

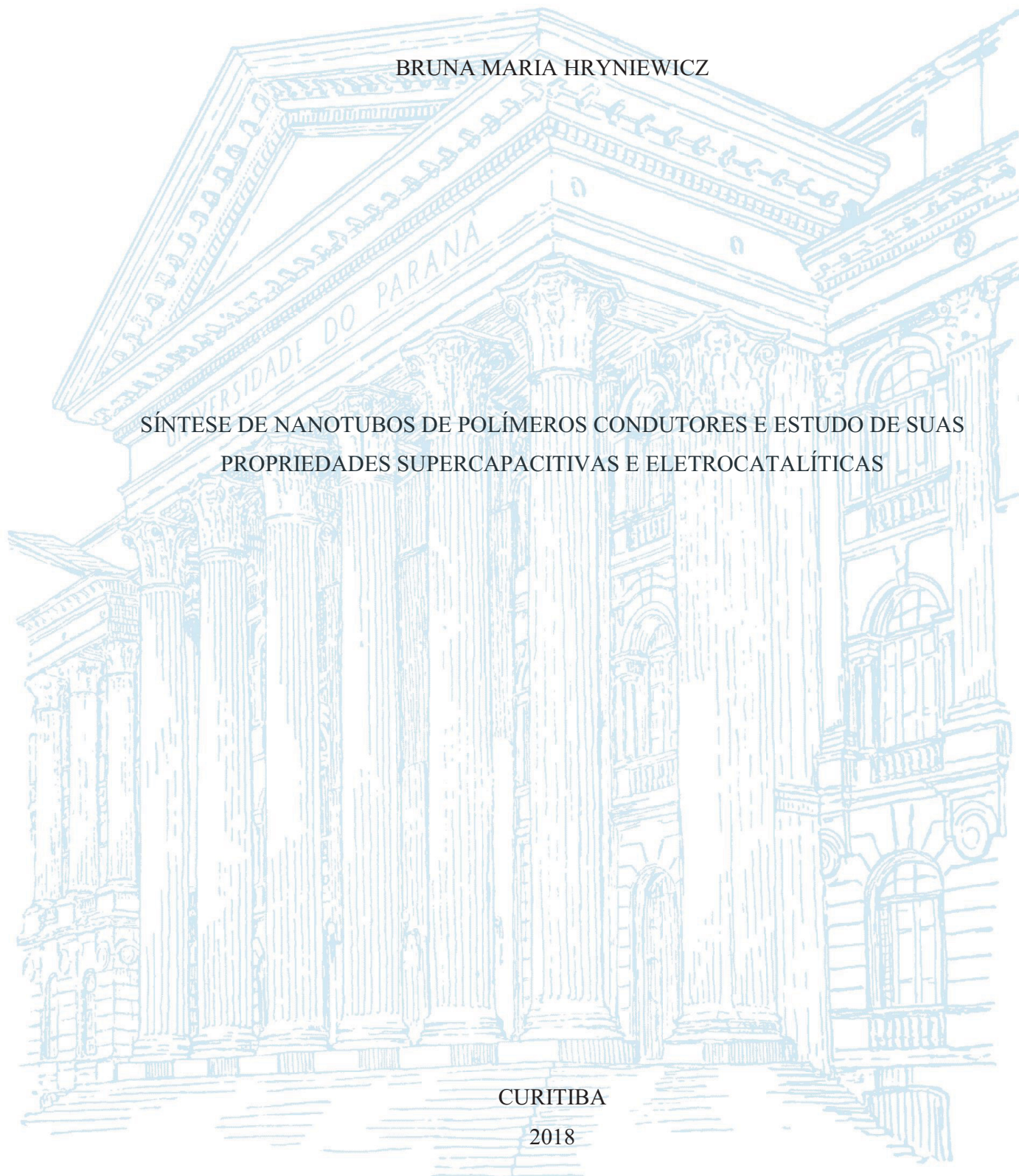
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA MARIA HRYNIEWICZ

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS E ELETROCATALÍTICAS

CURITIBA

2018



BRUNA MARIA HRYNIEWICZ

SÍNTESE DE NANOTUBOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS E ELETROCATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

H873s

Hryniewicz, Bruna Maria

Síntese de nanotubos de polímeros condutores e estudo de suas propriedades supercapacitivas e eletrocatalíticas / Bruna Maria Hryniewicz. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata .

1. Polímeros condutores. 2. Nanotubos. 3. Capacitores elétricos. 4. Eletrocatalise. 5. Nitrofenol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. III. Título.

CDD: 530.413

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO


SÍNTESE DE NANOTUBOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS E ELETROCATALÍTICAS

por


BRUNA MARIA HRYNIEWICZ

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UEPR



Prof. Dr. Luis Fernando Quintino Pereira Marchesi
Dep. de Engenharia Química – UTFPR



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.
Dep. de Química – UTFPR

Curitiba, 30 de agosto de 2018.

*Dedico essa dissertação aos meus pais, que sempre
me incentivaram na busca pelo conhecimento,
mesmo que isso significasse minha ausência.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família, em especial aos meus pais Pedro e Maria Goretti, aos meus avós, tios e à minha madrinha Ana, pelo incentivo em todas as minhas decisões, por estarem sempre comigo nas minhas conquistas e por todo amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Vidotti, pela orientação científica desde 2013, por todo conhecimento compartilhado, pela confiança depositada em mim e também pela amizade.

À Universidade Federal do Paraná e aos funcionários do programa de pós-graduação em Química, em especial aos secretários Fernanda e Marcelino, por esclarecerem diversas dúvidas durante o tempo de mestrado.

Ao professor Luiz Humberto Marcolino Junior, por todas as avaliações, desde o projeto até a defesa.

Ao professor Luis Marchesi, pelas contribuições na banca de defesa e ao professor Aldo Zarbin pelas contribuições na banca de qualificação.

À professora Izabel pelas contribuições com as imagens de MEV e MET e aos ensinamentos dentro do laboratório.

Ao professor Marco Tadeu Grassi por permitir o uso da balança analítica.

Ao professor Herbert Winnischofer e à doutoranda Elizangela pela ajuda com a espectroscopia de infravermelho com luz polarizada.

À Mary Santos pela ajuda no preparo de amostras de transmissão.

À professora Elisa por toda ajuda com os experimentos cinéticos e aos demais professores do departamento por terem contribuído para a minha formação.

À doutora Franciele Wolfart pela contribuição, ajuda e companheirismo desde o tempo de IC.

À aluna Renata Lima pela ajuda nos experimentos do polipirrol e também pela amizade.

Aos amigos de longa data, em especial a Adriana, Dani, Karina e Gabrielle por todo companheirismo durante estes anos.

Aos amigos do GPMIn e GCC, em especial Gabriela, Letícia, Thaís, Ana Carol, José, Ana Luiza e Patrícia, pelas risadas e também pelas discussões científicas.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR (CME – UFPR), pelas imagens de MEV, MET e espectros Raman.

Ao CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária pelos projetos de fomento.

