitores (Afif *et al.*, 2019).

**Figura 2 - Classificação dos diferentes tipos de supercapacitores**



Fonte: (González *et al.*, 2016)

Os SCs são usados em aplicações onde é necessário armazenar ou liberar uma quantidade enorme de energia em um tempo muito curto. Atualmente, são utilizados, principalmente, em veículos elétricos híbridos (VEH), veículos elétricos (VE) e veículos com células a combustível (VCC), como carro de passeio, trens e ônibus elétrico. Alternadamente, eles podem operar como dispositivos eletrônicos sendo fonte de alimentação ininterrupta (FAI) e backups de memória voláteis em microcomputadores (Shukla *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2015; Zhang, 2017). As três ramificações de SCs serão melhores explanadas nas próximas seções.

### 2.2.2 Capacitores elétricos de dupla camada (CEDC)

Os CEDCs são dispositivos de armazenamento de energia com baixa densidade de energia, mas alta densidade de potência (Béguin *et al.*, 2014) e boa estabilidade de ciclo. Essas características resultam do mecanismo de armazenamento de carga, ou seja, a formação de uma dupla camada eletrostática na interface eletrodo/eletrólito (Béguin *et al.*, 2014; Simon e Gogotsi, 2010).

Neste tipo de supercapacitor, não existem trocas de elétrons e nenhuma reação redox, sendo a energia armazenada de forma não faradaica. Os CEDCs apresentam mecanismos de capacitância semelhante aos apresentados pelos capacitores convencionais (Guidi, Undeland e Hori, 2007). Nos capacitores convencionais, a capacitância está relacionada à separação entre as duas placas carregadas, oferecendo armazenamento limitado de carga. No entanto, um CEDC armazena mais energia com base no princípio da dupla camada, devido à grande área interfacial dos eletrodos com o mecanismo de carga/descarga. O parâmetro que determina a capacitância no CEDC é a espessura de dupla camada no limite do eletrodo/eletrólito, que é muito menor em comparação ao separador. A capacitância é calculada utilizando a equação geral da capacitância (Guidi, Undeland e Hori, 2007).

$$C = \frac{A \times \epsilon_0}{d} \quad (1)$$

onde  $C$  é a capacitância medida em Farads,  $A$  indica a área de superfície,  $\epsilon_0$  indica a permissividade do espaço livre e  $d$  indica a espessura efetiva da dupla camada elétrica também denominada comprimento de Debye.

### 2.2.3 Pseudocapacitores

Os pseudocapacitores são baseados no armazenamento de carga provocado pelo carregamento da camada dupla elétrica na interface eletrodo/eletrólito de reação rápida de transferência de carga faradaica. A dupla camada elétrica é carregada rapidamente por transferência de carga nos eletrodos, que compreendem óxidos metálicos como  $\text{RuO}_x$  ou polímeros condutores como a PANI. A carga

transferida nas reações redox é dependente da tensão e, portanto, a capacitância (Ko e Carlen, 2000; Shukla et al., 2012; Wang, Zhang e Zhang, 2012).

Portanto, a pseudocapacitância surge nas superfícies dos eletrodos, onde as reações faradaicas se originam e as reações que envolvem a passagem de energia através da dupla camada. Há semelhanças no carregamento ou descarregamento da bateria, mas a capacitância cresce devido à relação que pode ser expressa como a quantidade de energia aceita ( $\Delta q$ ) e a alteração do potencial ( $\Delta V$ ), de modo que a derivada  $d(\Delta q)/d(\Delta V)$  seja equivalente a capacitância  $C$ . A desvantagem desses sistemas é o próprio princípio, porque durante a carga e descarga, os eletrodos são sobrecarregados e degradam mais rapidamente, em comparação com o princípio de armazenamento eletrostático (Ceraolo, Lutzemberger e Poli, 2017; Elshahawy *et al.*, 2017; Qu *et al.*, 2017).

### 2.3. Polímeros Condutores Intrínsecos – PCIs


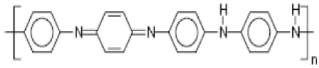
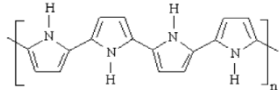
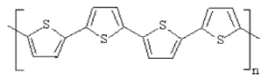
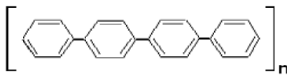
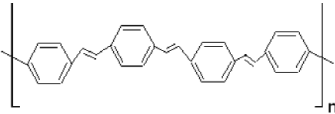
O surgimento de PCIs constituíram um marco significativo na ciência moderna (Trojanowicz, 2003). O primeiro PCI a ser descoberto foi o poliacetileno (PA), sintetizado por Shirakawa (Shirakawa *et al.*, 1977). Eles descobriram que a condutividade do PA pode ser aumentada em várias ordens de magnitude por meio de dopagem química. Após o estudo do PA, outros polímeros, como polipirrol (PP), politiofeno (PT), PANI, poli *p*-fenilenevinileno (PPFV) e poli *p*-fenileno (PPF), bem como seus derivados, foram sintetizados e relatados como um novo grupo de PCIs (Park e Lee, 2005). Dentre esse novo grupo, os que mais se destacaram são PANI, PP, PT e seus derivados. A Tabela 1 representa as estruturas químicas de alguns PICs.

As formas mais comuns de PICs em seus estados neutros são isoladores, chamados de polímeros conjugados. No entanto, esses polímeros conjugados neutros podem ser convertidos em estados semicondutores ou condutores através de reações químicas redox ou eletroquímicas (Stru"mpler e Glatz-Reichenbach, 1999). Os PICs apresentam um sistema conjugado de elétrons  $\pi$  em sua estrutura, o que permite criar uma movimentação de elétrons em condições únicas. Eles apresentam uma transição óptica de baixa energia, baixo potencial de ionização e alta afinidade eletrônica (Bloor, 1988). Um alto nível de condutividade pode ser



alcançado através da redução da oxidação, bem como dopagem com um dopante adequado (Bhadra, Singha e Khastgir, 2006; Bloor, 1988; Castro, Marques e Castro, 2017).

**Tabela 1 - Estrutura química de alguns PICs**

Polímero Condutor	Condutividade (S/Cm)
 <p><b>Poliacetileno</b></p>	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 <p><b>Polianilina</b></p>	10 a 10 <sup>3</sup>
 <p><b>Polipirrol</b></p>	600
 <p><b>Politiofeno</b></p>	200
 <p><b>Poli(p-fenileno)</b></p>	500
 <p><b>Poli(p-fenilenovinileno)</b></p>	1

Fonte: (Faez *et al.*, 2000)

Portanto, essas reações redox são a fonte da condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoeletroquímicas dos polímeros condutores. No entanto, a PANI apresenta uma particularidade dentro da classe de polímeros condutores, uma vez que a dopagem pode ser realizada por protonação,

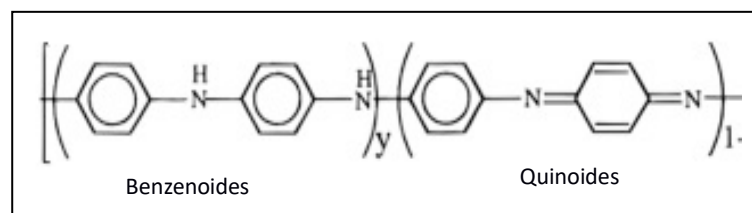
sem a necessidade de adicionar ou retirar elétrons de sua cadeia (Rocha-filho, 2000).

### 2.3.1 Polianilina (PANI)

O produto da oxidação da anilina foi primeiramente preparado em 1862, no entanto, suas propriedades foram reconhecidas somente após de um século (Faez *et al.*, 2000). A PANI é um polímero condutor que encontrou aplicações promissoras em dispositivos de armazenamento de energia devido a um fácil processo de síntese, boa estabilidade, baixo custo e boa atividade elétrica (Li *et al.*, 2014), podendo ser sintetizada por vários métodos diferentes como polimerização oxidativa química, eletroquímica, por micro-ondas, enzimático, entre outros.

Em sua forma básica a PANI (base de esmeraldina – BE) é um pó isolante de coloração azul escuro e devido ao seu caráter básico, pode reagir com ácidos orgânicos formando sais condutores (Haberkoet *et al.*, 2005). Este polímero pode apresentar três estados de oxidação diferentes: a leucoesmeraldina (LE), totalmente reduzida ( $y=1$ ), sal de esmeraldina (SE), parcialmente oxidada ( $y=0,5$ ) e pernigranilina (PE), totalmente oxidada ( $y=0$ ), (Baker *et al.*, 2017). A estrutura química da PANI está representada na Figura 3.

**Figura 3 - Estrutura química da PANI com identificação das partes benzenoides e quinoides**



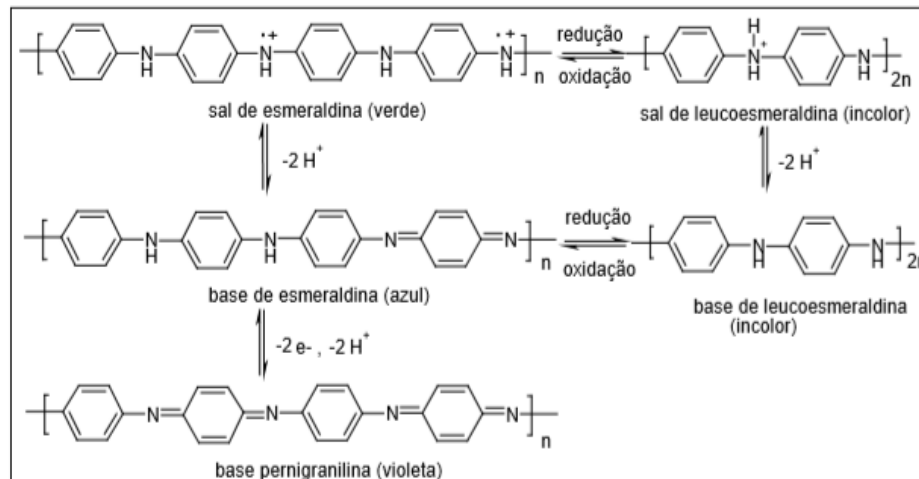
Fonte: (Louarnet *et al.*, 1996) com adaptação

As porções benzenoides e quinoides, que constituem a PANI – BE, são encontradas nos outros estados de oxidação da PANI já mencionados. No entanto, a quantidade dessas unidades pode variar de acordo com a ação do dopante e do agente oxidante.

As reações redox, bem como o tratamento com ácidos e bases, permitem converter reversivelmente a PANI em suas diferentes formas, ou seja, os estados de

oxidação envolvem um equilíbrio redox e ácido/base. A Figura 4 mostra os três principais estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, que podem existir sob a forma básica e de sal, mediante tratamentos com soluções alcalinas e ácidas, respectivamente.

**Figura 4 - Reações de redox da PANI**

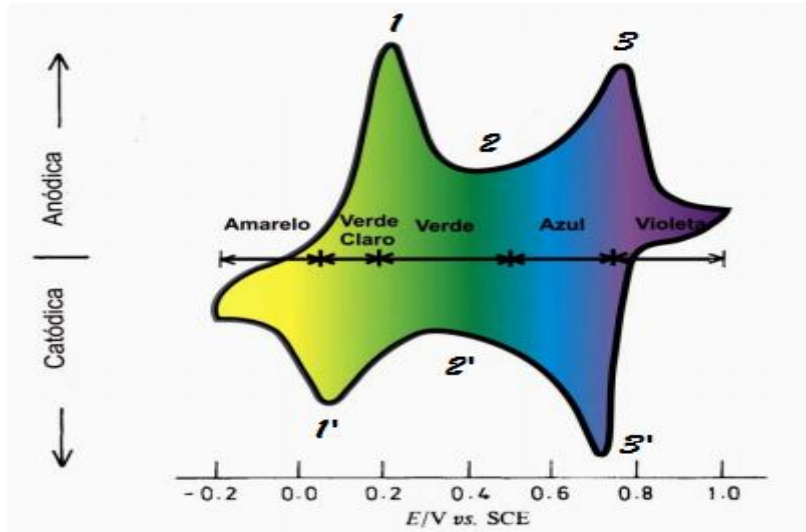


Fonte: (Kinlen, Menon and Ding, 1999)

A forma isolante do polímero, base esmeraldina, reage com ácidos, resultando na forma de sal esmeraldina (forma condutora). A reação de protonação ocorre, preferencialmente, nos nitrogênios imínicos da PANI ( $-N=$ ) e promove um aumento da condutividade de aproximadamente  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  para valores maiores que  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ , valor comparável ao encontrado em semicondutores (Stejskal, 2014). A Figura 5 demonstra os potenciais de oxidação e redução referentes a cada estado de oxidação da PANI quando submetida à técnica de voltametria cíclica.

No voltamograma da PANI observa-se o primeiro par redox em  $1/1'$ , correspondente a oxidação da leucoesmeraldina para sal esmeraldina; o par em  $2/2'$  referente a oxidação e redução dos produtos de degradação e presença de anéis de fenazina; e por fim, um par em  $3/3'$ , relacionado a oxidação da esmeraldina para pernigranilina (Heeger, 2002). Para explicar o aumento de condutividade eletrônica que ocorre na PANI, utiliza-se um modelo que descreve dois tipos de distorções locais na cadeia: polaron e bipolaron.

Figura 5 - Voltamograma cíclico da PANI apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação.

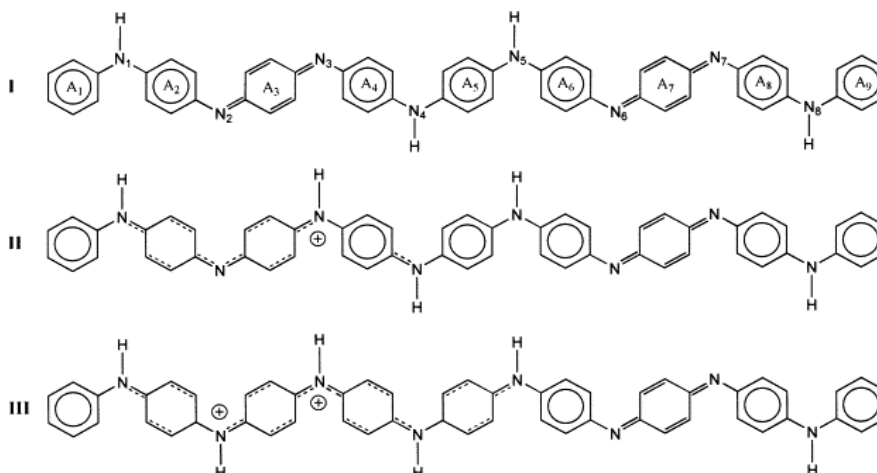


Fonte: (Huang, Humphrey and Macdiarmid, 1986) com adaptação

O estado polaron consiste em uma distorção local da cadeia que armazena a carga extra positiva na qual apenas um nitrogênio na unidade oxidada é protonado e bipolaron, uma distorção local semelhante na qual os dois nitrogênios imina são protonados (Jeong *et al.*, 2001).

A Figura 6 mostra cadeias químicas da PANI em seu estado neutro e nos estados dopados nas formas polarônica e bipolarônica, duplamente protonada (Oliveira e Santos, 2000). A sua variação de dopagem ocasiona comportamentos elétricos distintos devidos ao desemparelhamento eletrônico.

Figura 6 - Estruturas químicas, numeração de átomos e anéis de octâmeros de esmeralda. I, molécula neutra da PANI; II, forma protonada simples (polaron); e III, forma duplamente protonada (bipolaron).



Fonte: (Oliveira and Santos, 2000)

Como pode-se observar na Figura 6, os nitrogênios da cadeia não possuem uma dopagem de forma homogênea no polímero, ocorre regiões que não há dopagem, logo regiões ditas como isolante, resultando na importância de atingir um alto nível de dopagem.

### 2.3.2 Supercapacitores de PANI

Entre os muitos estudos realizados a respeito das aplicações da PANI, estão os relacionados aos em dispositivos de armazenamento de energia, especificamente, os supercapacitores. A seguir, é apresentada uma breve revisão de trabalhos em que a PANI foi utilizada sozinha ou associada a outros materiais formando compósitos para aplicação em supercapacitores.

Huang e colaboradores foram os primeiros a estudar a PANI como material eletroativo de supercapacitores (Huang et al., 1993). Seguido por Rudge *et al.* (1994) que estudaram o efeito da dopagem da PANI em seu desempenho em supercapacitores. De certo modo, eles mostraram que a PANI é naturalmente um material com potencial aplicação em supercapacitores. Após os poucos estudos sobre a possibilidade de utilizar PANI como material eletroativo para supercapacitores durante a década de 1990, o plano de pesquisa tornou-se prático no advento dos anos 2000, quando ocorreram buscas para melhorar o desempenho desse dispositivo de armazenamento de energia possibilitando em aplicações práticas.

Li *et al.* (2009) em seu trabalho procuraram investigar o desempenho de um supercapacitor de PANI sobre substrato de aço inoxidável. A capacitância máxima obtida a partir destas técnicas foram 608, 445 e 524,9  $\text{Fg}^{-1}$ , respectivamente, o que representa apenas 30%, 22% e 26% da capacitância teórica. A diferença significativa entre o valor experimental e o valor teórico indica que apenas uma baixa porcentagem de PANI (efetiva) contribui para a capacitância. A porcentagem de PANI efetiva depende tanto da difusão de dopantes (contra-ânions) quanto da condutividade do PANI.

Chellachamy Anbalagan e Sawant (2016) sintetizaram a PANI porosa por polimerização de anilina em solução saturada de cloreto de sódio, obtendo um material com grande área de superfície, que é um parâmetro vital para a melhoria significativa do desempenho do supercapacitor. O eletrodo de PANI porosa

apresentou uma capacitância específica alta de  $662 \text{ Fg}^{-1}$  que é 2,5 vezes maior que a da PANI convencional. Para o estudo das propriedades da PANI porosa os autores utilizaram as técnicas de DRX, UV-vis e FTIR.

Kuang *et al.* (2013) sintetizaram nanoestruturas de PANI de morfologias tubulares, esféricas e de grânulos por oxidação química em diferentes temperaturas de reação e foram utilizadas como materiais de eletrodo ativo de supercapacitores redox simétricos. Com o aumento da temperatura inicial da reação, a morfologia da PANI passou de bloco para esférica e tubular. As maiores propriedades eletroquímicas foram obtidas na PANI com morfologia tubular. A capacitância específica inicial da PANI tubular, esférico e de grânulos foi de 300, 300 e  $290 \text{ F.g}^{-1}$ , em corrente constante de 5 mA. Enquanto isso, a retenção da capacitância da PANI tubular após 500 ciclos de carga e descarga foi de 75%, enquanto, a PANI esférica e de grânulos era de apenas 35% e 57%, respectivamente. Os resultados indicaram que os eletrodos de PANI tubulares têm potenciais aplicações como materiais de eletrodo de supercapacitores de alto desempenho.