“Não aceite a limitação dos outros como sendo realidade. Além disso, entenda que você possui tanto direito quanto qualquer outra pessoa para estar nesse mundo, e em qualquer profissão que você deseja. Isso é o mais importante - você não precisa pedir permissão.”

(Mae Jemison)

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as sínteses de nanotubos de polímeros condutores e as alterações nas propriedades estruturais, eletroquímicas e eletrocatalíticas. Foi realizado um estudo da síntese eletroquímica de nanotubos de polipirrol (PPI) em eletrodos flexíveis de malha de aço utilizando agregados de alaranjado de metila (AM) como *template* para polimerização. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciaram que o pH do meio reacional é capaz de modificar a morfologia dos materiais obtidos, que também foram caracterizados por técnicas espectroscópicas. O desempenho eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD). Foi verificado que a formação de nanotubos de PPI aumenta a capacitância específica do material. Nanotubos de outro polímero condutor, poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), foram fabricados utilizando a síntese química na presença de micelas reversas de bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio (AOT). O material foi imobilizado em eletrodo de ITO por *drop casting* e caracterizado por espectroscopia no infravermelho e imagens de MEV e MET. As caracterizações eletroquímicas indicaram uma melhoria nas propriedades supercapacitivas do material em comparação a filmes globulares de PEDOT sintetizado na presença do poliestirenosulfonato de sódio (PSS). Foi estudada a síntese eletroquímica de nanotubos de PEDOT em eletrodos flexíveis de malha de aço utilizando o AM como *template*. Foi verificada a influência do pH do meio reacional e da carga de deposição na morfologia do material e no mecanismo de eletropolimerização do PEDOT. As caracterizações eletroquímicas por CV e curvas GCD indicaram que a morfologia de nanotubos aumenta a capacitância específica do material. Os eletrodos modificados com PEDOT também foram empregados para eletrocatalise da reação de redução do 2-nitrofenol (2-NF), avaliados por UV-Vis *in situ* e EIE usando o 2-NF como sonda. Os resultados mostraram que a formação de nanotubos é capaz de aumentar a constante de velocidade da reação e diminuir a resistência de transferência de carga. Por fim, eletrodos de filmes finos de PEDOT:PSS foram eletrossintetizados e avaliados na determinação simultânea dos isômeros do NF para uma possível aplicação em sensores eletroquímicos.

PALAVRAS-CHAVE: polímeros condutores, nanotubos, supercapacitores, eletrocatalise, nitrofenol.

ABSTRACT

In this work, the syntheses of conducting polymers nanotubes and the changes in the structural, electrochemical and electrocatalytic properties were studied. It was studied the electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) nanotubes in flexible stainless steel mesh electrodes using methyl orange (MO) aggregates as template for polymerization. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images showed that the pH of the reaction media can modify the morphology of the materials, which were also characterized by spectroscopic techniques. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge/discharge curves (GCD). It was verified that the formation of PPy nanotubes increases the specific capacitance of the material. Nanotubes of a different conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), were fabricated using a chemical synthesis in the presence of sodium bis 2-ethylhexyl sulfosuccinate (AOT) reverse micelles. The material was drop casted on ITO electrodes and characterized by infrared spectroscopy, SEM and TEM images. The electrochemical characterizations indicated an increase in the supercapacitive properties of the material in comparison with PEDOT globular films synthesized in the presence of sodium polystyrenesulfonate (PSS). The electrochemical synthesis of PEDOT nanotubes in flexible stainless-steel mesh electrodes using MO as template was studied. It was verified the influence of the pH and the deposition charge in the final morphology and in the PEDOT electropolymerization mechanism. The electrochemical characterizations by CV and GCD curves indicated that the nanotube morphology increases the specific capacitance of the material. PEDOT modified electrodes were also employed in the electrocatalytic reduction of 2-nitrophenol (2-NPh), evaluated by in situ UV-Vis spectroscopy and EIS using 2-NPh as a probe. The results showed that the formation of nanotubes can increase the reaction rate constant and decrease the charge transfer resistance. Lastly, thin films of PEDOT:PSS were electrosynthesized and evaluated in the simultaneous determination of NPh isomers for a potential application in electrochemical sensors.

KEY-WORDS: conducting polymers, nanotubes, supercapacitores, electrocatalysis, nitrophenol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. Mecanismo de eletropolimerização do PPI.	20
FIGURA 2. Esquema da síntese química de nanotubos de PEDOT na presença de micelas reversas de AOT. Adaptado de [28].	23
FIGURA 3. Diagrama de Ragone para os diferentes tipos de dispositivo de armazenamento de energia. Adaptado de [37].	24
FIGURA 4. (a) Mecanismo de armazenamento de carga em materiais EDLCs. Adaptado de [43]. (b) Representação do voltamograma cíclico de materiais EDLCs e a carga adicional armazenada devido a presença de reações faradaicas em pseudocapacitores. Adaptado de [45].	25
FIGURA 5. Esquema representativo das etapas individuais que constituem uma reação de eletrocatalise. Adaptado de [48]. Ox e Red representam as transformações do analito e B^+ e A^- são os íons do eletrólito responsáveis pela compensação de carga durante os processos redox do polímero.	28
FIGURA 6. Estrutura dos isômeros do NF.	29
FIGURA 7. Esquema representando a divisão da seção de resultados e discussão.	35
FIGURA 8. Esquema representativo da agregação do AM em meios ácidos.	37
FIGURA 9. (a) Espectros UV-Vis de uma solução aquosa de AM $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos pHs 2, 4 e pH 7. Imagens de MET (b) e MEV (c,d) dos agregados de AM formados em solução aquosa em pH 2.	38
FIGURA 10. Imagens de MEV em três diferentes magnificações dos eletrodos modificados. A estrutura globular observada nos eletrodos PPINTs-pH4 e PPINTs-pH7 estão destacadas nas figuras.	39
FIGURA 11. Imagens de MET dos eletrodos modificados sintetizados na presença do AM com modificações no pH do meio reacional.	40
FIGURA 12. Esquema do mecanismo de agregação do AM durante a eletrossíntese do PPI.	42
FIGURA 13. Espectros UV-Vis dos eletrodos modificados e o equilíbrio tautomérico e ácido-base das moléculas de MO.	43
FIGURA 14. Espectros Raman dos diferentes eletrodos eletroquimicamente modificados.	44

FIGURA 15. Espectros FTIR dos eletrodos modificados e do AM precipitado em diferentes valores de pH.	45
FIGURA 16. (a) Voltametria cíclica a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} e (b) diagrama de Nyquist para os diferentes eletrodos modificados. Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE inserido na figura.	47
FIGURA 17. (a) Curvas GCD a 1 A g^{-1} para os diferentes eletrodos modificados, (b) capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD, (c) diagrama de Ragone obtido em diferentes densidades de corrente para todos eletrodos modificados e (d) capacidade de retenção do eletrodo PPINTs-pH2 após 1200 ciclos GCD.	49
FIGURA 18. (a) Eletrodos de PPINTs-pH2 sob diferentes deformações mecânicas. (b) Voltametrias cíclicas e (c) curvas GCD a 3 A g^{-1} do eletrodo dobrado nas diferentes posições. (d) Capacidade de retenção do PPINTs-pH2 a 3 A g^{-1} . Os símbolos em preto e vermelho simbolizam os ciclos com o eletrodo na posição normal e dobrado em 90° direção horizontal, respectivamente.	52
FIGURA 19. (a) Estágio inicial e (b) produto da síntese dos nanotubos de PEDOT:AOT.	54
FIGURA 20. Imagens de MET dos nanotubos de PEDOT:AOT juntamente com a distribuição do tamanho do diâmetro externo.	55
FIGURA 21. Imagens de MEV de eletrodos de ITO modificados com nanotubos de PEDOT:AOT.	55
FIGURA 22. Espectros de infravermelho obtidos para o pó do AOT e dos nanotubos de PEDOT:AOT juntamente com os espectros obtidos para os eletrodos modificados com os nanotubos de PEDOT:AOT usando luz sem polarização (linha preta) e luz polarizada em 90° (espectro s-, linha azul) ou 0° (espectro p-, linha vermelha) em relação à normal do plano.	57
FIGURA 23. Curvas de VC dos eletrodos modificados com (a) PEDOT:PSS e (b) nanotubos de PEDOT:AOT em NaCl 1 mol L^{-1} até a estabilização completa. Comparação da CV obtida para os eletrodos de PEDOT:PSS, PEDOT:AOT e ITO modificado com Nafion [®] . Diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos modificados. Inserido: Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE.	58
FIGURA 24. VCs dos eletrodos modificados com (a) PEDOT:PSS e (b) nanotubos de PEDOT:AOT em diferentes velocidades de varredura. (c) Capacitâncias específicas calculadas a partir das VCs.	60

FIGURA 25. Deconvolução da corrente total na corrente capacitiva (área sombreada) dos voltamogramas dos eletrodos modificados com (a) PEDOT:PSS e (b) nanotubos de PEDOT:AOT. Velocidade de varredura: 40 mV s ⁻¹	61
FIGURA 26. Curvas GCD em diferentes densidades de corrente para os nanotubos de PEDOT:AOT. (b) Capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD. (c) Capacidade de retenção após 1000 ciclos GCD e (d) voltamogramas a 20 mV s ⁻¹ antes e após os 1000 ciclos.	62
FIGURA 27. Imagens de MEV dos diferentes eletrodos modificados com PEDOT.....	64
FIGURA 28. Imagens de MET para os eletrodos PEDOTNTs-pH2 e PEDOTNTs-pH4 e distribuição do diâmetro externo dos nanotubos.	65
FIGURA 29. Transientes de corrente vs. tempo de polimerização dos diferentes eletrodos modificados com controle de carga de 0,5 C cm ⁻²	66
FIGURA 30. Deconvolução da J _{total} nas componentes J _{OE} e J _{3D} para os eletrodos (a) PEDOTNTs-pH2 e (b) PEDOTNTs-pH4, ambos sintetizados com controle de carga de 0,5 C cm ⁻²	68
FIGURA 31. Voltamogramas em NaCl 1 mol L ⁻¹ dos eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT com controle de carga de 0,5 C cm ⁻² , velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹ . A contribuição da corrente capacitiva para a corrente total é mostrada na área sombreada.	69
FIGURA 32. (a) Comparação dos ciclos GCD a 1 A g ⁻¹ entre todos eletrodos e (b) capacitâncias específicas obtidas através dos ciclos GCD (c) capacidade de retenção do eletrodo PEDOTNTs-pH2 durante 2500 ciclos GCD a 3 A g ⁻¹	70
FIGURA 33. (a) Eletrodo nas posições normal, dobrado na vertical e horizontal e torcido. (b) VC a 20 mV s ⁻¹ e (c) GCD a 3 A g ⁻¹ do eletrodo sob as diferentes deformações mecânicas. (d) Capacidade de retenção do eletrodo após 100 ciclos GCD variando entre a posição normal (símbolos em preto) e a posição dobrada em 90° na horizontal (símbolo em vermelho).....	72
FIGURA 34. Voltametria cíclica de eletrodos de malha de aço e PEDOTNTs-pH2 na presença de diferentes concentrações de 2-nitrofenol em tampão biftalato pH 4.	73
FIGURA 35. (a) Espectros UV-Vis coletados in situ e (b) análise cinética da redução electrocatalítica do 2-nitrofenol com o eletrodo PEDOTNTs-pH2. (c) Constantes de velocidade obtidas para todos eletrodos através do ajuste cinético.	75
FIGURA 36. (a) Diagramas de Nyquist para os eletrodos PEDOT e PEDOTNTs-pH2. (inserido) circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIE. (b) Parâmetros obtidos por meio do ajuste	

dos dados de EIE e (c) processos que ocorrem nas interfaces eletrodo/polímero na presença do 2-nitrofenol.	76
FIGURA 37. VCs de eletrodos modificados com PEDOT:PSS na ausência de nitrofenol (curva preta) e varreduras consecutivas na presença de $96 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada isômero do NF. Inserido em detalhes a região dos processos redox dos intermediários de reação.	79
FIGURA 38. Mecanismo de redução dos isômeros do NF.	79
FIGURA 39. VL dos eletrodos modificados com PEDOT:PSS (a) na presença de cada isômero do NF separadamente e (b) mistura contendo os três isômeros, na concentração de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ para cada isômero. Em (b), os voltamogramas foram obtidos alterando o tempo de aplicação do potencial de pré-tratamento de $-0,6 \text{ V}$	80
FIGURA 40. (a) VL a 10 mV s^{-1} dos eletrodos modificados com PEDOT:PSS na presença de diferentes concentrações de cada isômero do NF, após a aplicação de $-0,6 \text{ V}$ durante 90 s . (b) Deconvolução dos processos redox dos isômeros 4-NF e 2-NF e (c) curva analítica obtida para cada isômero. (d) Corrente obtida após 10 determinações consecutivas dos isômeros do NF na concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$	81
FIGURA 41. Efeitos da adição de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de anilina, salicilaldeído e progesterone na detecção simultânea dos isômeros do NF.	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Parâmetros obtidos através das medidas de EIE para todos eletrodos modificados.	47
TABELA 2. Capacitância específica, densidade de energia e potência e capacidade de retenção de PPINTs-pH2 em comparação com outros eletrodos encontrados na literatura.	50
TABELA 3. Parâmetros extraídos do ajuste dos dados de EIE presentes na FIGURA 23(d).	59
TABELA 4. Comparação do desempenho dos eletrodos modificados com nanotubos PEDOT neste trabalho com materiais similares encontrados na literatura.....	71
TABELA 5. Parâmetros obtidos através dos ajustes dos dados de EIE.	77
TABELA 6. Valores de sensibilidade e LOD obtidos para a detecção simultânea dos isômeros do NF empregando eletrodos modificados com PEDOT:PSS em comparação a trabalhos publicados na literatura.	82