Guan *et al.*, (2010) sintetizaram nanofibras de PANI por polimerização interfacial na presença da *p*-fenilenodiamina. Os aditivos não só podem ter um impacto profundo na morfologia dos polímeros, mas também podem melhorar sua capacitância específica. Foi verificado que as nanofibras de PANI sintetizadas na presença de *p*-fenilenodiamina eram mais longas e menos emaranhadas do que aquela na ausência de *p*-fenilenodiamina devido a uma taxa de polimerização muito mais rápida no estágio inicial. Foram obtidos para nanofibras de PANI preparadas na presença de *p*-fenilenodiamina um valor de capacitância específica de  $548 \text{ Fg}^{-1}$ , um valor de potência específica de  $127 \text{ W kg}^{-1}$  e um valor de energia específico de  $36 \text{ Wh kg}^{-1}$  a uma densidade de corrente de carga constante de  $0,18 \text{ Ag}^{-1}$ .

(Yang *et al.*, 2014) sintetizaram pelo método de polimerização interfacial (IP) uma nova nanocápsula de PANI oca com orifícios na parede. O eletrodo nanocápsula PANI obtido exibe uma alta capacitância específica de  $502 \text{ Fg}^{-1}$  (na densidade de corrente de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) e excelente estabilidade de ciclagem, tornando-o um material promissor para aplicações de supercapacitores. O material obtido apresenta microestrutura bem definida que oferece grandes promessas não apenas para armazenamento de energia eletroquímica, mas também para sensores, atuadores, transportadores de medicamentos e outras aplicações.

Dhawale, Vinu and Lokhande (2011) apresentaram uma estratégia química para a síntese de eletrodos de polianilina nanoestruturados estáveis para aplicações em supercapacitores. A capacitância específica atinge um valor máximo de  $503 \text{ F g}^{-1}$  com uma energia específica e uma potência específica de  $96,23 \text{ Wh kg}^{-1}$  e  $8,88 \text{ kW kg}^{-1}$ , respectivamente.

Xu, Li e Wang (2015) prepararam PANI usando um método fácil, tratando nanofibras de PANI com clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), obtendo uma área superficial específica alta e uma estrutura de poros aprimorada (HSSA-PANI). Comparado com a PANI sintetizada convencionalmente, a taxa de retenção de capacidade do HSSA-PANI é de 90%, com um crescimento da densidade de corrente de  $5,0$  a  $30 \text{ A.g}^{-1}$  e a da PANI é de 29%. Com uma densidade de corrente de  $30 \text{ A.g}^{-1}$ , a capacitância específica do HSSA-PANI ainda atinge  $278,3 \text{ F.g}^{-1}$ , e a do PANI é  $86,7 \text{ F g}^{-1}$ . A uma densidade de corrente de  $5,0 \text{ A.g}^{-1}$ , a retenção de capacitância do HSSA-PANI é de 53,1% após 2000 ciclos, e a do eletrodo de PANI foi de 28,1%.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral:

Estudo do efeito das variáveis: temperatura, concentração do agente oxidante e concentração do agente dopante nas propriedades eletroquímicas da PANI.

#### 3.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar as PANIs pela rota química e averiguar a influência da concentração do ácido, do agente oxidante e da temperatura nas propriedades morfológica e eletroquímicas;
- Caracterizar as PANIs a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar as PANIs a partir da técnica de espectrofotometria UV-vis e FTIR;
- Caracterizar as PANIs por meio de ensaios eletroquímicos empregando a técnica de Voltametria Cíclica (VC), testes galvanostáticos de Carga-Descarga (CD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);



## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Síntese da PANI

Na Tabela 2 estão dispostos os reagentes que foram utilizados nas sínteses.

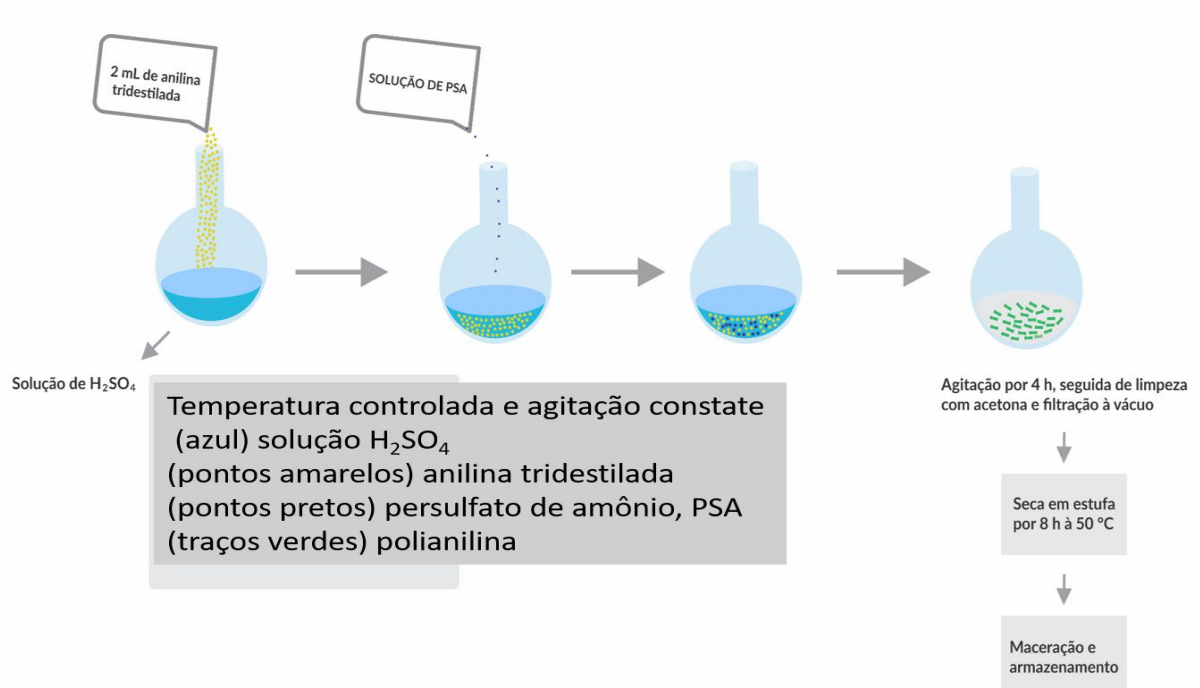
**Tabela 2** - Descrição dos reagentes utilizados

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza
Ácido Sulfúrico P. A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	99,0%
Anilina P. A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Neon	99,5%
Álcool Etilico P. A	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Synth	99,8%
Persulfato de Amônio P. A	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Sigma Aldrich	99,9%
Acetona P. A	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	BIOTEC	99,5%

Fonte: O autor (2019)

As sínteses das PANIs foram realizadas através da rota química adicionando-se um agente oxidante *in situ* para que ocorresse a polimerização da monômera anilina, conforme descrito por Guimarães et al (2012). A descrição sucinta do procedimento empregado está presente na Figura 7.

**Figura 7** - Esquema com as etapas utilizadas na síntese de PANI



Fonte: O autor (2019)

As sínteses foram realizadas variando as concentrações da solução de ácido, agente oxidante e temperatura.

#### 4.1.1 Variação da solução de ácido

Para essa síntese foram preparadas soluções alcoólicas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que foram adicionadas em recipientes (100 ml) conectados a um banho ultratermostático, mantendo a temperatura do sistema em  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se lentamente 2 mL de anilina tridestilada previamente. Durante a adição, houve variação na temperatura do sistema, aguardou-se a temperatura diminuir e foram gotejados a solução do agente oxidante persulfato de amônio  $2,5\text{ mol.L}^{-1}$ , esse processo se repetiu para as soluções de ácido sulfúrico  $0,1$ ,  $0,5$  e  $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ .

Para todos os processos de sínteses, ao final da adição do agente oxidante a solução ficou sob agitação por 4 horas para proporcionar a polimerização e, em seguida, foi filtrada a vácuo e lavada com acetona para a retirada do excesso de oligômeros e oxidante presente. Um pó de coloração verde escura, característico do sal de esmeraldina, foi obtido ao final dessa etapa. A PANI protonada foi seca em estufa a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas.

#### 4.1.2 Variação da concentração do agente oxidante.

Para essa síntese foi preparada uma solução alcoólica de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ , que foi adicionada em um recipiente (100 ml) conectado a um banho ultratermostático, mantendo a temperatura em  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se lentamente 2 mL de anilina tridestilada previamente. Durante a adição, houve uma pequena variação na temperatura do sistema, aguardou-se a temperatura diminuir e então foram gotejados a solução do agente oxidante persulfato de amônio, esse processo se repetiu para as concentrações de  $1,5$ ;  $2,5$  e  $3,5\text{ mol.L}^{-1}$  do agente oxidante.

#### 4.1.3 Variação da temperatura de síntese

Para essa síntese foi preparada uma solução alcoólica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ , que foi adicionada em um recipiente (100 ml) conectado a um banho ultratermostático a fim de manter a temperatura do sistema fixa, sob agitação

constante. Em seguida, adicionou-se lentamente 2 ml de anilina tridestilada previamente. Durante a adição, houve variação na temperatura do sistema, aguardou-se a temperatura diminuir e então foram gotejados a solução do agente oxidante persulfato de amônio  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , esse processo se repetiu para as temperaturas de  $-5$ ,  $0$  e  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## **4.2 Obtenção do carbono teflonado**

Para a síntese do carbono teflonado ( $C_{\text{PTFE}}$ ), inicialmente, foi preparado uma solução hidroalcolica a 25%, e esta foi transferida para um Becker sob aquecimento em banho-maria sem ferver, em agitação constante. Então, adicionou-se o carbono vúcan na solução hidroalcolica. Finalmente, a solução aquosa de PTFE 60% foi gotejada na solução anterior, e após 10 minutos foi retirada do aquecimento e filtrada. O material filtrado,  $C_{\text{PTFE}}$ , foi seco em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

## **4.3 Preparação do eletrodo PANI/CPTFE**

Preparou-se uma mistura de PANI/ $C_{\text{PTFE}}$  na proporção de 9/1 (m/m) e foi depositada sobre uma superfície de aço telado  $0,5 \text{ cm}^2$ , e foi fixado no substrato através de prensagem (0,5 toneladas por 30 segundos) utilizando uma prensa hidráulica.

## **4.4 Técnicas de caracterização**

### **4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

As PANIs sintetizadas foram submetidas à análise de MEV, aparelho marca TESCAN modelo VEGA3 disposto no Laboratório de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto de Pesquisa da Amazônia (INPA), a fim de se obter informações sobre suas morfologias.

### **4.4.2 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)**

As amostras de PANIs foram solubilizadas em álcool isopropílico em concentração de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , e seus espectros de UV-vis foram realizados na faixa de

200 a 1000 nm, utilizando espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV-1800 disposto no Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN).

#### 4.4.3 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As PANIs sintetizadas foram analisadas por FTIR, para tanto foram colocadas numa matriz de brometo de potássio (KBr) possibilitando a obtenção do espectro de infravermelho da amostra na faixa de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e média de 64 varreduras. Foi utilizado FTIR da marca Shimadzu disposto na Universidade Estadual do Amazonas (EUA).

### 4.5 Caracterização Eletroquímica da PANI

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab (PGSTAT 302N) em uma célula convencional de compartimento único para três eletrodos, sendo um contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência (Ag/AgCl/saturado KCl) e o eletrodo de trabalho preparado. Empregou-se uma solução aquosa de 1  $\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito em todos os experimentos. As técnicas eletroquímicas empregadas nas avaliações dos eletrodos foram: voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### 4.5.1 Voltametria Cíclica (VC)

Para as medidas de VC foram utilizadas as velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50 e 100  $\text{mV.s}^{-1}$  na faixa de potenciais de - 0,20 a 1,2 V.

#### 4.5.2 Carga e descarga galvanostática (CDG)

As medidas de CDG foram realizadas em temperatura ambiente em soluções aquosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0  $\text{mol L}^{-1}$ , utilizando corrente de 0,3, 0,5, 0,7 e 1 mA, na faixa de potencial de -0,20 a 1,20 V.

#### 4.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos em um módulo analisador de resposta de frequência (FRA) acoplado ao Autolab. Após polarização de 300 s em condições de potencial de circuito (OCP), os espectros foram obtidos no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz, e foi aplicada uma perturbação alternada de 10 mV de pico a pico.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

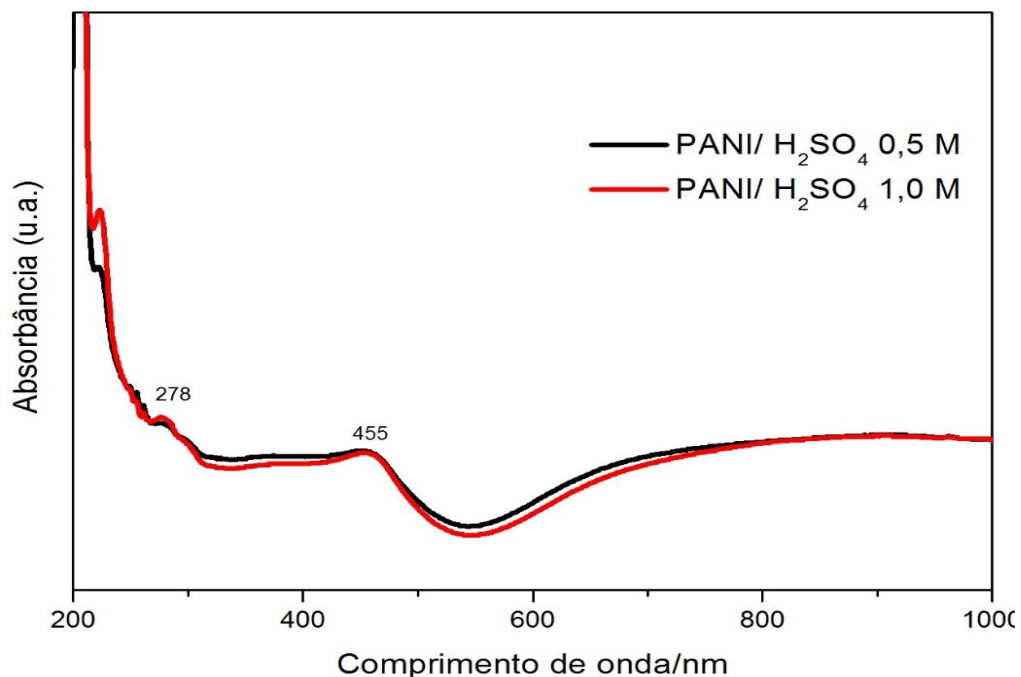
O material de interesse deste trabalho é a PANI, na sua obtenção foram realizadas as variações de três condições de síntese desse polímero: concentração do agente dopante, concentração de agente oxidante e temperatura. Esta seção é organizada em subseções secundárias compostas pelos estudos das influências de cada condição de síntese, utilizando técnicas espectrométricas de UV-vis e FTIR, caracterização morfológicas, e eletroquímica de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e impedância.

### 5.1 Estudo dos efeitos da variação da concentração do ácido nas propriedades da PANI.

#### 5.1.1. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível – UV-vis

O espectro de absorção na região do UV-vis da PANI sintetizada em diferentes concentrações de agente dopante, o ácido sulfúrico a 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> estão presentes na Figura 8.

Figura 8 - Espectro de UV-vis de PANI a 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,



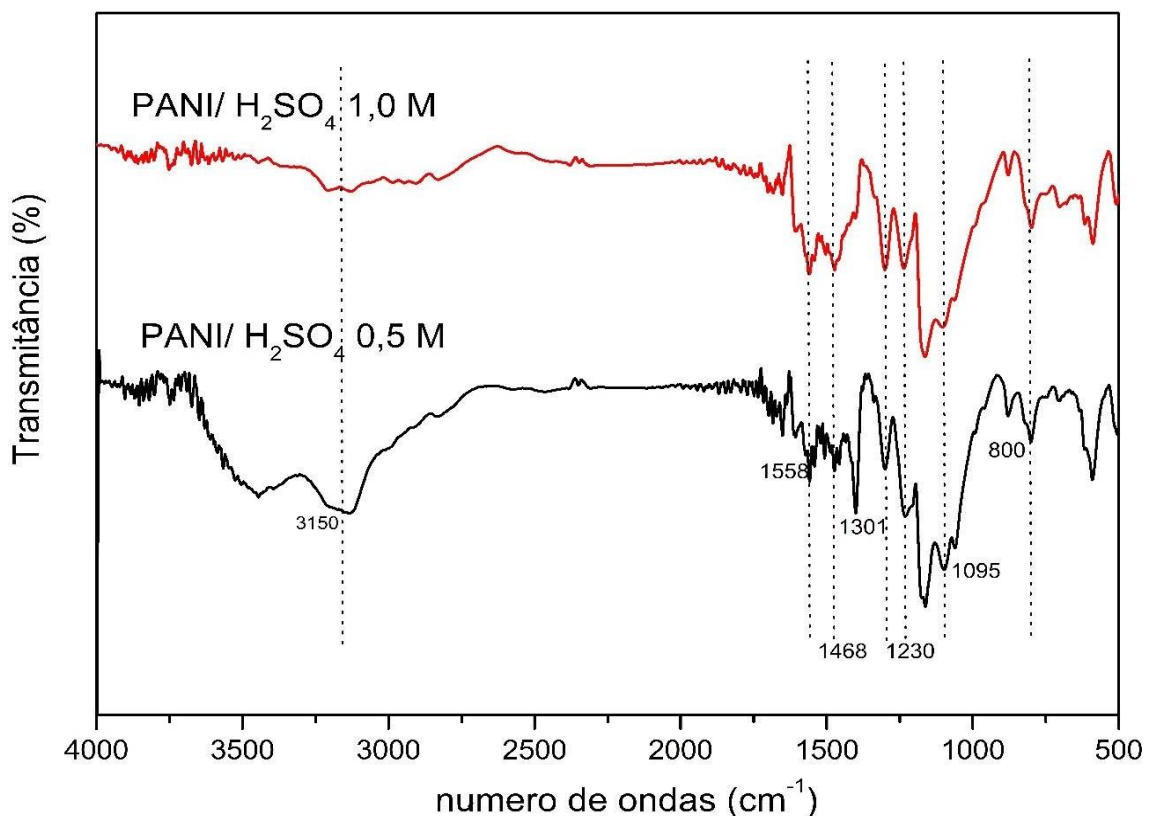
Observam-se duas absorções, uma com pico máximo em 278 nm e outra em 455 nm, estas bandas são características de PANI condutora. As bandas são

atribuídas aos estados de transição  $\pi-\pi^*$  e a transição polaron, respectivamente. Há uma cauda transportadora livre na região de 800 nm característica do sal de esmeraldina. Essas absorções aparecem em todas as temperaturas de síntese, evidenciando que a PANI mantém uma estrutura condutora para as duas concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mas ambas apresentam características do ópticas do sal de esmeraldina de polianilina.

### 5. 1. 2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

O espectro de FTIR da PANI sintetizada em diferentes concentrações de agente dopante, o ácido sulfúrico a 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> estão presentes na Figura 9.