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

AM – Alaranjado de metila
AOT - bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio
 C_m – Capacitância específica
CTAB – brometo de cetiltrimetil amônio
DE – Densidade de energia
DP – Densidade de potência
EDLC – Capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica
EDOT - 3,4-etilenodioxitiofeno
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
ITO – Óxido de índio-estanho
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NTs – Nanotubos
NF – Nitrofenol
VC – Voltametria cíclica
VL – Voltametria linear
VPD – Voltametria de pulso diferencial
PANI - Polianilina
PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PPI – Polipirrol
PSS – Poliestireno sulfonato de sódio
Qdl – Capacitância de dupla camada elétrica
Qf – Capacitância do filme
Qlf – Capacitância de baixa frequência
Rct – Resistência de transferência de carga
Rf – Resistência do filme
Rs – Resistência em série
SDS – Dodecil sulfato de sódio
UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
1.1.1	Polímeros condutores.....	19
1.1.2	Síntese de polímeros condutores nanoestruturados	21
1.1.3	Supercapacitores	24
1.1.4	Eletrocatalise de nitrofenóis	27
2	OBJETIVOS	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	REAGENTES	30
3.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE PPI E CARACTERIZAÇÕES..	30
3.3	SÍNTESE QUÍMICA DE NANOTUBOS DE PEDOT E CARACTERIZAÇÕES	31
3.4	SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE PEDOT E CARACTERIZAÇÕES.....	32
3.5	TÉCNICAS INSTRUMENTAIS.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	PARTE I – ELETRODOS MODIFICADOS COM PPI	37
4.1.1	Estudo da agregação de moléculas de AM	37
4.1.2	Caracterização morfológica, espectroscópica e eletroquímica dos nanotubos de PPI	38
4.1.3	Avaliação das propriedades pseudocapacitivas dos nanotubos de PPI	48
4.1.4	Conclusão parcial – PARTE I.....	52
4.2	PARTE II – ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT	54
4.2.1	Síntese e caracterização de nanotubos de PEDOT quimicamente sintetizados.....	54
4.2.2	Síntese e caracterização de nanotubos de PEDOT eletroquimicamente sintetizados.....	63
4.2.3	Comportamento pseudocapacitivo dos nanotubos de PEDOT	69

4.2.4 Eletrocatalise do 2-nitrofenol empregando eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT	73
4.2.5 Detecção simultânea dos isômeros do nitrofenol empregando eletrodos modificados com PEDOT:PSS	78
4.2.6 Conclusão parcial – PARTE II	83
5 CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICE I – FIGURAS SUPLEMENTARES	102

1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados têm sido muito estudados na busca de propriedades distintas daquelas encontradas nos materiais *bulk*. Estes nanomateriais apresentam aplicações em diferentes áreas, como sensores, circuitos integrados, dispositivos biomédicos, energia sustentável e microfluídica [1]. Dentre os diferentes materiais, os polímeros condutores certamente são de grande interesse para a fabricação de materiais na escala nano, sendo que o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e o polipirrol (PPI) são foco de muitos estudos por possuírem alta condutividade, facilidade de síntese, alta estabilidade nos processos redox e a possibilidade de síntese química ou eletroquímica [2].

Os polímeros condutores são extensivamente aplicados na construção de dispositivos armazenadores de energia, mais especificamente em supercapacitores, como pode ser visto pelo grande número de pesquisas nesta área [37]. Entretanto, os mecanismos de expansão e encolhimento característicos dos polímeros condutores fazem com que ocorra uma instabilidade em longos processos de carga e descarga [8; 9]. Uma boa alternativa para resolver este problema é por meio da alteração morfológica, como a fabricação de nanotubos e nanofibras. Essas estruturas podem diminuir o caminho difusional para o transporte iônico e aumentar a área superficial, levando a uma melhora no desempenho capacitivo e estabilidade em ciclos de carga/descarga a longo prazo [10]

Dentre os diferentes procedimentos para a fabricação de nanotubos de polímeros condutores, a utilização do alaranjado de metila (AM) como *template* para a polimerização têm sido muito explorada [11-14]. Na presença de íons Fe^{3+} ou H^+ , as moléculas do AM agregam para formar nanoestruturas tubulares ou paralelepípedos [12; 14; 15] que podem ser usados como molde para a formação de nanotubos de PPI, PEDOT ou polianilina (PANI) [12]. Entretanto, a síntese química não é sempre viável, pois necessita de uma etapa posterior de modificação da superfície do eletrodo, que reflete diretamente na resposta eletroativa, além de possuir baixa reprodutibilidade. A síntese eletroquímica de nanotubos de PPI utilizando AM como *template* foi descrita apenas uma vez na literatura [16], possuindo diversas vantagens em relação à síntese química em termos de facilidade de uso, reprodutibilidade e possibilidade de controle da carga depositada. Entretanto, há uma necessidade de um estudo mais aprofundado do mecanismo de

síntese eletroquímica e das possíveis aplicações e a ampliação da eletrossíntese para outros polímeros condutores.

Outro método interessante para a produção de nanoestruturas de PEDOT é através da síntese em microemulsões contendo micelas reversas de bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) em sistemas hexano/água [17]. Nesta síntese, monômero é oxidado no exterior da micela cilíndrica de AOT, gerando nanotubos com diâmetros variando de 50-100 nm. Apesar deste método ser bastante conhecido na literatura, a caracterização eletroquímica deste material foi realizada apenas usando uma pasta de negro de acetileno e politetrafluoretileno (Teflon) [18], sendo que não foram providenciados detalhes sobre como a nanoestrutura é capaz de melhorar as propriedades eletroquímicas do material.

Os polímeros condutores também têm sido muito aplicados em sensores e eletrocatalise. Por exemplo, o compósito de PEDOT:PSS é capaz de eletrocatalisar a reação de redução dos isômeros do nitrofenol, possibilitando a detecção simultânea destes compostos. Entretanto, a cinética da reação eletrocatalítica nunca foi avaliada. No contexto da eletrocatalise, a formação de nanoestruturas de polímeros condutores pode ser vantajosa, pois a maior área superficial facilita o acesso do analito aos sítios eletroativos do polímero, o que favorece as reações faradaicas e aumenta a atividade eletrocatalítica.

Sendo assim, este trabalho apresenta a síntese eletroquímica de nanotubos de PPI e PEDOT em eletrodos flexíveis de malha de aço inoxidável através da síntese *template* com AM e a síntese química de nanotubos de PEDOT na presença do *template* de AOT para aplicação no desenvolvimento de supercapacitores e na eletrocatalise de nitrofenóis.

1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 Polímeros condutores

Desde a descoberta de que polímeros orgânicos podem exibir elevada condutividade elétrica, em 1977 por MacDiarmid e colaboradores, essa classe de material tem sido amplamente estudada. Esses polímeros também são chamados de “metais sintéticos”, pois possuem a capacidade de conduzir eletricidade e apresentam propriedades derivadas de polímeros convencionais. A descoberta desses materiais foi de grande importância, sendo substitutos de condutores metálicos e semicondutores, além de possuírem campo de aplicação nas mais diversas

áreas, como baterias, supercapacitores, sensores e biosensores, dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz, etc [19; 20]. Dentre os principais polímeros condutores estão o PPI, a PANI, o politiofeno e o PEDOT.