Figura 9 - Espectro de FTIR de PANI a 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,



Através da Figura 9, observam-se modificações na estrutura nas regiões de 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup> com o aumento do agente dopante modifica-se as ligações N-H. Somente na concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> que a vibração da ligação N-H apareceu na

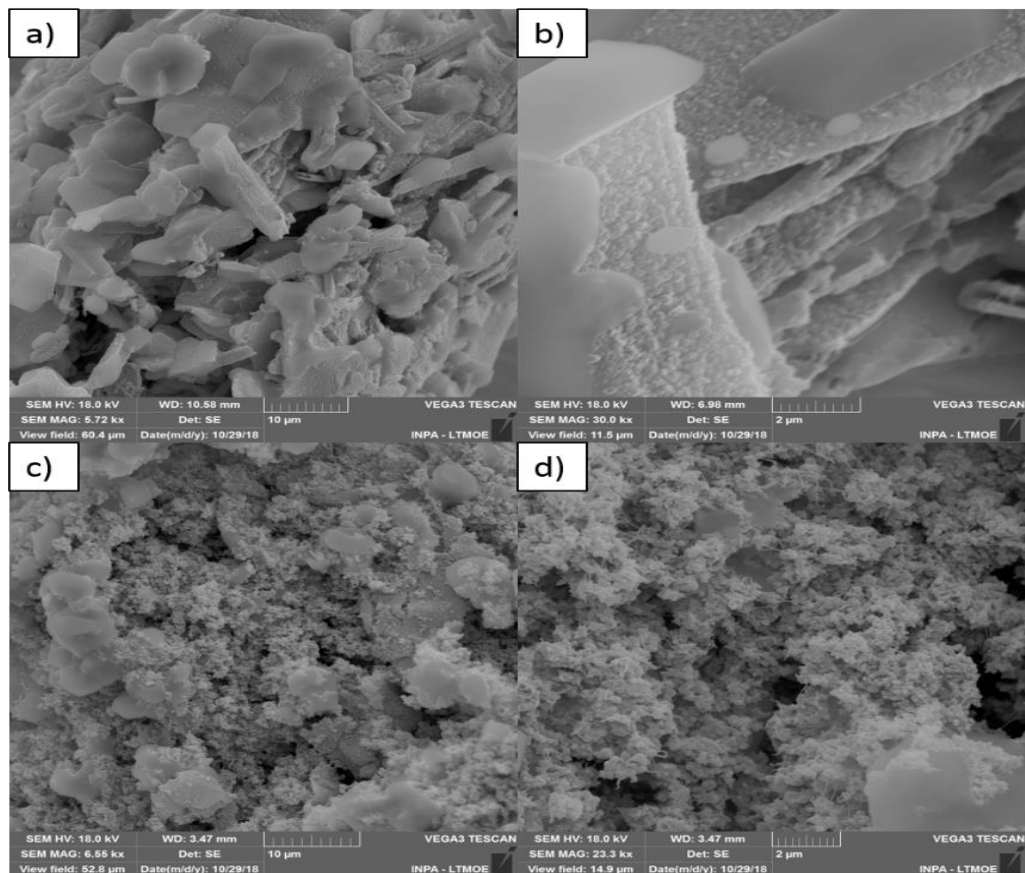
região citada. Ocorreu ligeira modificação em alguns picos. Mas os principais picos de vibração que caracterizam a estrutura da PANI condutora foram observados.

O cálculo da razão da área das curvas dos picos Q/B para as concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram, respectivamente, 0,76 e 0,79. Evidencia o aumento da dopagem do polímero com o aumento da concentração de ácido.

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As condições de síntese alteram a morfologia da PANI. A Figura 10 a mostra a estrutura da PANI nas concentrações de agente dopante (ácido sulfúrico) 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Nas imagens podem-se observar que com o aumento da concentração há mudança de estrutura na forma de nanofibras para grânulos, característicos do aumento da dopagem da PANI.

**Figura 10 - Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes concentrações de agente dopante a) e b) PANI a 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) e d) PANI a 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**



Fonte: o autor (2019)



#### 5.1.4 Estudos eletroquímicos

As características eletroquímicas, para as diferentes condições de PANI no eletrodo com suporte de tela de carbono, foram avaliados por voltametria cíclica (VC), carga-descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As duas primeiras foram utilizadas para calcular a capacitância eletroquímica dos eletrodos.

##### 5.1.4.1 Voltametria cíclica

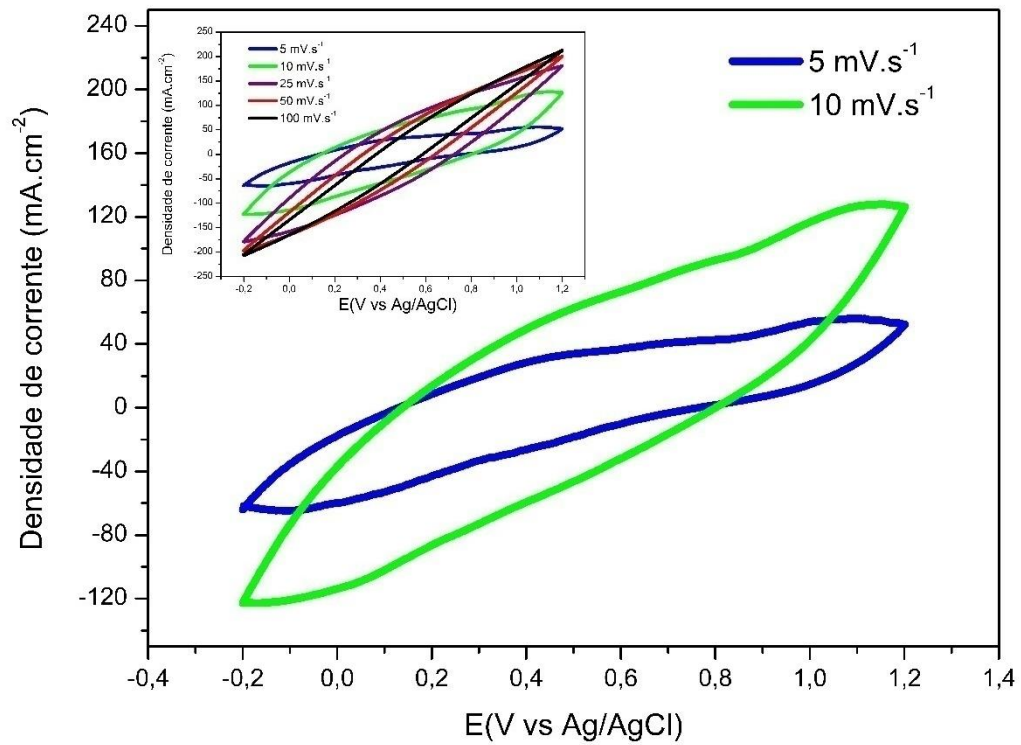
Nas confecções dos eletrodos de PANI foram utilizados carbono Vulcan teflonado para melhoria da aderência no suporte de tela de aço inoxidável. É conhecido que o perfil voltamétrico de materiais carbonáceos apresentam processos capacitivos não faradaicos. O perfil da VC do eletrodo formado somente com carbono Vulcan teflonado é diferente do que foi obtido no eletrodo de estudo, visto que ele apresenta formato retangular característico de um capacitor ideal, não havendo picos redox dentro da faixa de potencial de estudo (-0,2 a 1,2 V).

A concentração do agente dopante também influencia no curso da reação de polimerização. As curvas de voltametria cíclica para verificar o comportamento eletroquímico desta etapa de estudo estão presentes na Figura 11.

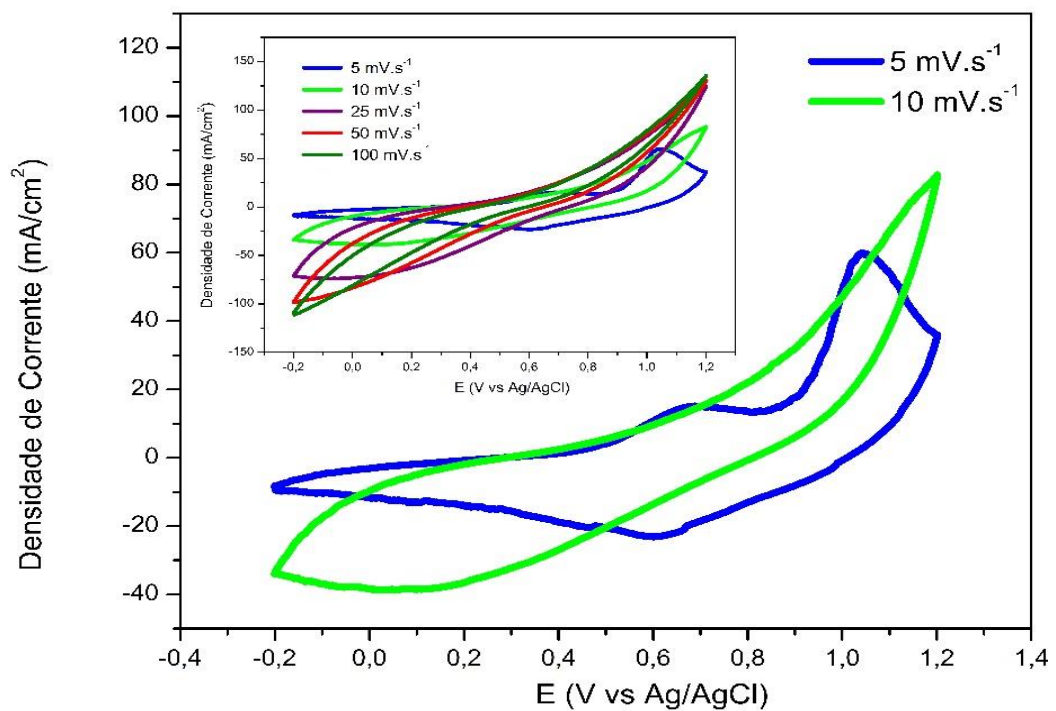
Vale ressaltar que foi realizado com uma terceira concentração de agente dopante, mas a mesma não apresentou estabilidade eletroquímica. Os referentes voltamogramas representam as concentrações de agente dopante a 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Na concentração mais alta, ocorreu a presença dos eventos referentes as transições da PANI apenas quando foi empregado velocidade de varredura de 5 mV.s<sup>-1</sup>, possivelmente, a concentração alta proporcionou a cadeia instabilidade eletroquímica alta, visto pelos baixos valores de densidade de corrente observados em relação aos voltamogramas de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Observam-se na concentração mais baixa de agente dopante a presença de processos redox que podem ser atribuídos aos estados de transição do polímero em sua forma dopada. Com o aumento da velocidade de varredura os processos são menos evidentes e sugere-se que o polímero se direciona para sua degradação.

Figura 11 - Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varreduras de (a) PANI a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b) PANI a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$



(a)



(b)

O pico em potencial de 1,0 V, possivelmente, refere-se a algum produto de degradação da PANI quando a concentração do agente dopante foi muito alta. A capacitância alcançada foi maior para a condição de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo de 224 F.g<sup>-1</sup>, enquanto a concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou 136,2 F.g<sup>-1</sup> de capacitância específica.

#### 5.1.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG)

As Figuras 12 a-b mostram os gráficos de CDG típicos para os eletrodos de PANI, os resultados são referentes aos polímeros sintetizadas em diferentes concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Observam-se diferentes potenciais onde ocorre mudanças no tempo de carga do material utilizando a condição de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em densidade de 1,0 mA ocorre um tempo de carga lento a partir de 0,8 V e uma elevada queda ôhmica comprometendo o tempo de descarga do material. Nas demais densidades de correntes o tempo de carga torna-se lento em potenciais próximo de 0,42 V e a queda ôhmica do tempo de descarga diminui quando a densidade de corrente aplicada diminui.

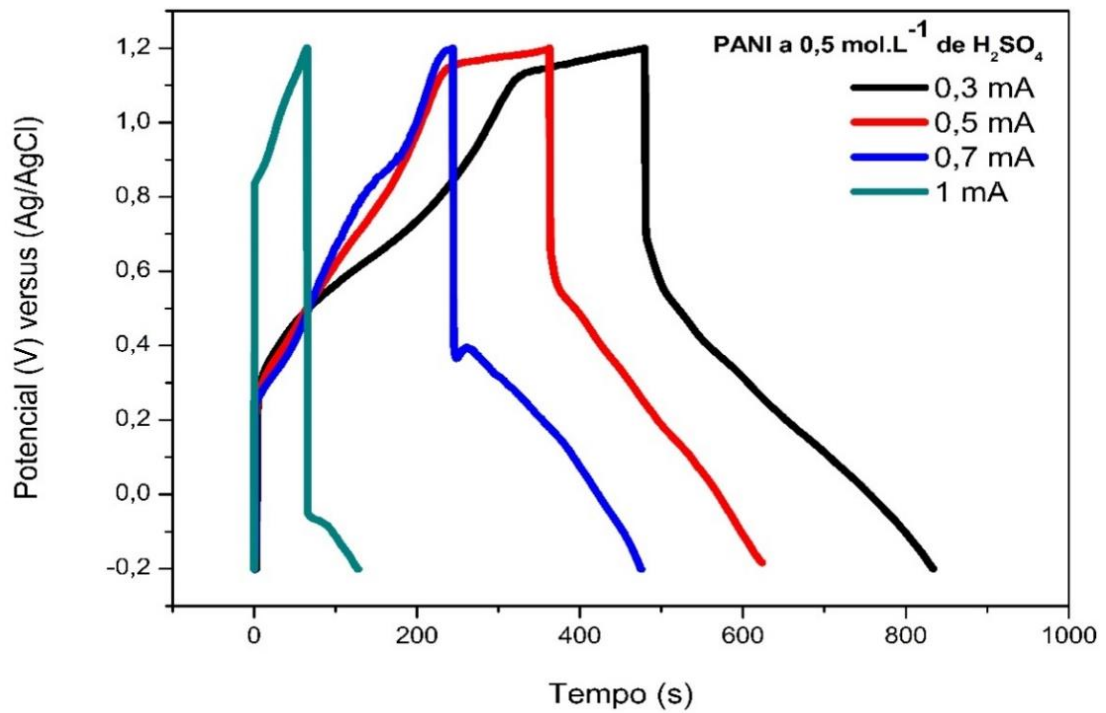
Na concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, o potencial que diminui o tempo de carga é de 0,93 V para todas as velocidade de varredura, e é referente ao evento observado na VC. Assim como na outra condição, com a diminuição da densidade de corrente acontece uma diminuição no valor da queda ôhmica, contribuindo apenas no evento pseudocapacitivo para o tempo de descarga do material, que surge a partir de potencial de 1,0 V.

Uma das possíveis aplicações da PANI é o emprego em dispositivos de armazenamento de energia, e a técnica de CDG possibilita a obtenção dos valores e capacitância mais precisa do material. A performance de CDG dos eletrodos foi obtida em diferentes densidades de correntes fazendo da equação comumente utilizada,

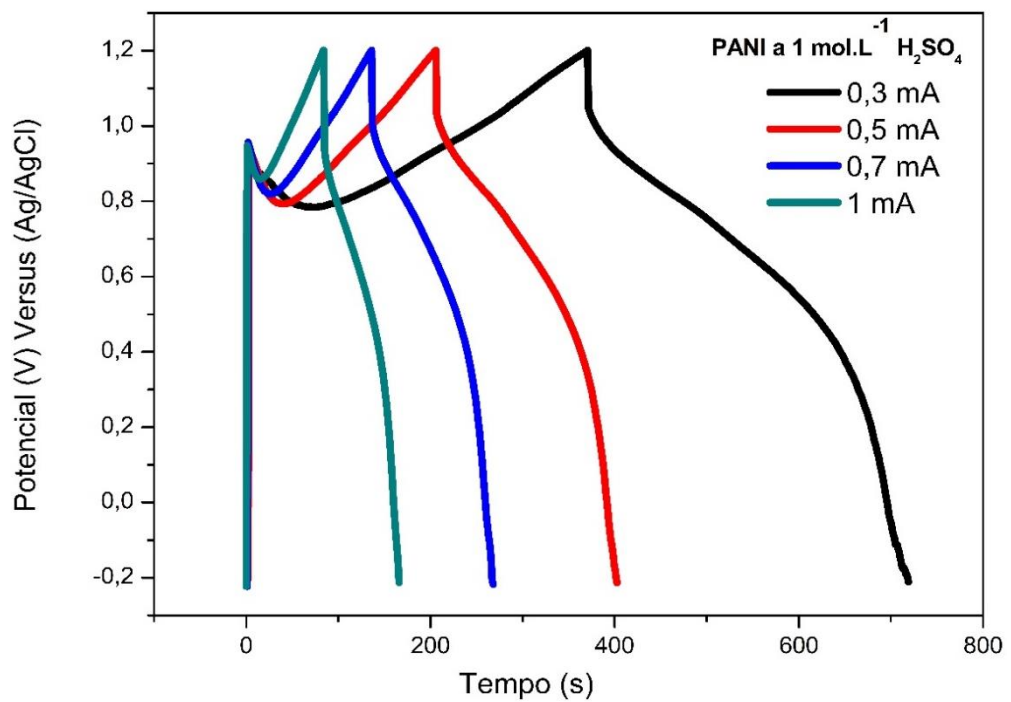
$$C = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} (F \cdot g^{-1})$$

onde 'i' é a corrente em (A), 'Δt' é a variação do tempo de descarga em (s), 'ΔV' é a diferença de potencial em (V) e 'm' é a massa em (g) ou área (cm<sup>2</sup>).