Os polímeros condutores possuem ligações duplas conjugadas ao longo de sua estrutura, que por si só não são capazes de explicar a elevada condutividade desta classe de material. Para que possuam uma condutividade considerável é necessário que ocorra um processo de oxidação parcial da estrutura polimérica, que pode se dar tanto por via química ou eletroquímica [21], sendo que esse processo recebe o nome de *doping* ou dopagem. Durante esse processo, a cadeia polimérica adquire cargas parciais positivas, cuja neutralidade pode ser providenciada pela presença de contra íons, também conhecidos como dopantes [22]. Neste contexto, alguns autores reportam a síntese de polímeros condutores utilizando moléculas anfifílicas como dopantes. Estas moléculas são presas à cadeia polimérica e não são intercambiadas durante as reações redox devido ao seu tamanho e à interação da parte hidrofílica com a cadeia carregada do polímero e da parte hidrofóbica com a matriz neutra. Alguns exemplos são facilmente encontrados na literatura, como a síntese de PPI dopado com dodecilbenzeno sulfonato (DBS^-) [23], PEDOT dopado com dodecil sulfato de sódio (SDS) [24] e PEDOT dopado com poliestireno sulfonato de sódio (PSS) [6].

O mecanismo de eletrossíntese de polímeros condutores mais aceito se baseia na polimerização radicalar e foi primeiramente sugerido por Diaz e colaboradores [25] e está presente na FIGURA 1, para o PPI.

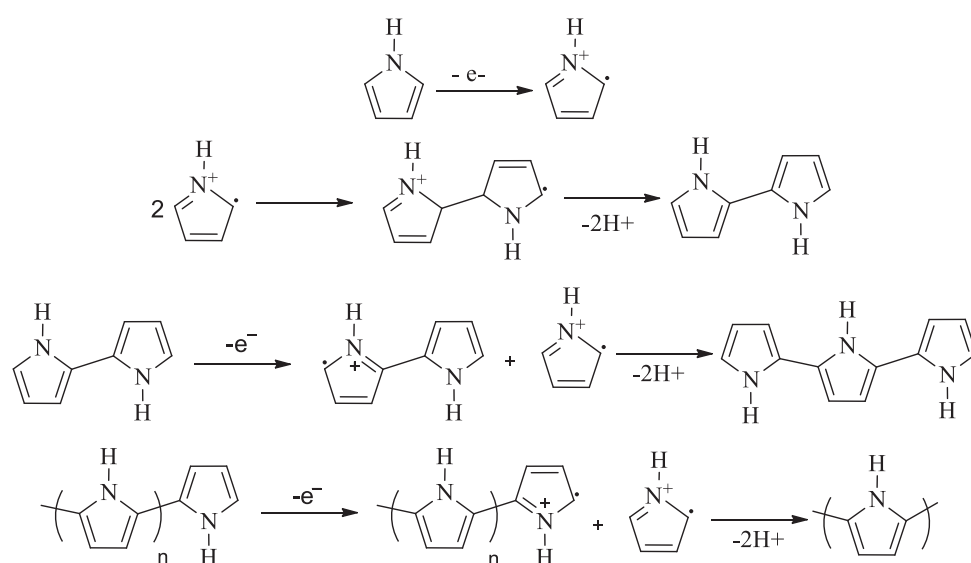


FIGURA 1. Mecanismo de eletropolimerização do PPI.

O mecanismo acima consiste na oxidação do monômero na superfície do eletrodo, formando cátions radicais. O acoplamento entre os radicais pode ocorrer por reações químicas com a perda de dois prótons e o dímero pode ser reoxidado e se combinar com outro radical, originando oligômeros na interface eletrodo/solução. Entretanto, atualmente os mecanismos de polimerização propostos são muito mais complexos, considerando que a velocidade de formação de dímeros é alta, mas diminui com o aumento da cadeia oligomérica. Estudos propostos por Heinze e colaboradores [26] sugerem que a oligomerização se inicia primeiramente com a formação consecutiva de dímeros e tetrâmeros através da espécie monomérica, que então podem se propagar para a formação de uma cadeia mais longa, como descrito anteriormente por Diaz. Todas essas reações ocorrem preferencialmente em solução, com apenas poucas espécies precipitadas no eletrodo. Ao atingir um tamanho de cadeia crítico, oligômeros insolúveis se depositam na superfície do eletrodo, originando núcleos para o crescimento da cadeia polimérica, onde se repetem os processos de oxidação, acoplamento e desprotonação [27].

1.1.2 Síntese de polímeros condutores nanoestruturados

Recentemente, a formação de nanoestruturas tubulares e fibrosas de polímeros condutores tem recebido grande atenção. Esses materiais podem ser aplicados em transistores na escala nano, sensores, peneiras moleculares e dispositivos de armazenamento de energia [28]. A síntese desses nanotubos e nanofibras normalmente é realizada com a utilização de *hard* e *soft templates* [29; 30], na presença de ânions não-ácidos e ácidos fracos [31], polimerização interfacial [32], *electrospinning* [33] entre outros.

A síntese química de nanoestruturas ocas de PPI usando AM como *template* já foi muito explorada [11-15]. O AM possui em sua estrutura uma seção hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica. Apesar de não ser considerado um surfactante por não possuir concentração micelar crítica, o AM pode dimerizar na concentração de 1 mmol L⁻¹ e formar oligômeros na concentração entre 5 mmol L⁻¹ e 10 mmol L⁻¹. O Fe³⁺, adicionado para atuar como agente oxidante no processo de polimerização, é capaz de diminuir a repulsão eletrostática entre os oligômeros de AM e reage com os agregados negativamente carregados, desestabilizando as partículas e criando um agregado insolúvel. Os agregados de AM formados possuem formas de tubos ou paralelepípedos e podem direcionar o crescimento da cadeia polimérica em sua nanoestrutura.

Lu e colaboradores propuseram a eletrossíntese direta de nanotubos de PPI sobre a superfície de eletrodos de aço inoxidável, ouro e ITO [16]. No processo da polimerização eletroquímica, foi verificado que os íons H^+ provenientes da eletrolise da água também são capazes de promover a formação de agregados de AM. Comparando os substratos, o aço inoxidável se mostrou mais eficiente para a formação das nanoestruturas, uma vez que os íons Fe^{2+} podem ser dissolvidos do eletrodo de trabalho e podem ajudar a diminuir a repulsão entre os agregados de AM. A síntese eletroquímica possui muitas vantagens em termos de facilidade de uso, reprodutibilidade e possibilidade de controle da carga do material depositado. Entretanto, na literatura é possível encontrar apenas um trabalho que emprega a síntese eletroquímica de nanotubos de PPI utilizando AM como *template*, havendo uma escassez de estudos para compreender a formação dos nanotubos através do método eletroquímico e as possíveis aplicações deste material.