Figura 12 - Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes correntes para os eletrodos de (a) PANI a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b) PANI a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$



(a)

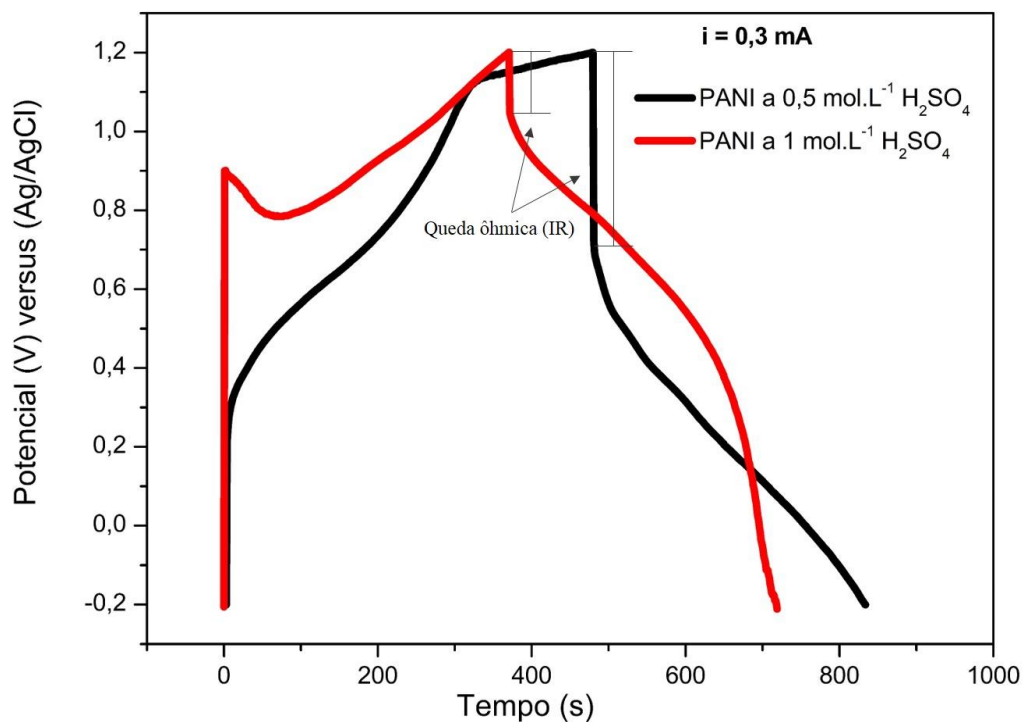


(b)

Através do cálculo do valor de capacitância nota-se claramente melhor desempenho quando a concentração do ácido é  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , o mesmo apresentou valor de  $450 \text{ mF.cm}^{-2}$ , superior a outra concentração que ficou com  $286 \text{ mF.cm}^{-2}$ , com aplicação de corrente de  $0,3 \text{ mA}$  utilizando como eletrólito ácido concentrado. Por convencia este cálculo foi normalizado pela área geométrica do eletrodo.

Comparando as curvas de CDG a  $0,3 \text{ mA}$  das duas condições de síntese da PANI (FIGURA 13), observa-se que em alta concentração ocorreu melhores tempo de carga/descarga devido a menor queda ôhmica presente. A forma da curva são distintas e revelam potenciais diferentes dos eventos redox, sendo triangular para a menor concentração.

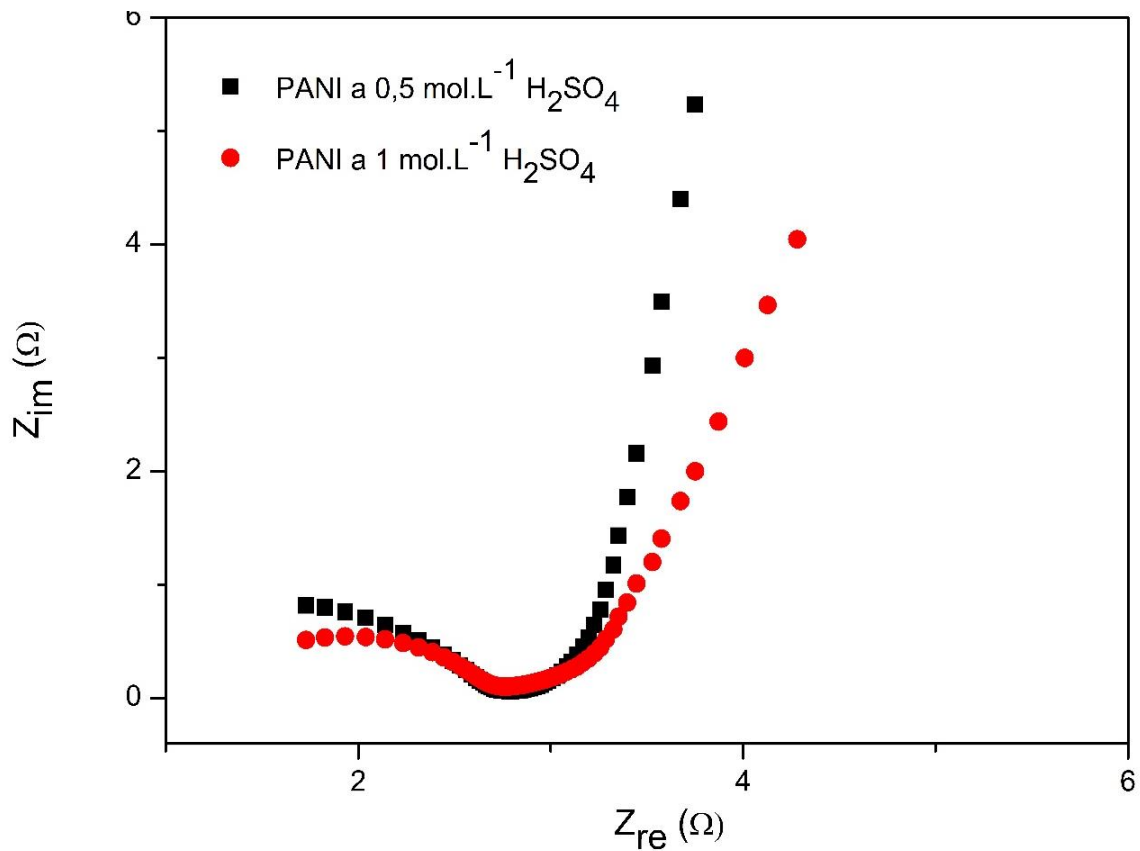
**Figura 13 - Curvas de carga/descarga galvanostática em  $i = 0,3 \text{ mA}$  para os eletrodos de PANI a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , PANI a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$**



#### 5.1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 14 mostra os espectros de impedância representados pelos diagramas de Nyquist obtidos para diferentes concentrações de agente dopante de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , na síntese de PANI. A comparação entre os gráficos possibilita compreender os efeitos resistivos e capacitivos das variações efetuadas.

Figura 14 - Diagrama de Nysquit dos eletrodos de PANI a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , PANI a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$



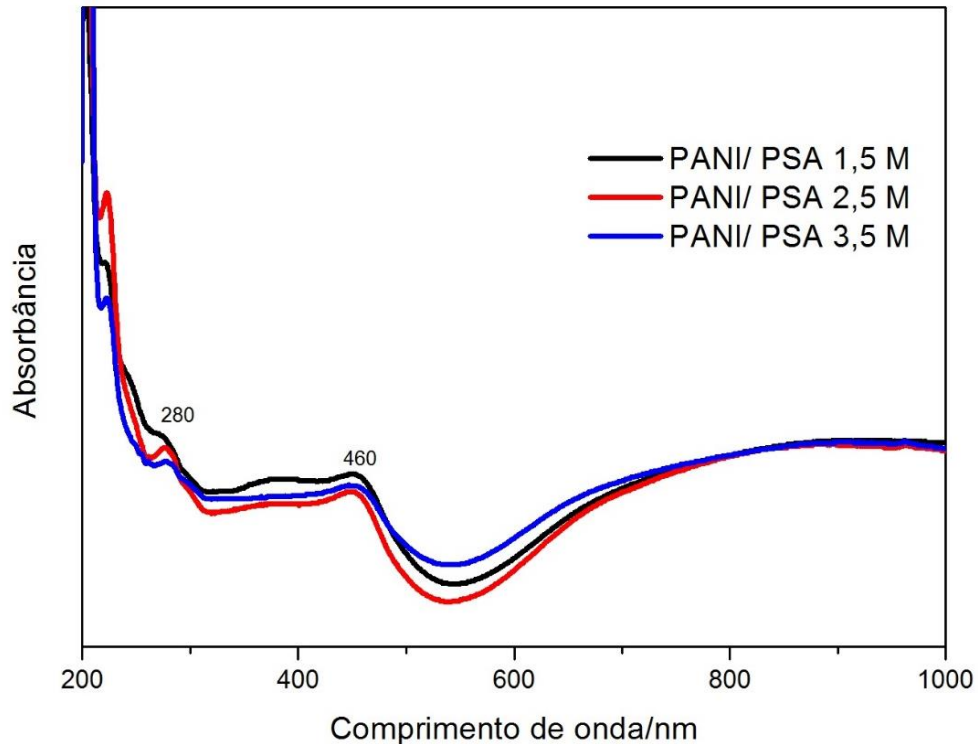
. As duas condições de síntese apresentaram baixa resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em regiões de altas frequências, com semicírculos entre 1,8 a 3,9  $\Omega$ . Mas quando observa-se o efeito capacitivo a diferença é a PANI foi sintetizada a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em regiões de baixas frequências ocorre um aumento no efeito capacitivo em relação a outra concentração de ácido. E isto revela que  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  melhora o efeito capacitivo da PANI.

## 5.2. Estudo dos efeitos da variação do agente oxidante nas propriedades da PANI.

### 5. 2. 1. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível – UV-vis

O espectro de absorção na região do UV-vis da PANI sintetizada em diferentes concentrações de agente oxidante, o persulfato de amônio (PSA), a 1,5, 2,5, 3,5 mol.L<sup>-1</sup> estão presentes na Figura 15.

**Figura 15 - Espectro de UV-vis de PANI a 1,5; 2,5 e 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA.**



Observam-se duas absorções, uma com pico máximo em 280 nm e outra em 460 nm, estas bandas são características de PANI condutora. As bandas são atribuídas aos estados de transição  $\pi-\pi^*$  e a transição polaron, respectivamente. Há uma cauda transportadora livre na região de 800 nm característica do sal de esmeraldina. Essas absorções aparecem em todas as temperaturas de síntese, evidenciando que a PANI mantém uma estrutura condutora para as três concentrações de PSA.

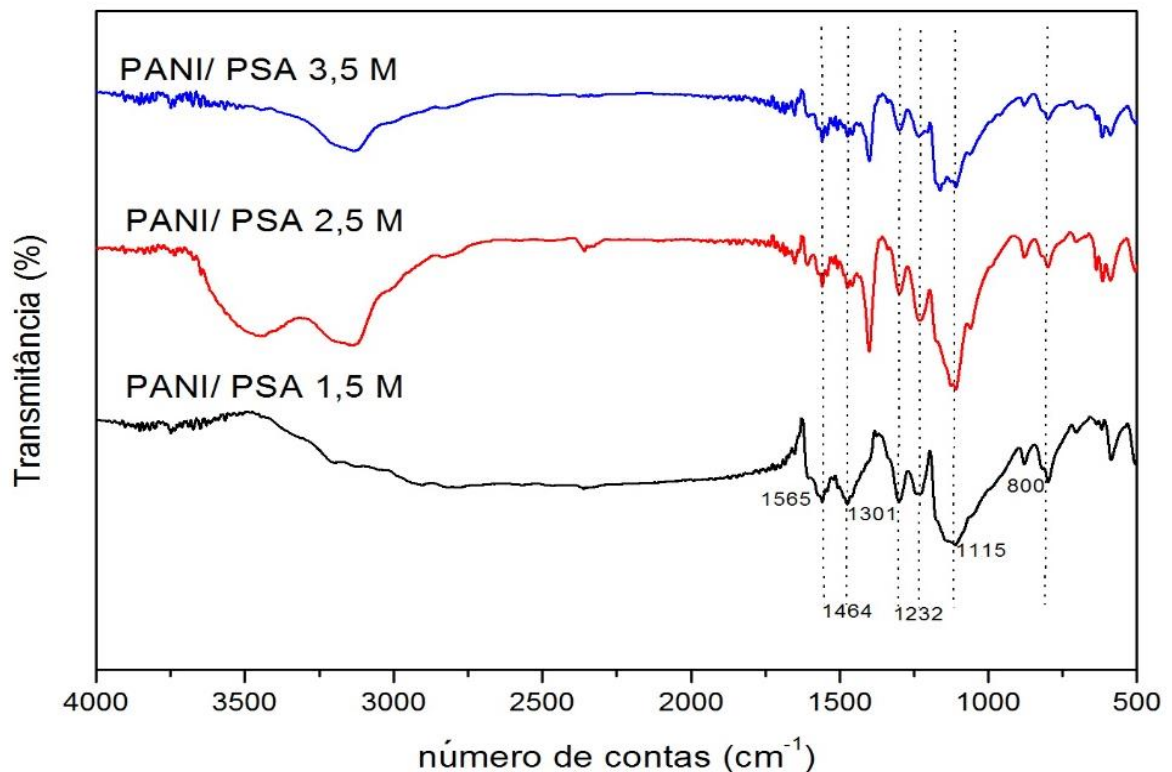
Não ocorreram mudanças ópticas do polímero variando o agente oxidante, muito por ser apenas o agente polimerizador e não alterou os estados energéticos do polímero.

## 5. 2. 2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Para este estudo também se faz necessário compreender as possíveis mudanças estruturais ocasionadas pela variação do agente dopante e sugerir o grau de dopagem do polímero.

O espectro de FTIR da PANI sintetizada em diferentes concentrações de agente oxidante, o persulfato de amônio (PSA), a 1,5, 2,5, 3,5 mol.L<sup>-1</sup> estão presentes na Figura 16.

**Figura 16 – Espectro de FTIR de PANI a 1,5; 2,5 e 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA.**



Em todos espectros presente na Figura 16 observam-se os mesmos picos de absorção de infravermelho em cada PANI. Sendo a banda de IV na região de 3370 a 3023 cm<sup>-1</sup> correspondente a vibração da ligação N-H. Na concentração de 1,5 mol.L<sup>-1</sup> tem uma diferença nessa região devido, possivelmente, a oxidação não total do polímero. As vibrações observadas em 1565 e 1464 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos modos estiramento C=C dos anéis quinoides e benzenoides da PANI, respectivamente. A presença da ligação C-N e C=N é vista nas vibrações em 1301 e 1232 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A obtenção da dopagem da PANI pode ser atribuída a vibração observada em 1107 cm<sup>-1</sup>, referente a vibração estiramento no plano C-H presentes N=Q=N, Q=NH<sup>+</sup>-B e B-NH<sup>+</sup>-B. Já em 800 cm<sup>-1</sup> é referente ao dobramento fora do



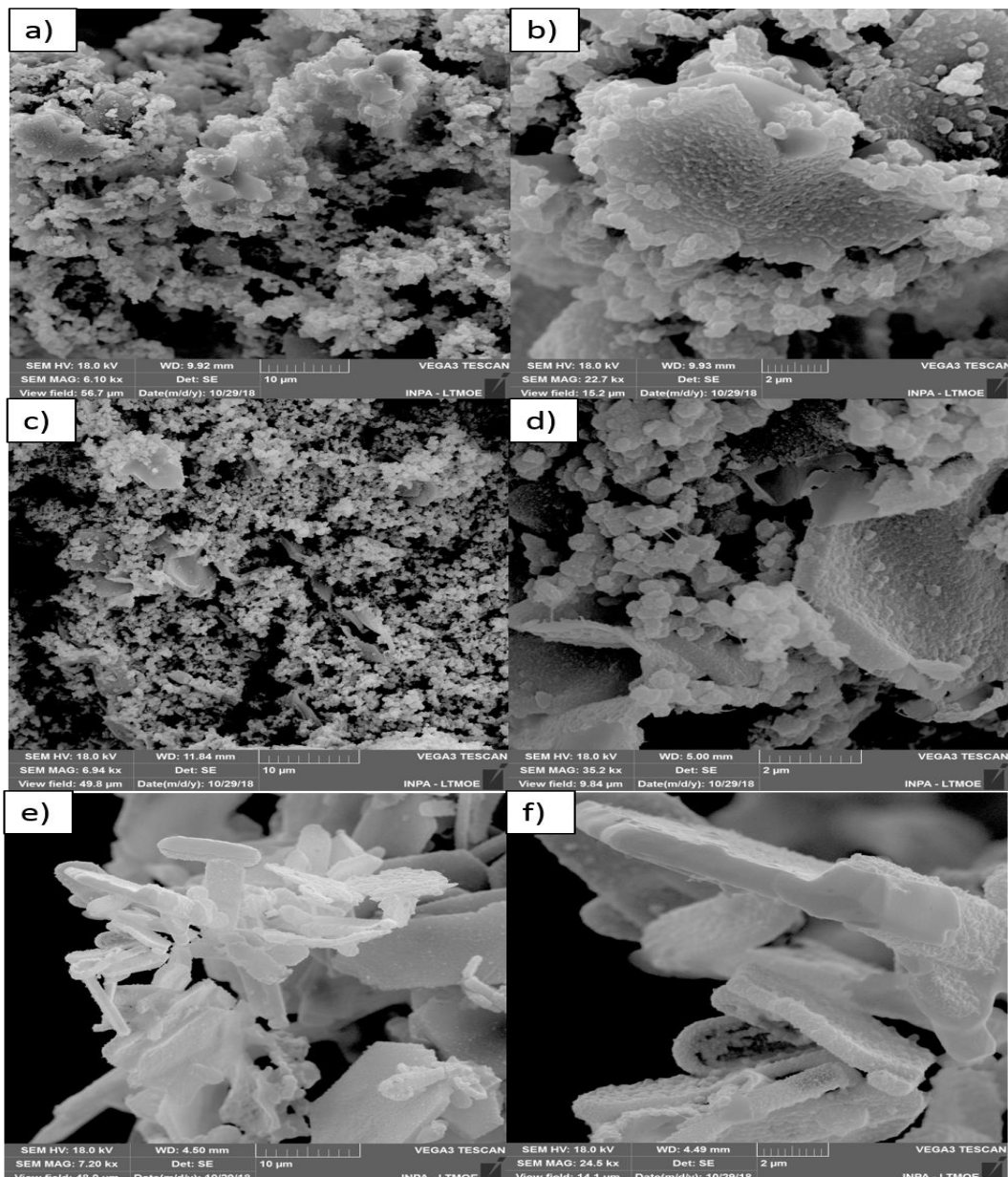
plano da ligação C-H. Todas essas bandas são conhecidas para o sal de esmeraldina da PANI.

O cálculo da razão da área da curvas dos picos Q/B para as concentrações de 1,5, 2,5, 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA foram, respectivamente, 0,85, 0,71, 0,72. Logo, o nível de dopagem esteve alto para todas as condições, sendo que os anéis quinoides estiveram em maiores proporções na menor concentração de PSA.

### 5. 2. 3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de MEV da PANI nas três diferentes concentrações de PSA estão presentes na Figura 17.

**Figura 17 - Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes concentrações de agente oxidante a) e b) PANI a 1,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA; c) e d) PANI a 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA; e) e f) PANI a 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA**



As imagens de MEV da PANI a  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (Figuras 17a e 17b) apresentam estruturas granulares, característicos de PANI dopada, com grandes aglomerados. Já as imagens da PANI a  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (Figuras 17c e 17d) também apresentam estruturas granulares, mas com menos aglomerados e tamanhos relativamente menores. Em contrapartida, as estruturas de PANI a  $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$  apresentam formatos de nanofibras (Figuras 17e-f). De acordo com o aumento da concentração do agente oxidante há mudanças de significativas nas estruturas e, eventualmente, modificações nos sítios eletroquímicos disponíveis.