A fabricação de nanotubos ou nanofibras de PEDOT também tem sido muito explorada, sendo que os principais procedimentos sintéticos se baseiam em sínteses químicas utilizando micelas reversas de bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) [17], micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS) [29] polimerização em fase vapor [10; 34; 35] usando membranas de óxido de alumínio anódico [35] ou por síntese eletroquímica utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) [36], entre outros [37-39]. Cada método é capaz de gerar diferentes morfologias que implicam em novas propriedades.

Dentre as diferentes metodologias, a produção de nanoestruturas de PEDOT empregando micelas reversas de AOT como *soft template* para polimerização é bastante interessante [17]. Nesta síntese, o surfactante AOT que possui uma seção hidrofóbica longa com uma cabeça polar relativamente pequena, é adicionado em hexano, seguido pela adição de uma solução aquosa de $FeCl_3$ que permite a formação de micelas reversas com formato cilíndrico no sistema. Os íons Fe^{3+} são concentrados no interior da micela e o monômero é adicionado, sendo polimerizado pelos íons Fe^{3+} na parte externa da micela. Então, os nanotubos passam por um processo de purificação com metanol e acetonitrila. A representação esquemática da formação de nanotubos de polímeros condutores utilizando micelas reversas de AOT está presente na FIGURA 2.

Apesar deste método ser bastante conhecido na literatura, a caracterização eletroquímica deste material foi realizada apenas usando uma pasta de negro de acetileno e Teflon [18], sendo

que não foram providenciados detalhes sobre como a nanoestrutura é capaz de melhorar as propriedades eletroquímicas do material.



FIGURA 2. Esquema da síntese química de nanotubos de PEDOT na presença de micelas reversas de AOT. Adaptado de [28].

Outra metodologia interessante para a fabricação de nanotubos de PEDOT é por meio da utilização de AM como *template* [12]. Na síntese química dos nanotubos de PEDOT, foi verificado que os íons H^+ , provenientes do ácido *p*-toluenosulfônico adicionado, são capazes de promover a formação de agregados de AM. Entretanto, a síntese química não é sempre viável pois se torna necessária uma etapa posterior de modificação da superfície do eletrodo, que pode modificar completamente a morfologia, e reflete diretamente na resposta eletroativa e na baixa reprodutibilidade dos resultados. A síntese eletroquímica, por sua vez, possui muitas vantagens uma vez que o produto é obtido diretamente na superfície do eletrodo sem a necessidade de uma etapa posterior de modificação do eletrodo. Entretanto, a eletrossíntese de nanotubos de PEDOT utilizando AM como *template* nunca foi reportada na literatura.

1.1.3 Supercapacitores

O desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia é de extrema importância para atender a demanda energética do mundo moderno. A energia obtida de diferentes fontes, com destaque às renováveis e sustentáveis, precisa ser armazenada em dispositivos seguros e confiáveis. Dentre os diferentes tipos de tecnologias para o armazenamento de energia, os supercapacitores são bastante promissores pois podem combinar altas densidades de energia e potência, elevada vida útil, facilidade de integração em circuitos eletrônicos e geração de pequena quantidade de calor devido ao simples mecanismo de armazenamento de carga [40]. Neste contexto, a construção de supercapacitores flexíveis também se torna de grande interesse devido à popularização dos dispositivos eletrônicos miniaturizados. Uma estratégia para fabricação de eletrodos flexíveis é a utilização de substratos flexíveis de baixo custo como suporte para o material ativo [41]. A comercialização destes dispositivos eletrônicos flexíveis é um desafio, uma vez que é preciso manter o desempenho de alta qualidade sob as deformações mecânicas [42].

Os supercapacitores possuem vantagens em relação ao rápido carregamento e estabilidade em longos ciclos de carga/descarga, sendo capazes de gerar maiores densidades de energia que capacitores convencionais e maiores densidades de potência que baterias e células a combustível. Este comportamento pode ser verificado no diagrama de Ragone (FIGURA 3), que relaciona a densidade de energia com a densidade de potência de diferentes dispositivos de armazenamento de energia [43; 44].

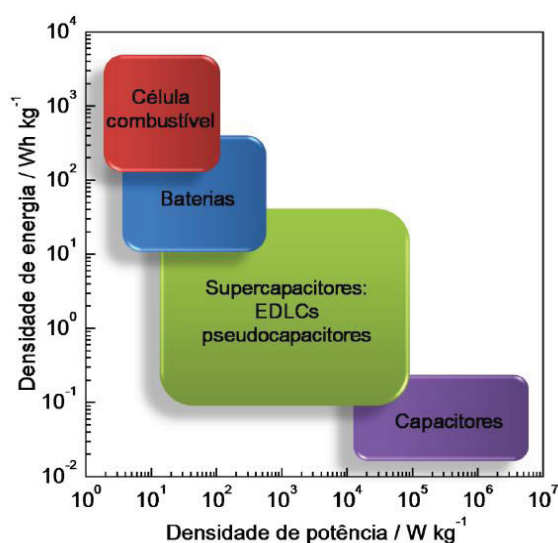


FIGURA 3. Diagrama de Ragone para os diferentes tipos de dispositivo de armazenamento de energia. Adaptado de [37].

Os supercapacitores podem ser divididos em duas grandes classes: capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs) e pseudocapacitores. A primeira classe compartilha um mecanismo de armazenamento de energia similar ao capacitor convencional, isto é, a capacitância surge do acúmulo de cargas. Entretanto, diferentemente do capacitor convencional em que a energia é armazenada entre placas condutoras separadas por um material dielétrico, os EDLCs utilizam a energia armazenada na interface eletrodo/eletrólito, como mostra a FIGURA 4(a). Durante a aplicação do potencial, ocorre a migração dos íons da solução para os poros do eletrodo formando a dupla camada elétrica, sendo que a capacitância é determinada pelo tamanho desta dupla camada. O desempenho de EDLCs está relacionado diretamente com a área interfacial do material, dessa forma, materiais carbonáceos geralmente constituem eletrodos para EDLCs [43].

A segunda classe são os pseudocapacitores, que apresentam a capacitância gerada pelo carregamento da dupla camada elétrica, mas também contam com uma rápida reação redox que contribui com a capacitância do material. A carga adicional armazenada devido a reação faradaica, como mostra a FIGURA 4(b), pode aumentar de 10-100 vezes a capacitância em relação aos materiais EDLCs. Normalmente, óxidos de metais de transição e polímeros condutores são empregados neste tipo de dispositivo de armazenamento de energia [43].