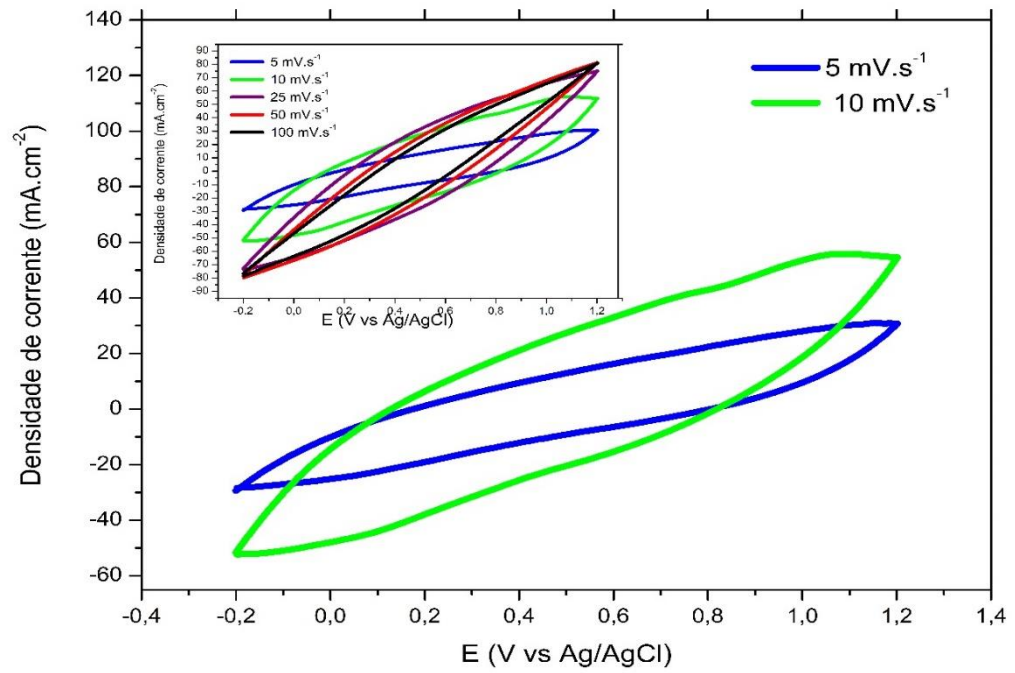
#### 5.2.4.1 Voltametria cíclica

No segundo momento, analisou-se o comportamento eletroquímico da PANI pela variação de concentração do agente oxidante de síntese do polímero. Os voltamogramas VC dessa etapa de estudo estão presentes na Figura 18. Destacam-se as duas velocidades de varreduras mais baixas nos gráficos.

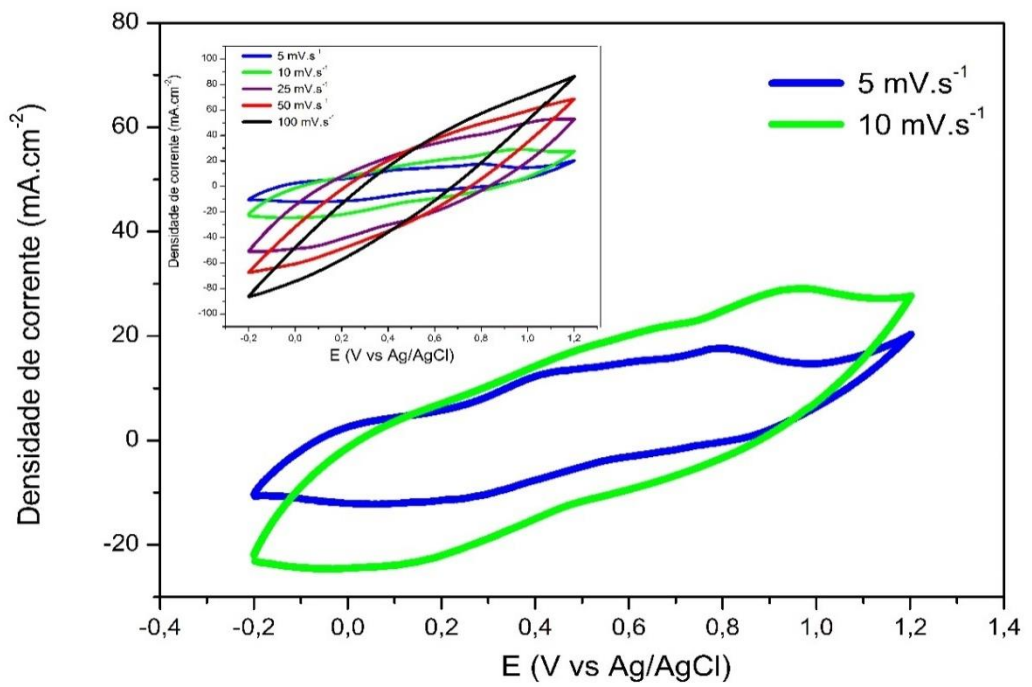
As reações redox mostram que a variação do agente oxidante proporciona, sendo relatado como uns dos principais direcionadores da qualidade do polímero formado. Em concentração baixa do agente oxidante, praticamente não é observado presença de picos definidos, apenas alguns platôs nas regiões de potenciais de transição dos estados de PANI. Já na concentração intermediária, os picos ficam mais definidos em potenciais de  $E_{pa1} = 0,42 \text{ V}$  e  $E_{pa3} = 0,72 \text{ V}$ , na região catódica picos menos definidos, mas com visualização em  $E_{pc4} = 0,22 \text{ V}$  e  $E_{pc2} = 0,62 \text{ V}$ , também referente aos estados de transição do polímero. Na maior concentração de agente oxidante, é observado um evento redox apenas em velocidade de varredura de  $25 \text{ mV.s}^{-1}$ .

E nessa última condição, nas velocidades de  $5$  e  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  apresentaram menores valores de densidades de correntes, mostrando menos efetivas na cinética de reação. Tal fato mostra que a quantidade de agente polimerizante afetou consideravelmente o desempenho eletroquímico da PANI. E a medida que se aumentou a velocidade de varredura os processos redox rapidamente ficaram ausentes nos voltamogramas, e isso para todas as condições de síntese desta etapa de estudo. Mas na concentração mais elevada de agente polimerizante que ocorreu elevação nos valores de densidade de corrente.

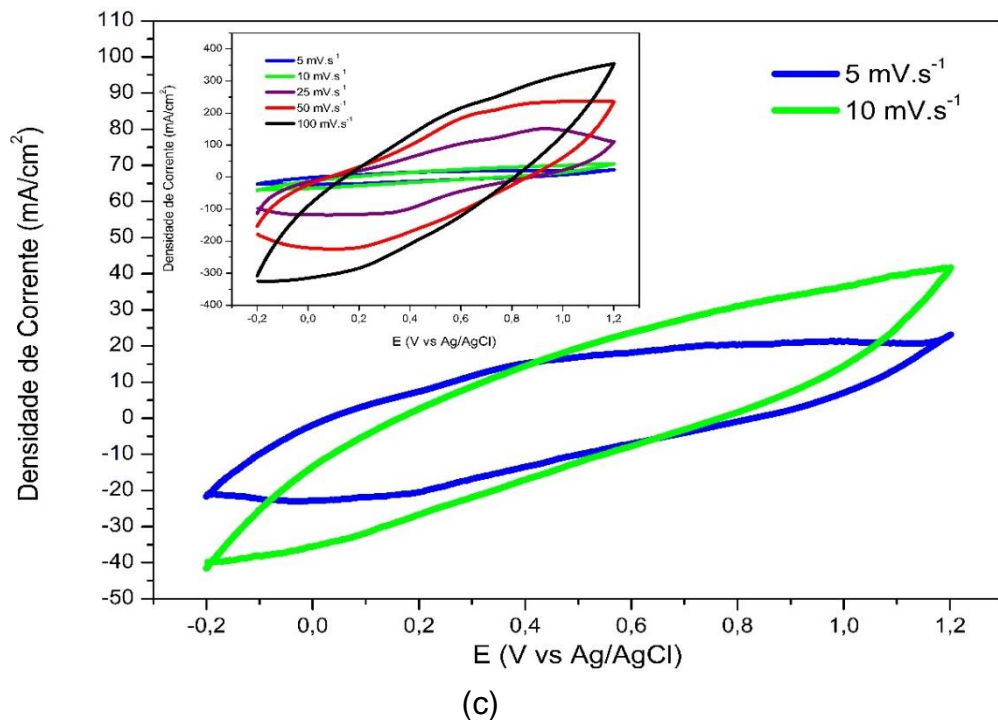
Figura 18 - Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varreduras de (a) PANI a 1,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA, (b) PANI a 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA, (c) PANI a 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA



(a)



(b)



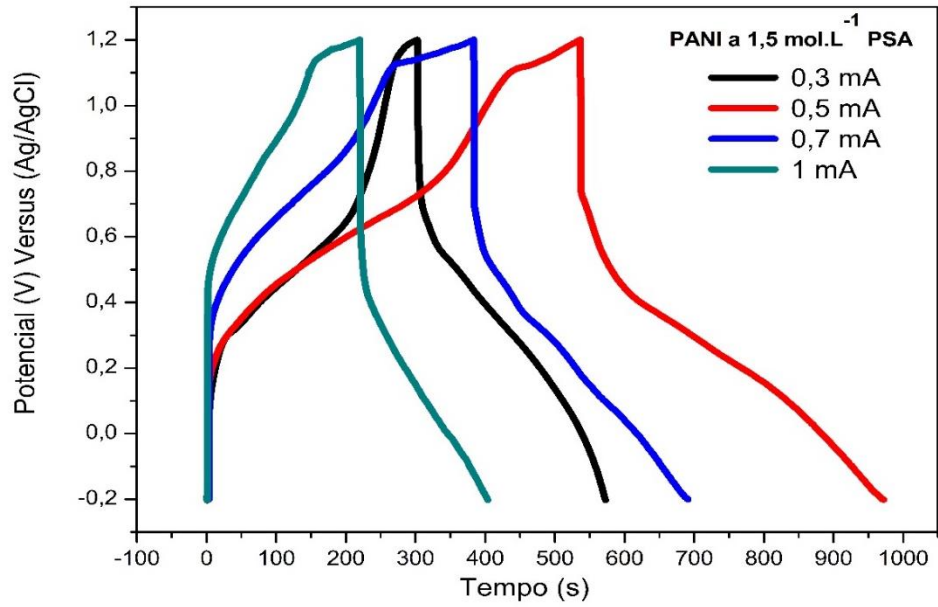
Em termos de valores de capacitância as diferenças não são tão evidentes. Os valores obtidos para a PANI nas concentrações de PSA 1,5, 2,5 e 3,5 mol.L<sup>-1</sup> foram, respectivamente, 250, 255, 271 F.g<sup>-1</sup>. O maior valor é referente a terceira concentração.

#### 5.2.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG)

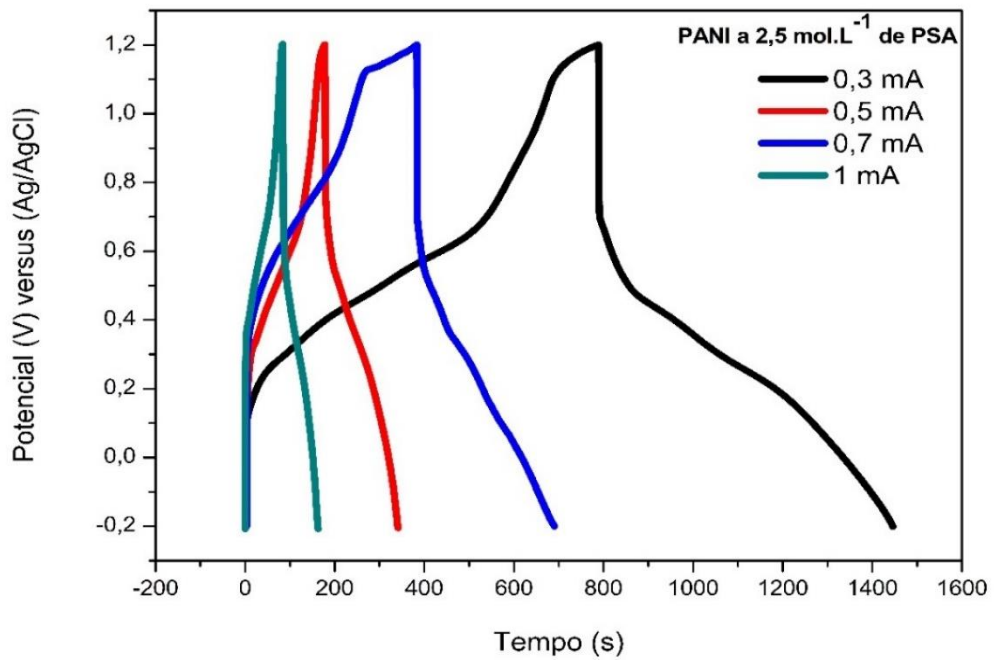
As Figuras 19a-c mostram os gráficos de CDG típicos para os eletrodos de PANI sintetizadas em diferentes concentrações de PSA. Observam-se um tempo de carga curto de 0 a ~0,5 V, quando a corrente aplicada atinge até 0,5mA. e potencial de 0,25 V quando é aplicado 0,3 mA, seguido de um tempo de carga lenta, refere-se a uma reação redox com característica de pseudocapacitiva referente a VC da transição de esmeraldina para leucoesmeraldina. O platô contribui mais o aumento do tempo de carga do material.

Ocorre uma queda ôhmica entre 1,2 a 0,8 V, seguido por aumento no tempo de descarga por mais dois processos redox, um entre 0,8 V e 0,4 V e outro de 0,4 V e 0,10 V, contribuindo para aumento no tempo de descarga do material.

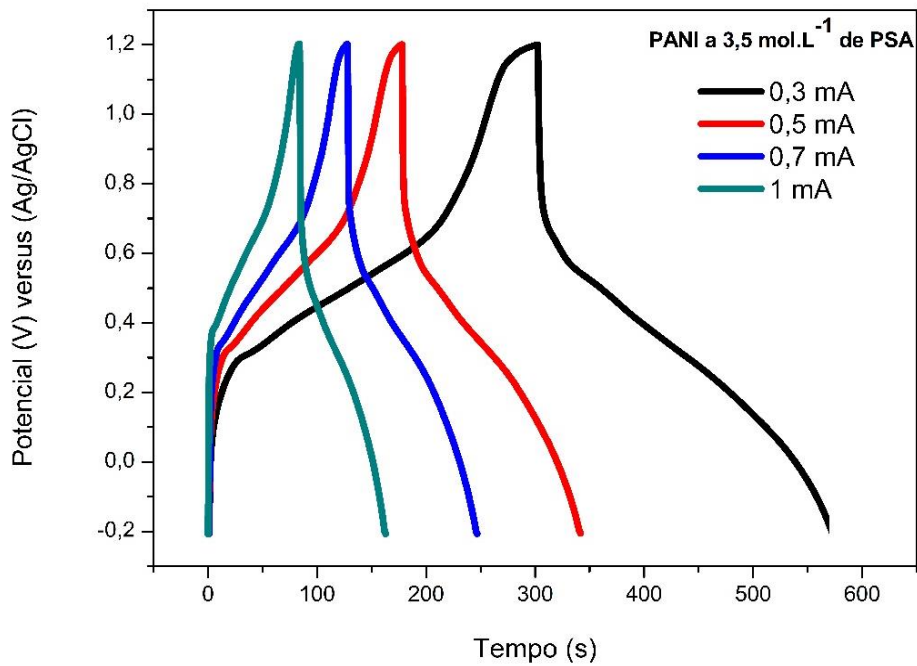
Figura 19 - Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes densidades de correntes para os eletrodos de (a) PANI a  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (b) PANI a  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (c) PANI a  $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$



(a)



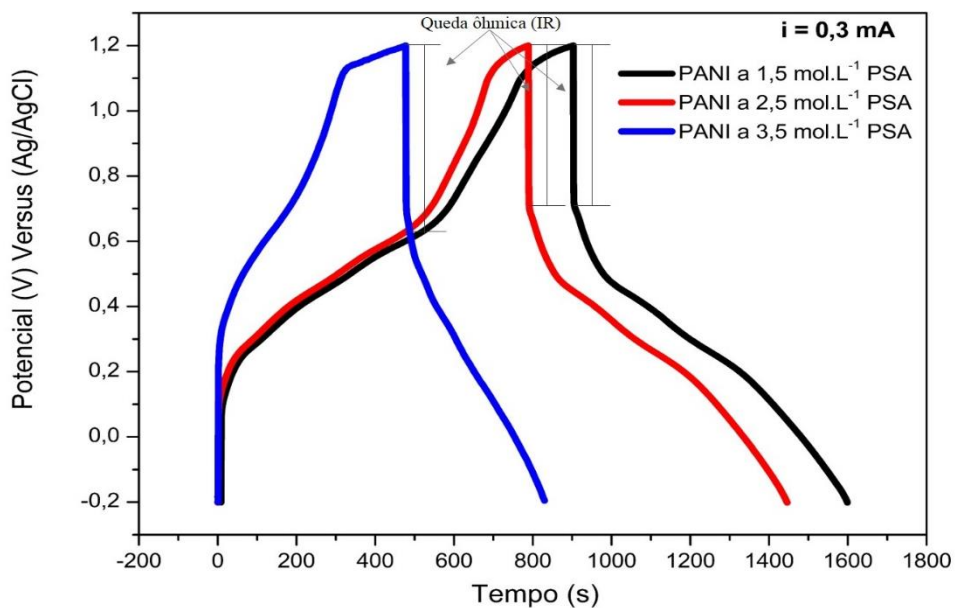
(b)



(c)

O eletrodo de PANI a concentração de  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de agente oxidante apresentou valor de capacitância de  $550 \text{ mF.cm}^{-2}$ . Os demais obtiveram valores de  $520$  e  $292 \text{ mF.cm}^{-2}$ , respectivamente,  $1,5$  e  $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de PSA. Todas em densidade de corrente de  $0,3 \text{ mA}$ . Observa-se que em concentração muito elevada ocorre a queda acentuada no valor de capacitância. A Figura 20 mostra uma comparação das condições na mesma corrente aplicada.

**Figura 20 - Curvas de carga/descarga galvanostática em  $i = 0,3 \text{ mA}$  para os eletrodos de PANI a  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de PSA, PANI a  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de PSA, PANI a  $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de PSA**

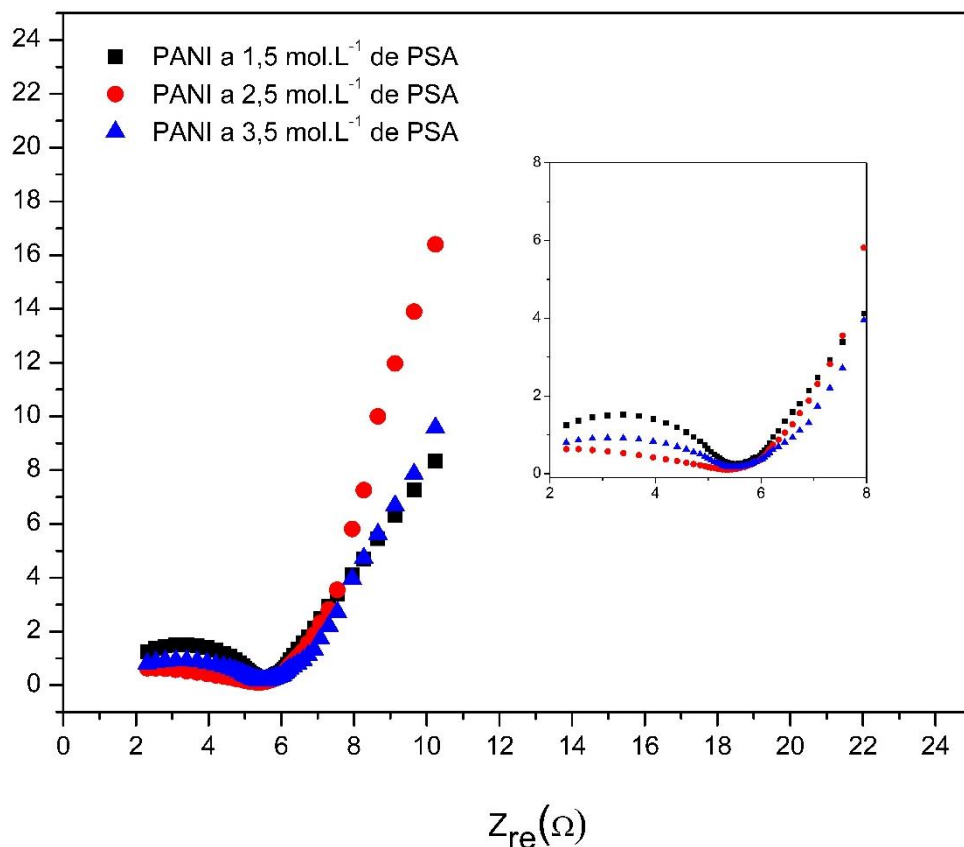


Comparando as curvas de CDG a 0,3 mA das três condições de síntese da PANI, observa-se que em alta concentração ocorreu baixo tempo de carga/descarga e as outras duas concentrações apresentam comportamentos similares, com ligeira melhora para concentração de 1,5 mol. L<sup>-1</sup> de PSA.

#### 5.2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 21 mostra os espectros de impedância representados pelos diagramas de Nyquist obtidos para diferentes concentrações de agente oxidante de persulfato de amônio, PSA, na síntese de PANI.

**Figura 21 - Diagrama de Nysquit dos eletrodos de PANI a 1,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA, PANI a 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA e PANI a 3,5 mol.L<sup>-1</sup> de PSA**



Nas três condições de síntese apresentaram baixa resistência a transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em regiões de altas frequências, com semicírculos entre 2,2 a 5,3  $\Omega$ . Mas quando observa-se o efeito capacitivo a diferença é grande quando a PANI foi sintetizada a 2,5 mol.L<sup>-1</sup>. Nas regiões de baixas frequências a um crescente mais acentuado de  $R_{im}$  para a condição citada, destacando-se no caráter capacitivo. E as

outras duas condições apresentaram efeitos capacitivos similares. E isto revela que uma melhor concentração de PSA para a melhora a capacidade capacitiva da PANI obtida.

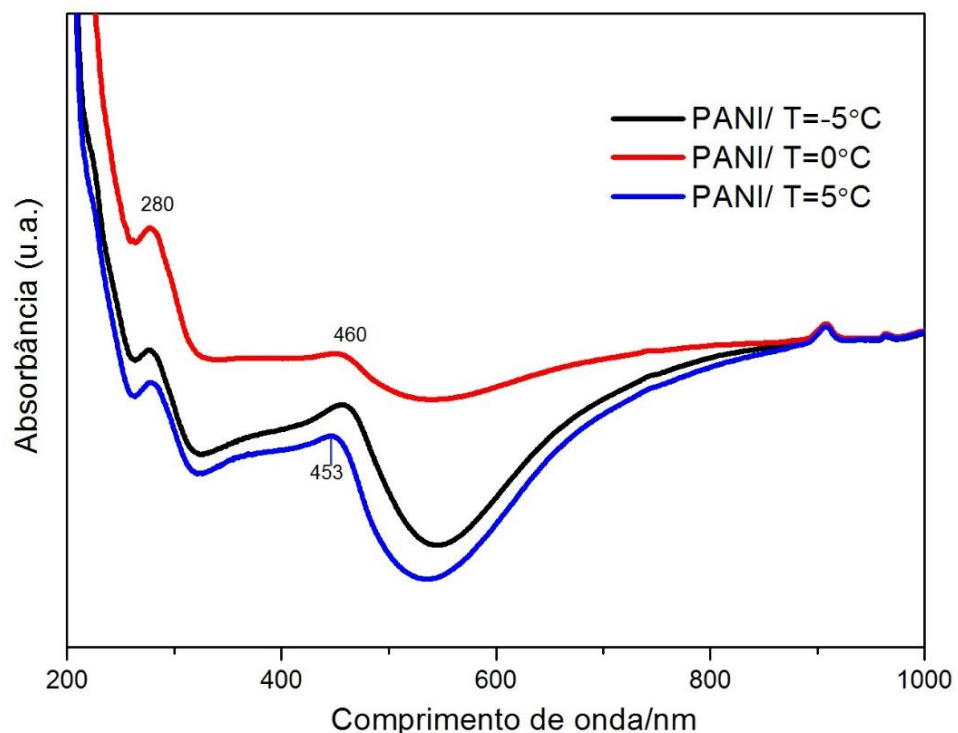
### 5.3. Estudo da influência da variação da temperatura de síntese nas propriedades da PANI

#### 5.3.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível – UV-vis

A interpretação desta análise óptica é importante para caracterizar a PANI como polímero condutora, visto da presença de bandas de absorções características atribuídas a espécies conjugadas, podendo predizer o estado de oxidação do polímero.

O espectro de absorção na região do UV-vis da PANI em diferentes temperaturas de síntese (5, 0 e -5 °C) estão representadas na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de UV-vis de PANI/ T=-5°C, PANI/ T=0°C, PANI/ T=5°C



Fonte: O autor (2019)



Observam-se duas absorções, uma com pico máximo em 280 nm e outra em 453/460 nm, que são características de PANI condutora (Correa *et al.*, 2012; Khan, Akhtar e Nabi, 2015). Os valores máximos das bandas são atribuídos aos estados de transição  $\pi-\pi^*$  e a transição polarônica, respectivamente. Há uma cauda transportadora livre na região de 800 nm, que também refere-se do sal de esmeraldina (Correa *et al.*, 2012). Essas absorções aparecem em todas as temperaturas de síntese, evidenciando que a PANI mantém uma estrutura condutora para as 3 temperaturas estudadas.

Não houve nenhum deslocamento no pico 280 nm para as três temperaturas. Nas temperaturas de síntese de -5 e 0°C a transição polaron ocorreu em 460 nm, isto é, uma diminuição de estados energéticos. Em termos de condutividade, isso pode indicar maior grau de dopagem nas temperaturas de -5 e 0°C indicando maior deslocalização dos estados polarônicos e conseqüentemente aumentar o transporte intramolecular.

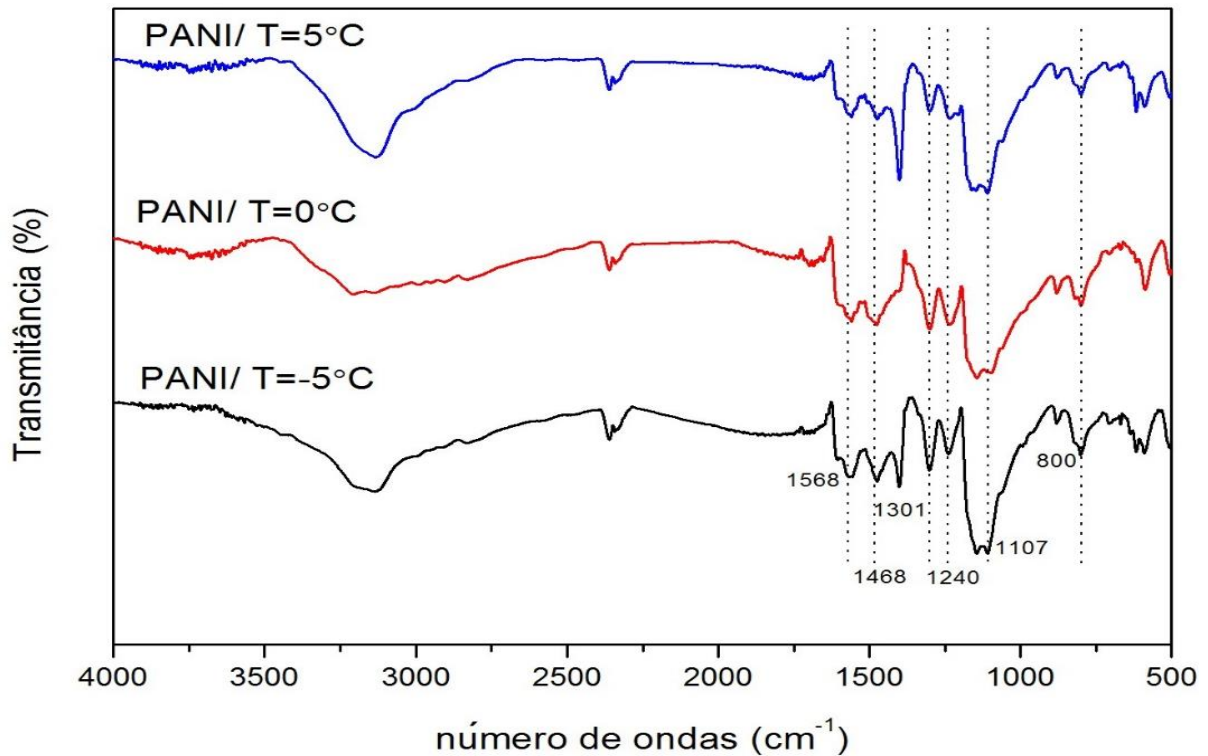
### 5.3.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A análise do espectro de FTIR do polímero evidencia os grupos funcionais presentes no mesmo e ajuda a explicar as estruturas obtidas na síntese de PANI nas diferentes temperaturas estudadas. Esta caracterização estrutural confirma a formação de sal de esmeraldina de polianilina, que é o estado de oxidação desejado. Os espectros de FTIR das três temperaturas de síntese estão representadas na Figura 26.

Em todos espectros de FTIR presente na Figura 23 observam-se os mesmos picos de absorção de infravermelho em cada PANI. Sendo os sinais de absorções de IV na região de 3370 a 3023  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a vibração da ligação N-H. As vibrações observadas em 1568 e 1468  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos estiramento C=C dos anéis quinoides e benzenoides da PANI, respectivamente (Babu, Vempati e Ramakrishna, 2013; Chao *et al.*, 2005). A presença da ligação C-N e C=N é vista nas vibrações em 1301 e 1240  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A obtenção da dopagem da PANI pode ser atribuída a vibração observada em 1107  $\text{cm}^{-1}$ , referente a vibração estiramento no plano C-H presentes N=Q=N, Q=NH<sup>+</sup>-B e B-NH<sup>+</sup>-B (Butoi *et al.*, 2017). Já a vibração em 800  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao dobramento fora do plano da ligação C-H. Todas essas bandas são conhecidas para o sal de esmeraldina da

PANI. Portanto, nas três temperaturas foi possível obter de PANI na forma condutora.

Figura 23 - Espectro de FTIR de PANI/ T=-5°C, PANI/ T=0°C, PANI/ T=5°C



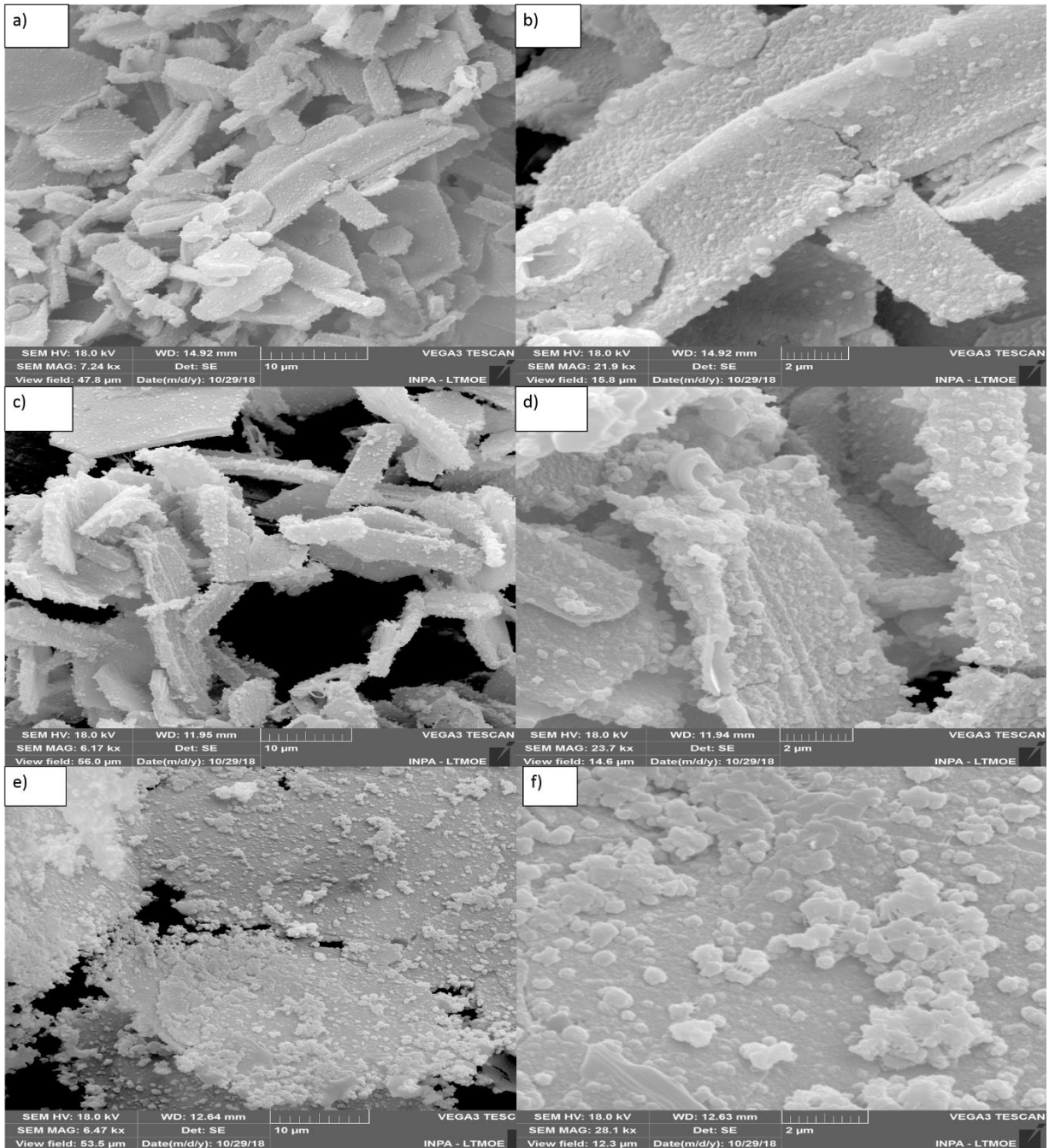
Fonte: O autor (2019)

Como observa-se na estrutura do sal de esmeraldina há presença tanto de anéis quinoides quanto benzenoides. Mas no estado dopado existe maior presença de anéis quinoides. Segundo (Bhadra, Singha e Khastgir, 2006; Chao *et al.*, 2005), as diferenças entre as bandas de absorções dos anéis quinoides e benzenoides da PANI indicam o nível de dopagem do polímero. Então, calcular a razão da área da curva desses dois picos Q/B distribuirá o nível de dopagem da PANI. A razão da área da curva Q/B para as temperaturas -5, 0 e 5 °C foram, respectivamente, 0,70, 0,81 e 0,71. O que mostra que ocorreu elevada dopagem em todas as temperaturas, sendo que a 0°C ocorreu maiores números de anéis quinoides.

### 5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens de MEV da PANI nas três diferentes temperaturas de sínteses estão presentes na Figura 24.

Figura 24 - Micrografias obtidas pelo MEV em diferentes temperaturas a) e b) ) PANI a T=-5°C; c) e d) ) PANI a T=0°C; e) e f) ) PANI a T=5°C.



Fonte: O autor (2019)

Os estudos morfológicos da PANI sintetizada em diferentes condições foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). No primeiro momento, foi investigado o efeito da temperatura de síntese na morfologia do polímero. Sabe-se na literatura (Maia *et al.*, 2000) que temperaturas mais baixas de síntese levam a uma polimerização mais lenta, favorecendo a formação de maiores e mais ordenados agregados poliméricos.

De acordo com (Mattoso et.al., 1996), os agregados poliméricos molecularmente mais ordenados, apresentam poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica, levando a maior condutividade. Segundo (Pan et al., 2006) a morfologia da PANI pode variar de nanofibras, placas e esferas, dependendo da temperatura de síntese.

Ao analisar as micrografias da PANI sintetizada a temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figuras 24a e 24b) pode-se observar a formação de estrutura em forma de nanofibras em tamanhos variados poucos grânulos e algumas em formatos de placa, o que se justifica pela temperatura de síntese, como relatado na literatura.

As micrografias da PANI sintetizada a temperatura  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figuras 24c e 24d) apresentam uma certa similaridade com as micrografias da PANI sintetizada a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  diferindo ligeiramente no tamanho de grânulos em suas estruturas e no aumento de defeitos.

Nas morfologias da PANI sintetizada a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 24 e-f) pode-se observar morfologias em forma de placas (área geométrica da placa visualizada de  $700\text{ }\mu\text{m}^2$ ) com muitos agregados de grânulos. A formação desses grânulos estar relacionada a temperatura de síntese da PANI. Em temperaturas mais elevadas ocorre a polimerização mais rápido da anilina. Desta forma, a condutividade elétrica da PANI aumenta com o aumento da temperatura de síntese.