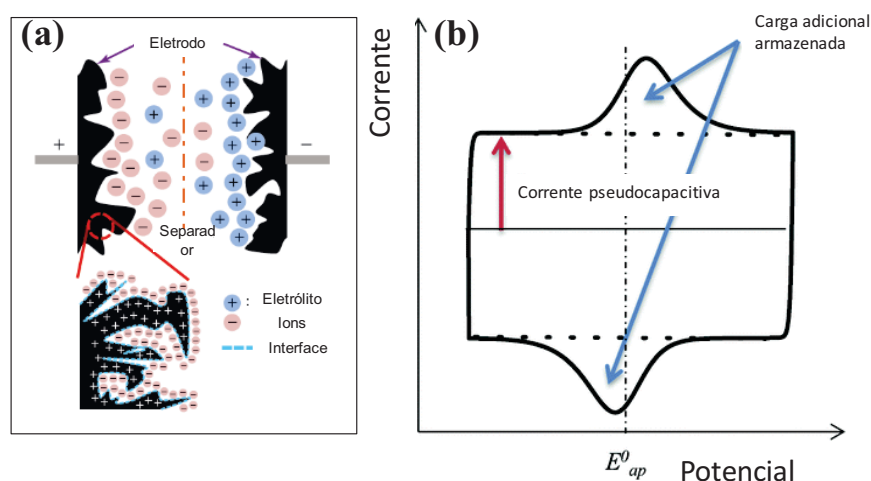


FIGURA 4. (a) Mecanismo de armazenamento de carga em materiais EDLCs. Adaptado de [43]. (b) Representação do voltamograma cíclico de materiais EDLCs e a carga adicional armazenada devido a presença de reações faradaicas em pseudocapacitores. Adaptado de [45].

A caracterização eletroquímica é fundamental para avaliar o comportamento supercapacitivo dos materiais, sendo que as técnicas mais empregadas são a voltametria cíclica (VC), curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCD) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O desempenho do supercapacitor pode ser avaliado em termos de capacitância específica, que é geralmente calculada através dos experimentos de VC e curvas GCD, sendo que o fator de normalização pode ser a massa de material, a área geométrica ou o volume.

A partir de experimentos de VC em diferentes velocidades de varredura, é possível calcular a capacitância específica do material por meio da EQUAÇÃO (1) [46]:

$$C_m = \frac{1}{m \times v \times 2V_0} \int_0^{2V_0} I(V) dV \quad (1)$$

onde C_m é a capacitância específica normalizada pela massa, v é a velocidade de varredura, V_0 é o potencial inicial do voltamograma, I é a corrente e m é a massa do material depositado. Em baixas velocidades de varredura, é esperado que a curva VC apresente um perfil quase-retangular, com um comportamento capacitivo próximo ao ideal. Entretanto, aumentando a velocidade de varredura o perfil retangular vai sendo distorcido, até que em velocidades extremamente altas, a cinética eletroquímica não consegue manter a rápida troca de potencial, sendo esperado uma diminuição do desempenho supercapacitivo. Isso geralmente é observado em materiais pseudocapacitivos devido à cinética lenta das reações faradaicas [43].

Outra maneira de obter o valor de C_m é por meio de experimentos de curvas GCD, em que uma corrente constante é aplicada e é medido o tempo necessário para que o sistema faça determinada variação potencial. Geralmente, o eletrodo de trabalho é carregado até um potencial fixo e o processo de descarga é monitorado para realizar o cálculo da capacitância, de acordo com a EQUAÇÃO (2):

$$C_m = \frac{I \times \Delta T}{\Delta V \times m} \quad (2)$$

onde I é a corrente aplicada, ΔT é o tempo de descarga, ΔV é a janela de potencial descontando a queda ôhmica de potencial [44] e m é a massa de material depositado.

A comparação do supercapacitor com outros dispositivos de armazenamento normalmente é realizada através do diagrama de Ragone. Para a construção do diagrama, é necessário realizar os cálculos de densidade de energia e densidade de potência de acordo com as EQUAÇÕES 3 e 4, respectivamente [43].

$$DE = \frac{1}{2} C_m (\Delta V)^2 \quad (3)$$

$$DP = \frac{DE}{\Delta T} \quad (4)$$

onde DE é a densidade de energia, C_m é a capacitância específica, ΔV é a janela de potencial, DP é densidade de potência e ΔT é o tempo de descarga da célula.

1.1.4 Eletrocatalise de nitrofenóis

O processo de eletrocatalise pode ser compreendido em termos de sobrepotencial, que é a diferença entre o potencial esperado pela termodinâmica para que a catálise ocorra e o potencial em que a reação ocorre na prática [47]. O sobrepotencial pode ter diversas origens, como o sobrepotencial ôhmico, que surge devido às resistências do eletrólito, do eletrodo e das conexões elétricas, o sobrepotencial de ativação que está relacionado com a energia de ativação necessária para a transferência eletrônica heterogênea ocorrer e o sobrepotencial de concentração, que é oriundo da diminuição da concentração da espécie oxidada ou reduzida próximo à superfície do eletrodo de trabalho [47]. Minimizar estes sobrepotenciais é um desafio para o desenvolvimento de um bom material eletrocatalítico. Entretanto, essa otimização requer o conhecimento das etapas individuais que contribuem para a eletrocatalise [48].

A FIGURA 5 apresenta a sequência de processos físico-químicos que o reagente enfrenta para ser oxidado na superfície de um eletrodo poroso. O processo catalítico em si acontece na interface entre o eletrodo e o eletrólito, consistindo da adsorção do reagente, reação e a dessorção. Entretanto, estes processos são precedidos da transferência de massa do reagente até o eletrodo e reações químicas que podem ocorrer no eletrólito. Além disso, o produto da eletrocatalise também está sujeito a passar por diferentes processos reacionais e etapas de transporte [48].

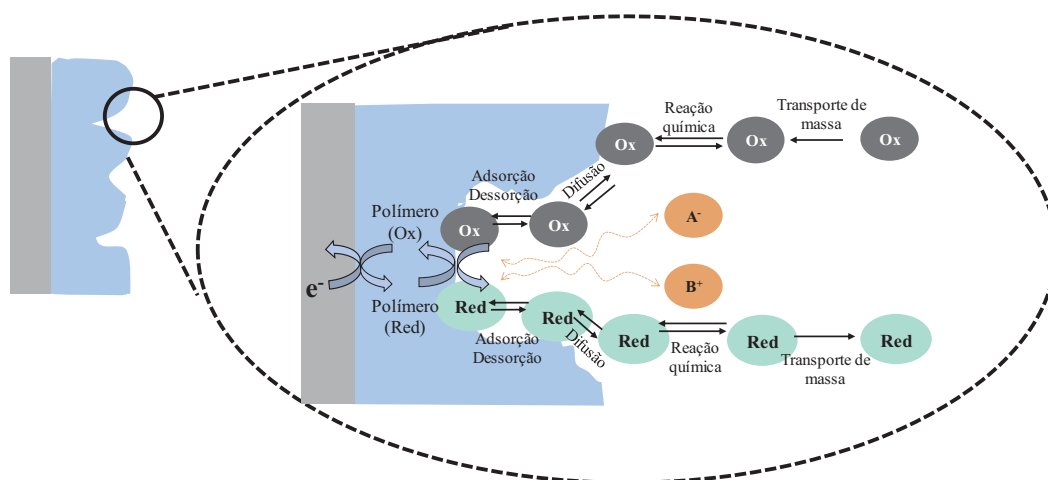


FIGURA 5. Esquema representativo das etapas individuais que constituem uma reação de eletrocatalise. Adaptado de [48]. Ox e Red representam as transformações do analito e B^+ e A^- são os íons do eletrólito responsáveis pela compensação de carga durante os processos redox do polímero.