#### 5.3.4 Estudos eletroquímicos

##### 5.3.4.1 Voltametria cíclica

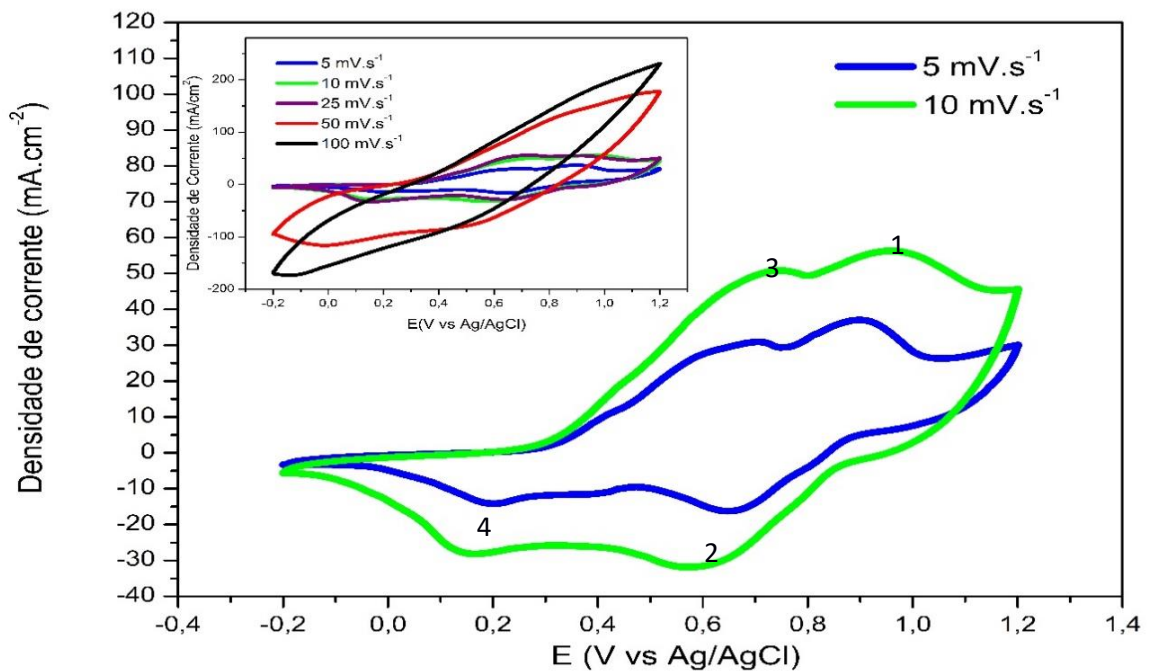
Nas Figuras 25 a-c mostram os perfis voltamétricos do eletrodo de PANI em três temperaturas de síntese a diferentes velocidades de varredura. Nas imagens está em destaque as duas primeiras velocidades de varreduras devido melhor visualização dos eventos redox da PANI. Com aumento das velocidades de varreduras a forma da curva VC é modificada, para altas velocidades não é observado de maneira clara picos redox. Sendo em  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  não há nenhum processo redox presente, isto se refere a degradação praticamente completa do polímero.

Em velocidade de  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , há presença de elevada corrente e formação de picos redox, bem definidos em potenciais anódicos  $\sim 0,4\text{ V}$  e catódico  $\sim 0,6$  e  $0,22\text{ V}$ ,

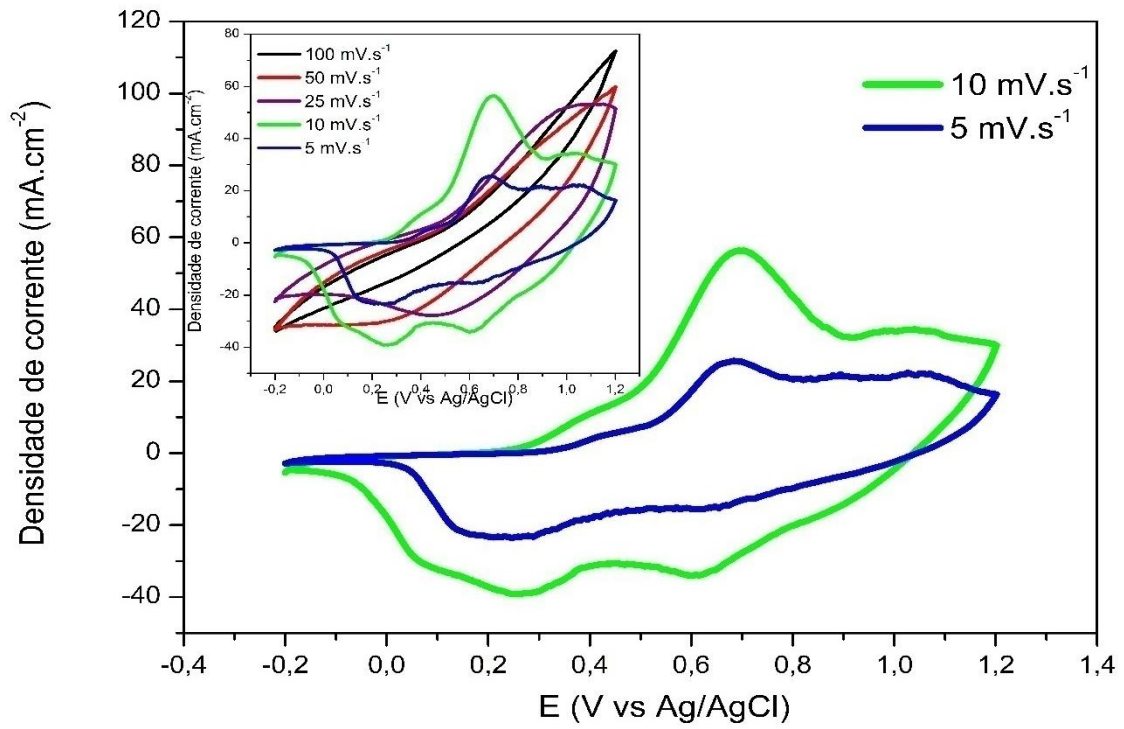
indicando a ocorrência de processo redox. Os picos observados são referentes a efeito de dopagem e desdopagem da PANI, que também está referente as formas estruturais da PANI. O pico na região anódica, ocorre o processo de oxidação da cadeia polimérica pela inserção de ânion. Já no pico catódico, refere-se à redução da estrutura química da PANI pela saída dos ânions. Em  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ocorre incremento consideráveis na densidade de corrente e os picos ficam bem mais definidos com os mesmos potenciais redox, havendo uma pequena mudança na forma da curva de VC.

Devido a resposta do material acontecer em uma janela de potencial relativamente grande, em velocidades de varreduras maiores ocorreu a degradação polímero. Em virtude dos processos faradaicos ocorridos dentro da faixa de potencial, pode-se dizer que se trata de um eletrodo puramente faradaico. Apesar de uma pequena faixa (-0,2 a 0,2 V) de corrente anódica ser governado por processos não faradaicos nas velocidades de varredura de 5 e 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

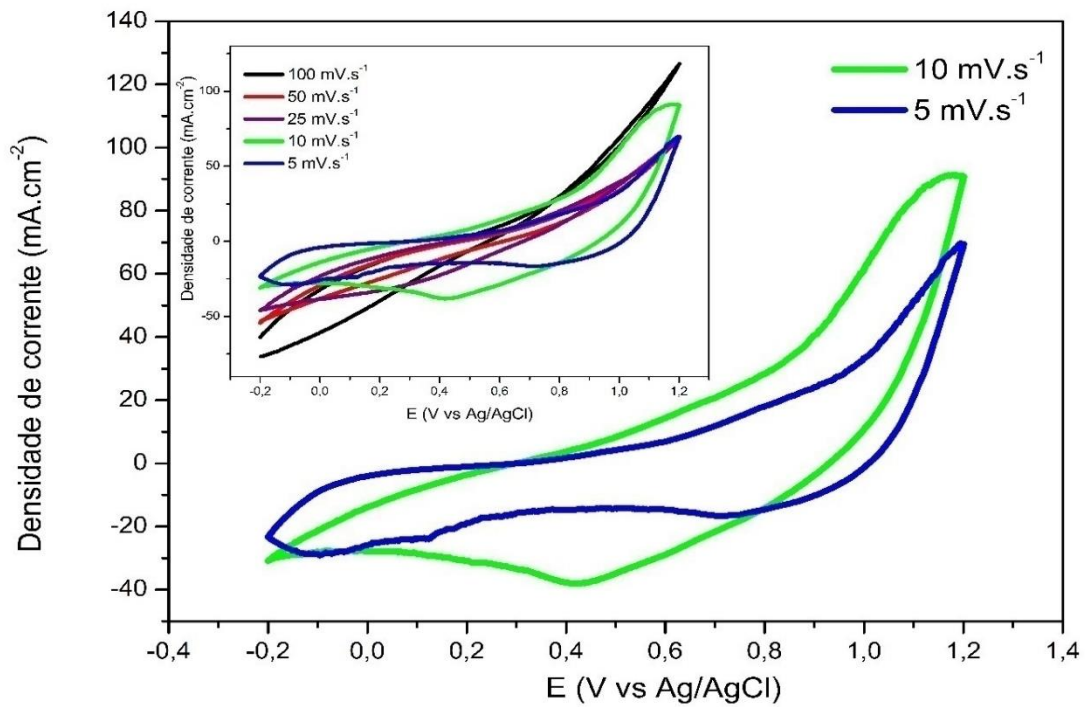
**Figura 25 - Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varreduras de (a) PANI/ T=-5°C, (b) PANI/ T=-0°C, (c) PANI/ T=5°C**



(a)



(b)



(c)

Pelos voltamogramas e os dados da Tabela 3 pode-se constatar algumas diferenças na obtenção da PANI pela variação da temperatura. Os valores de densidades de picos nas três condições são consideravelmente altos. No entanto, as espécies redox formadas se distinguem nas três condições. Na temperatura mais baixa ( $-5^{\circ}\text{C}$ ), observam os dois pares redox característicos da PANI. O primeiro par redox (1 e 2) são referentes à transição dos estados de esmeraldina-pernigralina, respectivamente, e o outro (3 e 4) tem que a transição dos estados leucoesmeraldina e esmeraldino, respectivamente. Em  $T = 0^{\circ}\text{C}$  ocorreu a formação de um evento anódico e dois eventos catódico com densidades de correntes de picos bem definidos. O par redox presente ( $E_{pa} = 0,7 \text{ V}$  e  $E_{pc} = 0,62 \text{ V}$ ) refere-se à transição dos estados de esmeraldina-pernigralina. O estado reduzido esmeraldino é observado claramente no potencial de  $E_{pc} = 0,27 \text{ V}$ , já o estado oxidado leucoesmeraldina não foi estável suficiente que surgisse em potencial por volta  $0,47 \text{ V}$ . Em  $T = 5^{\circ}\text{C}$ , não há um pico bem definido, apenas ombro presente que se pode relacionar a rápida degradação do polímero.

**Tabela 3 - Dados voltamétricos de PANI nas diferentes temperaturas de síntese na velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$**

	PANI/ $-5^{\circ}\text{C}$	PANI/ $0^{\circ}\text{C}$	PANI/ $5^{\circ}\text{C}$
$J_{pa1} \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	56,5	56,8	70
$J_{pc2} \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	31,7	-33,8	ausente
$J_{pa3} \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	50,9	ausente	ausente
$J_{pc4} \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	28,3	-40	-42
$E_{pa1} \text{ (V)}$	0,95	0,70	1,0
$E_{pc2} \text{ (V)}$	0,58	0,62	ausente
$E_{pa3} \text{ (V)}$	0,72	ausente	ausente
$E_{pc4} \text{ (V)}$	0,14	0,27	0,40
<b>Capacitância <math>(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})</math></b>	149,6	328,2	224

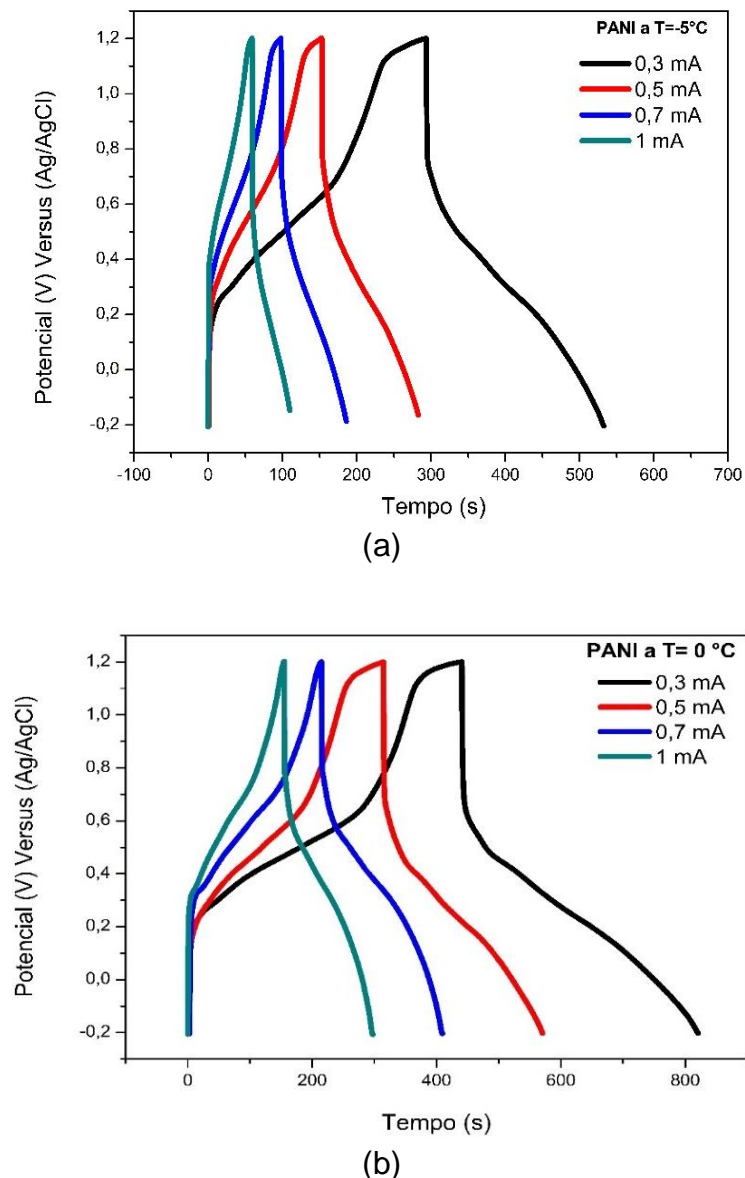
Pela análise das curvas de VC é nítido que a temperatura de síntese altera as propriedades eletroquímicas do polímero condutor. Em baixa temperatura os eventos redox ocorreram em potenciais um pouco deslocados com relação aos relatados na literatura. Já em  $0^{\circ}\text{C}$  os eventos ocorridos aconteceram em potenciais

característicos aos reportados na literatura. O valor de capacitância foi maior para a PANI quando ela foi sintetizada a  $0^{\circ}\text{C}$ , alcançando um nível de  $328,2 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ .

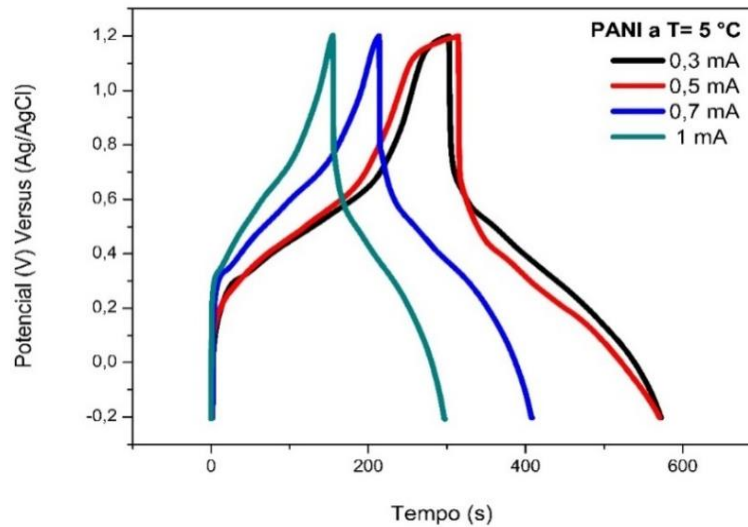
#### 5.1.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG)

As Figuras 26a-c mostram os gráficos de CDG típicos para os eletrodos de PANI em diferentes densidades de correntes. Observa um tempo de carga curto de 0 a  $\sim 0,4 \text{ V}$ , seguido de um tempo de carga lenta, refere-se a uma reação redox com característica de pseudocapacitiva referente a CV da transição de esmeraldina para leucoesmeraldina. O platô (termo comumente utilizado) não deu uma contribuição para o aumento do tempo de carga do material.

**Figura 26 - Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes densidades de correntes para os eletrodos de (a) PANI a  $T=-5^{\circ}\text{C}$ , (b) PANI a  $T=0^{\circ}\text{C}$ , PANI a  $T=5^{\circ}\text{C}$ .**







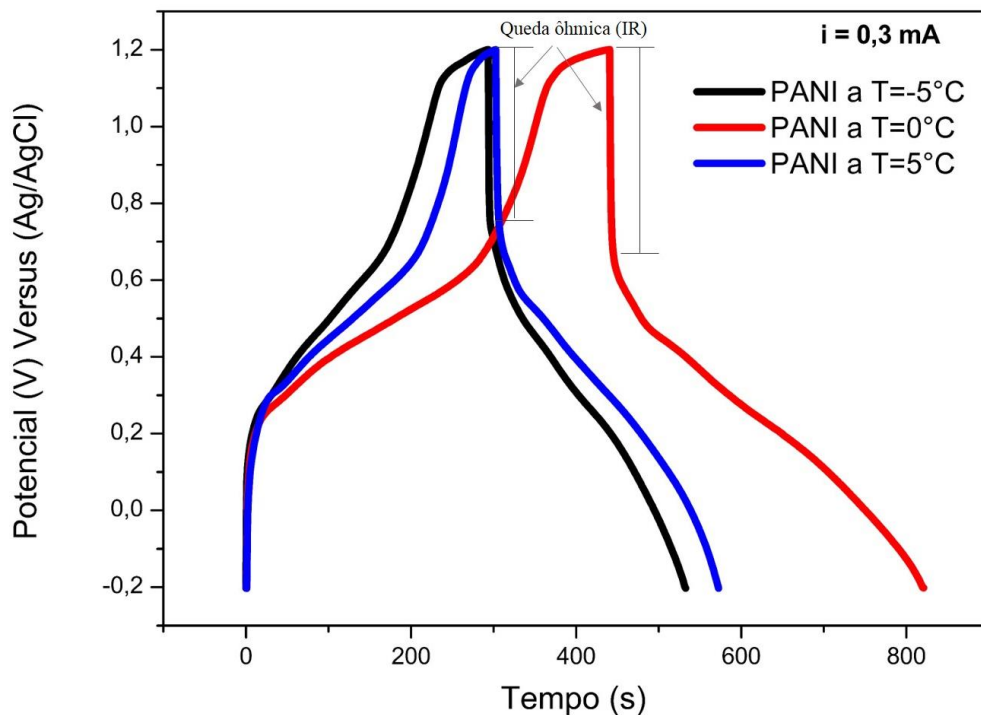
(b)

Ocorre uma queda ôhmica considerável de 0,7 a  $-0,42$  V e de  $0,42$  V a  $0,10$  V observa-se uma descarga lenta originado do processo pseudocapacitivo. A capacitância está relacionada dentre outros fatores para materiais com alta área superficial específica, devido a oportunidade aumentar de sítios ativos para reações redox. E esta relaciona-se com as limitações ocasionadas por transferência de cargas. Vale, ressaltar que para a  $T=5^{\circ}\text{C}$  não ocorreu aumento nos tempos de carga/descarga quando aplicado uma densidade de corrente de  $0,3$  mA.

O eletrodo de PANI a temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  apresentou capacitância no valor de  $292\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , já nas temperaturas de  $-5$  e  $5^{\circ}\text{C}$ , foi de  $196$  e  $222\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente com aplicação de corrente de  $0,3$  mA utilizando como eletrólito ácido concentrado.

Para fins comparativos das curvas de CDG foi representado graficamente a curva em  $0,3$  mA para as três temperaturas de síntese, Figura 27. Observam-se maiores tempos de carga/descarga para a PANI quando sintetizada a temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ . Isto pode se relacionar ser relacionado com melhor dopagem para o estado de PANI condutora. A medida a resistência por queda ôhmica (IR) na descarga das três temperaturas de síntese estudada, na Figura 16, que foram relativamente próximas do valor de  $0,228$  V. Nas três temperaturas a IR reduziu o tempo de descarga do material, o que não é muito apropriado quando se trata de materiais para eletrodo supercapacitor (Eftekhari, Li e Yang, 2017).

**Figura 27 - Curvas de carga/descarga galvanostática em  $i = 0,3 \text{ mA}$  dos eletrodos de PANI a  $T = -5^\circ\text{C}$ , PANI a  $T = 0^\circ\text{C}$  e PANI a  $T = 5^\circ\text{C}$ .**



A síntese em diferentes temperaturas mostrou que a  $0^\circ\text{C}$  o polímero tende a cadeias poliméricas que conseguem atuar melhor para melhorar o desempenho capacitivo.

#### 5.1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

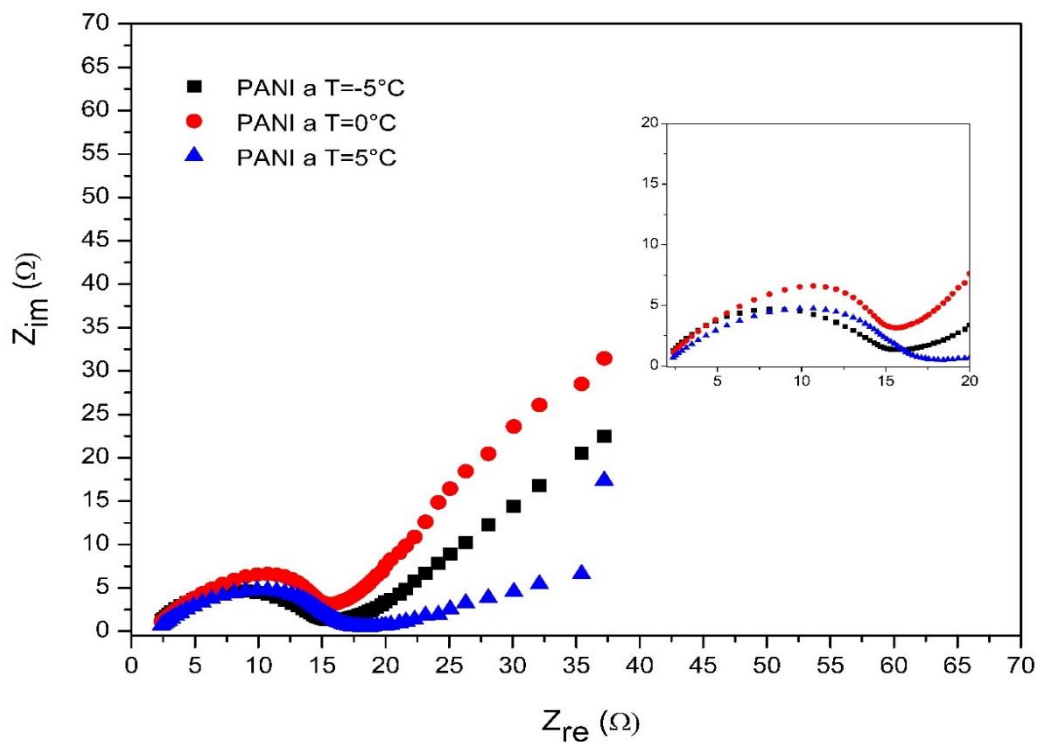
Os dados de impedância foram apresentados através do gráfico de Nyquist, neste tipo de gráfico pode observar os valores obtidos da parte imaginária da impedância ( $Z_{im}$  que correspondem a valores da região capacitiva ou indutiva) em função dos valores da parte real ( $Z_{re}$  que correspondem a valores de resistência, para caso em estudo, de controle cinético redox e do eletrólito).

A Figura 28 mostra os espectros de impedância representados pelos diagramas de Nyquist obtidos para diferentes temperaturas de síntese de PANI. A espectroscopia de impedância eletroquímica é um estudo significativo de materiais para aplicação em supercapacitores. Através desta técnica é possível analisar os processos capacitivos e resistivos dos eletrodos nas diferentes temperaturas. As medidas foram realizadas em condições de potencial de circuito aberto na faixa de na frequência 10 MHz e 10 mHz e os espectros foram comparados.

Na região de baixa frequência observa-se boa performance do caráter capacitivo em todas as três PANI sintetizadas. Há um aumento acentuado de  $Z_{im}$  em menor frequência atribuído ao comportamento capacitivo do material em todas as condições, sendo o efeito mais bem observado na síntese em temperatura 0°C.

No entanto, o semicírculo em altas frequências implica resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na interface PANI/eletrólito, e é equivalente à resistência de polarização.

**Figura 28– Diagrama de Nysquit dos eletrodos de PANI a T=-5°C, PANI a T=0°C e PANI a T=5°C.**



Sendo mais resistivo quando a PANI foi sintetizada a 5°C, mantendo maior resistência do que os demais (~2,5 a ~20 Ω). A maior resistência a transferência de carga pode ser atribuída a estrutura de PANI obtida nesta condição (nanoplacas), que em contato com a solução eletrolítica ocorre menor acessibilidade. Sendo as duas outras sínteses apresentaram resistência a transferências de cargas mais baixas, relativamente, a síntese em -5 °C obteve  $R_{ct}$  menores valores. A capacitância do sistema corrobora com as análises de MEV, em que na temperatura de 0° e -5°C obteve-se estrutura na forma de grânulos e em -5°C na forma de placa. Mas os resultados das três condições de síntese mostram baixa impedância e facilidade de aceitar elétrons da solução eletrolítica.

## 6. CONCLUSÕES

As variações de temperatura de síntese da PANI acarretaram mudanças morfológicas, ópticas e estruturais, mudando a presença de picos redox observados na VC e na construção do eletrodo modificações na resistência a transferência de carga. Sendo que a temperatura de 0 °C obteve os maiores valores de capacitância tanto pelo cálculo por VC atingindo os níveis de 328,2 F.g<sup>-1</sup>. Este valor foi superior em relação as demais temperaturas (-5 e 5°C) que atingiram o patamar médio 200 F.g<sup>-1</sup>, calculado por VC. As variações de concentrações de agente oxidante apresentaram mudanças nas propriedades na concentração mais alta, tanto na morfologia, mudando de granulares para formatos de bastões quanto nas respostas eletroquímicas atingindo valor de capacitância de 271 F.g<sup>-1</sup>. Mas os resultados não foram tão discrepantes para as demais condições. Já o efeito do agente dopante, revelou que quanto maior o nível de dopagem da PANI menores os grânulos e as perdas capacitivas, tanto que houve uma grande de diferença no valor de capacitância da concentração mais para mais alta de quase 100 F.g<sup>-1</sup>.

## Referências Bibliográficas

AFIF, A.; RAHMAN, S. M.; TASFIAH AZAD, A.; ZAINI, J.; ISLAN, M. A.; AZAD, A. K. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. **Journal of Energy Storage**, v. 25, n. July, p. 100852, 2019.

AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O.; BARCIA, F. L.; SOARES, B. G. Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica. **Polímeros**, v. 11, n. 3, p. 149–157, 2001.

BABU, V. J.; VEMPATI, S.; RAMAKRISHNA, S. Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, n. 01, p. 1–10, 2013.

BAKER, C. O.; HUANG, X.; NELSON, W.; KANER, R. B. Polyaniline nanofibers: Broadening applications for conducting polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 5, p. 1510–1525, 2017.

BÉGUIN, F.; PRESSER, V.; BALDUCCI, A.; FRACKOWIAK, E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 26, n. 14, p. 2219–2251, 2014.

BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 16–17, p. 1148–1154, 2006.

BLOOR, D. Conducting-polymer electronics. **Nature**, v. 335, n. 6186, p. 115–117, 1988.

BUTOI, B.; GROZA, A.; DINCA, P.; BALAN, A.; BARNA, V. Morphological and structural analysis of polyaniline and poly(o-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration. **Polymers**, v. 9, n. 12, 2017.

CASTRO, D.; MARQUES, T.; CASTRO, G. DE. Síntese, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Material Híbrido Baseado em Polianilina com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Synthesis, Characterization and Electrochemical Study of Hybrid Materials Based on Polyaniline with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. v. 9, n. 6, 2017.

CERAOLO, M.; LUTZEMBERGER, G.; POLI, D. State-Of-Charge Evaluation Of Supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 11, p. 211–218, 2017.

CHAO, D.; CHEN, J.; LU, X.; CHEN, L.; ZHANG, W.; WEI, Y. SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 150, n. 1, p. 47–51, 2005.

CHELLACHAMY ANBALAGAN, A.; SAWANT, S. N. Brine solution-driven synthesis of porous polyaniline for supercapacitor electrode application. **Polymer**, v. 87, p. 129–137, 2016.

CORREA, C. M.; FAEZ, R.; BIZETO, M. A.; CAMILO, F. F. One-pot synthesis of a polyaniline-silver nanocomposite prepared in ionic liquid. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 3088–3093, 2012.

DHAWALE, D. S.; VINU, A.; LOKHANDE, C. D. Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 25, p. 9482–9487, 2011.

EFTEKHARI, A.; LI, L.; YANG, Y. Polyaniline supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 347, p. 86–107, 2017.

ELSHAHAWY, A. M.; GUAN, C.; LI, X.; ZHANG, H.; HU, Y.; WU, H.; PENNYCOOK, S. J.; WANG, J. Sulfur-doped cobalt phosphide nanotube arrays for highly stable hybrid supercapacitor. **Nano Energy**, v. 39, n. June, p. 162–171, 2017.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. DE; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. DE. Propriedades Condutores. **Química Nova Na Escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

GUAN, H.; FAN, L. Z.; ZHANG, H.; QU, X. Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 2, p. 964–968, 2010.

GUIDI, G.; UNDELAND, T. M.; HORI, Y. An interface converter with reduced VA ratings for battery-supercapacitor mixed systems. **Fourth Power Conversion Conference-NAGOYA, PCC-NAGOYA 2007 - Conference Proceedings**, p. 936–941, 2007.

HABERKO, J.; BERNASIK, A.; WŁODARCZYK-MIŚKIEWICZ, J.; ŁUZNY, W.;

RACZKOWSKA, J.; RYSZ, J.; BUDKOWSKI, A. The structure of thin films of polyaniline/polystyrene polymer blends studies by SIMS. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 5, p. 103–106, 2005.

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. v. 125, p. 23–42, 2002.

HIRALAL, P.; RIUS, G.; YOSHIMURA, M.; AMARATUNGA, G. A. J. Graphene-based electrochemical capacitors. **Graphene Science Handbook: Size-Dependent Properties**, v. 120, n. 1, p. 479–494, 2016.

HUANG, W.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline , a Novel Conducting Polymer. p. 2385–2400, 1986.

HUANG, S.; HUANG; NG, H.; KANER, R. Polyaniline capacitors. **Synthetic metyals**, v. 57, n.1, p. 4047-4052, 1993

JEONG, C. K.; JUNG, J. H.; KIM, B. H.; LEE, S. Y.; LEE, D. E.; JANG, S. H.; RYU, K. S.; JOO, J. Electrical, magnetic, and structural properties of lithium salt doped polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 117, n. 1–3, p. 99–103, 2001.

KHAN, M. D. A.; AKHTAR, A.; NABI, S. A. Investigation of the electrical conductivity and optical property of polyaniline-based nanocomposite and its application as an ethanol vapor sensor. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 3728–3735, 2015.

KIM, B. K.; SY, S.; YU, A.; ZHANG, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1–25, 2015.

KINLEN, P. J.; MENON, V.; DING, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 10, p. 3690–3695, 1999.

KO, R.; CARLEN, M. R. Kotz and M. Carlen, “Principles and Applications of Electrochemical Capacitors, v. 45, p. 1–16, 2000.

KUANG, H.; CAO, Q.; WANG, X.; JING, B.; WANG, Q.; ZHOU, L. Influence of the reaction temperature on polyaniline morphology and evaluation of their performance as supercapacitor electrode. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3753–3758, 2013.

LEE, Y.; NOH, S.; KIM, M. S.; KONG, H. J.; IM, K.; KWON, O. S.; KIM, S.; YOON, H. The effect of nanoparticle packing on capacitive electrode performance. **Nanoscale**, v. 8, n. 23, p. 11940–11948, 2016.

LI, H.; WANG, J.; CHU, Q.; WANG, Z.; ZHANG, F.; WANG, S. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 578–586, 2009.

LI, X.; YANG, L.; LEI, Y.; GU, L.; XIAO, D. Microwave-assisted chemical-vapor-induced in situ polymerization of polyaniline nanofibers on graphite electrode for high-performance supercapacitor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 19978–19989, 2014.

LOUARN, G.; LAPKOWSKI, M.; QUILLARD, S.; PRON, A.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Vibrational properties of polyaniline-isotope effects. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 17, p. 6998–7006, 1996.

MAIA, D. J.; PAOLI, M. A. DE; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. DAS. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204–215, 2000.

MATTOSO ET.AL. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades** Química Nova, 1996.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

OLIVEIRA, Z. DE; SANTOS, M. DOS. Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers: a quantum chemical study. **Solid state communications**, v. 114, p. 49–53, 2000.

PAN, L.; PU, L.; SHI, Y.; SUN, T.; ZHANG, R.; ZHENG, Y. Hydrothermal synthesis of polyaniline mesostructures. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 10, p. 1279–1288, 2006.

PARK, S. M.; LEE, H. J. Recent advances in electrochemical studies of  $\pi$ -conjugated polymers. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, n. 5, p. 697–706, 2005.

QU, D.; FENG, X.; WEI, X.; GUO, L.; CAI, H.; TANG, H.; XIE, Z. Synthesis of MnO



nano-particle@Flourine doped carbon and its application in hybrid supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 413, p. 344–350, 2017.

RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy - an overview. **Anal. Methods**, v.,5, p.1098-1115, 2013

ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 - Polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 12, p. 11–14, 2000.

RUDGE, A.; DAVEY, J.; URIBE, F.; LANDEROS, J.; GOTTESFELD, S.. performance evaluation of polyaniline as an active material for electrochemical capacitors. **Electrochemical society**, 17p. 1994.

RUPP, G. M.; OPITZ, A. K.; NENNING, A.; LIMBECK, A.; FLEIG, J. Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes. **Nature Materials**, v. 16, n. 6, p. 640–645, 2017.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, 1977.

SHUKLA, A. K.; BANERJEE, A.; RAVIKUMAR, M. K.; JALAJAKSHI, A. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 165–173, 2012.

SILVA, A. M.; PIRES, M. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S. Graphene nanoflakes: Thermal stability, infrared signatures, and potential applications in the field of spintronics and optical nanodevices. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 41, p. 17472–17485, 2010.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group**, n. December, p. 138–147, 2010.

SONG, B.; ZHAO, J.; WANG, M.; MULLAVEY, J.; ZHU, Y.; GENG, Z.; CHEN, D.; DING, Y.; MOON, K. SIK; LIU, M.; WONG, C. P. Systematic study on structural and electronic properties of diamine/triamine functionalized graphene networks for supercapacitor application. **Nano Energy**, v. 31, n. September 2016, p. 183–193, 2017.

STEJSKAL, J. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) **polyaniline** . n. January 2002, 2014.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1294–1301, 2010.

STRU"MLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. FEATURE ARTICLE Conducting Polymer Composites. **Journal of Electroceramics**, v. 3, n. 4, p. 329–346, 1999.

TABRIZI, A. G.; ARSALANI, N.; MOHAMMADI, A.; GHADIMI, L. S.; AHADZADEH, I.; NAMAZI, H. A new route for the synthesis of polyaniline nanoarrays on graphene oxide for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 265, p. 379–390, 2018.

TRAN, H. D.; D'ARCY, J. M.; WANG, Y.; BELTRAMO, P. J.; STRONG, V. A.; KANER, R. B. file:///C:/Users/Rebeca/Downloads/1-s2.0-S0013468607015034-main.pdf. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3534–3550, 2011.

TROJANOWICZ, M. Application of Conducting Polymers in Chemical Analysis. **Microchimica Acta**, v. 143, n. 2–3, p. 75–91, 2003.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

XU, H.; LI, X.; WANG, G. Polyaniline nanofibers with a high specific surface area and an improved pore structure for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 16–21, 2015.

YANG, C.; ZHANG, L.; HU, N.; YANG, Z.; WEI, H.; XU, Z. J.; WANG, Y.; ZHANG, Y. Densely-packed graphene/conducting polymer nanoparticle papers for high-volumetric-performance flexible all-solid-state supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 206–212, 2016.

YANG, W.; GAO, Z.; SONG, N.; ZHANG, Y.; YANG, Y.; WANG, J. Synthesis of hollow polyaniline nano-capsules and their supercapacitor application. **Journal of**

**Power Sources**, v. 272, p. 915–921, 2014.

YANILMAZ, M.; DIRICAN, M.; ASIRI, A. M.; ZHANG, X. Flexible polyaniline-carbon nanofiber supercapacitor electrodes. **Journal of Energy Storage**, v. 24, n. April, p. 100766, 2019.

YU, T.; ZHU, P.; XIONG, Y.; CHEN, H.; KANG, S.; LUO, H.; GUAN, S. Synthesis of microspherical polyaniline/graphene composites and their application in supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 12–19, 2016.

ZHANG, J.; WU, H.; WANG, J.; SHI, J.; SHI, Z. Pre-lithiation design and lithium ion intercalation plateaus utilization of mesocarbon microbeads anode for lithium-ion capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 156–164, 2015.

ZHANG, J.; ZHAO, X. S. Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 9, p. 5420–5426, 2012.

ZHANG, S. S. Eliminating pre-lithiation step for making high energy density hybrid Li-ion capacitor. **Journal of Power Sources**, v. 343, p. 322–328, 2017.

ZHAO, W.; WANG, S.; WANG, C.; WU, S.; XU, W.; ZOU, M.; OUYANG, A.; CAO, A.; LI, Y. Double polymer sheathed carbon nanotube supercapacitors show enhanced cycling stability. **Nanoscale**, v. 8, n. 1, p. 626–633, 2016.

ZHOU, H.; CHEN, H.; LUO, S.; LU, G.; WEI, W.; KUANG, Y. The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 8, p. 574–580, 2005.