Todos eletrodos que são sítios de reação envolvendo intermediários adsorvidos na superfície podem ser empregados como catalisadores [49] e a velocidade de reação é dependente da natureza do substrato e do potencial aplicado [50]. Um bom catalisador é capaz de minimizar os sobrepotenciais para a reação desejada e aumentar os sobrepotenciais de reações de interferentes. Além disso, o catalisador precisa possuir boa condutividade elétrica, estabilidade química e mecânica e grande área superficial para facilitar o acesso dos reagentes. Se for necessária a determinação quantitativa do reagente da reação, a eletrocatalise pode se tornar base para a fabricação de um sensor eletroquímico [51].

Os polímeros condutores têm sido utilizados na eletrocatalise de diferentes reações envolvendo moléculas orgânicas ou íons inorgânicos [52]. Esse bom desempenho eletrocatalítico levou a uma ampla aplicação destes materiais em sensores [19; 52; 53]. O PEDOT, por exemplo, têm sido usado extensivamente na determinação de diferentes compostos, como dopamina [54], peróxido de hidrogênio [55], ácidos carboxílicos de cadeia curta [56], ácido úrico e ácido ascórbico [57].

Além do PEDOT ter sido utilizado como um material eletrocatalítico em diversas reações, um nanocompósito de PEDOT:PSS e nanopartículas de ouro se mostrou um eficiente catalisador da reação de redução do 4-nitrofenol (4-NF) [58]. Entretanto, a eletrocatalise do NF empregando eletrodos modificados com PEDOT nunca foi avaliada.

Os NFs são usados em diversos setores industriais, como o farmacêutico, agroquímico, petróleo, têxtil, papel, entre outros. Além disso, constituem são produtos secundários de indústrias químicas e também são produzidos através da degradação de pesticidas [59]. As estruturas dos isômeros do NF estão representadas na FIGURA 6.

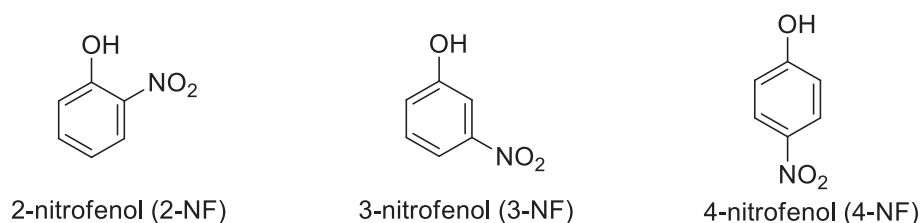


FIGURA 6. Estrutura dos isômeros do NF.

Os isômeros 2-NF e 4-NF são listados pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - USEPA) como poluentes perigosos, por apresentarem alta toxicidade, fácil propagação na água e no solo e difícil decomposição biológica [60; 61]. Desta forma, a detecção destes compostos é extremamente importante para criar um sistema de monitoramento ambiental eficiente. Diferentes métodos têm sido empregados para a detecção de nitrofenóis, como cromatografia em fase líquida de alta eficiência com detectores por arranjo de diodos e fluorescência [62], análises espectrofotométricas [63-65], eletroforese capilar [66], entre outros. Apesar destas técnicas possuírem boa sensibilidade e seletividade, elas geralmente necessitam de instrumentação cara, um preparo de amostras complexo e é difícil a utilização para o monitoramento *in situ*. Desta forma, a fabricação de sensores eletroquímicos tem sido muito explorada na literatura, sendo capaz de oferecer baixos limites de detecção, reprodutibilidade e alta sensibilidade, com a possibilidade de aplicações *in situ* [67-69].

Geralmente, a detecção eletroquímica dos NFs é feita com a conversão do grupamento nitro ao grupamento amino por meio de etapas de redução e desidratação, com a formação de diferentes intermediários de reação. A detecção eletroquímica já foi realizada utilizando diferentes técnicas voltamétricas [60; 70-73], nas quais a onda voltamétrica referente à última etapa de redução normalmente é empregada para a análise quantitativa. Alguns autores também relatam a utilização das ondas voltamétricas referentes ao par redox hidroxilaminofenol/nitrosfenol, intermediários do mecanismo de redução do grupo nitro, para os procedimentos analíticos [74]. Entretanto, a análise cinética da reação eletroquímica através de espectroscopia UV-Vis *in situ* nunca foi empregada para a detecção destes compostos, sendo esta sempre condicionada a

experimentos eletroquímicos sem a possibilidade de obtenção da constante de velocidade da reação, necessários para uma comparação com a catálise química heterogênea.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de nanotubos de polímeros condutores por meio da utilização de *soft* ou *hard templates* visando o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia e eletrocatalisadores para reações de redução dos isômeros do nitrofenol. Os materiais serão caracterizados morfológicamente por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e as caracterizações espectroscópicas serão feitas por meio de espectroscopia Raman e espectroscopias na região do infravermelho e UV-Vis. Os materiais sintetizados neste trabalho serão caracterizados eletroquimicamente por VC e EIE e as propriedades supercapacitivas serão investigadas por curvas GCD. Além disso, a eletrocatalise dos nitrofenóis empregando eletrodos de PEDOT será avaliada por espectroscopia UV-Vis *in situ* e técnicas voltamétricas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura (sistema MiliQ, R= 18.2 MΩ cm). Os monômeros 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT - 97%, Aldrich) e pirrol (PI - Aldrich) foram purificados por destilação e borbulhados com jato de N₂. Alaranjado de metila (Aldrich), H₂SO₄ (Synth), HNO₃ (Synth), NaCl (Aldrich), biftalato de potássio (Aldrich), AOT (Aldrich), PSS (Aldrich), isômeros do NF (Aldrich) e KNO₃ (Aldrich) foram utilizados como recebidos.

3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE PPI E CARACTERIZAÇÕES

A síntese eletroquímica dos nanotubos de PPI na presença de AM se deu da seguinte maneira: 100 mmol L⁻¹ do monômero PI foi adicionado em uma solução aquosa contendo 5 mmol L⁻¹ de AM e 8 mmol L⁻¹ de KNO₃. O pH da solução de síntese foi controlado em 2, 4 e 7 com HNO₃ 1 mol L⁻¹. A síntese foi realizada pelo método potenciostático com aplicação de 0,8 V com

controle de carga de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$. O eletrodo de trabalho utilizado foi a malha de aço 316, mesh 400.

Todas as caracterizações eletroquímicas foram feitas no eletrólito H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Primeiramente, os eletrodos foram caracterizados por VC em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$). As medidas de EIE foram feitas no potencial de circuito aberto, com a frequência variando de 10 kHz a 10 MHz e potencial a.c. de 10 mV. As curvas GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente e as morfologias dos nanotubos foram investigadas através de imagens de MEV e MET. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia Raman utilizando e espectroscopias no infravermelho e UV-Vis no modo de transmissão diretamente sobre o eletrodo de malha de aço modificado que, por possuir furos, permite a passagem da radiação. Para comparação, os espectros Raman do AM foram feitos diretamente na solução de 5 mmol L^{-1} em cada pH. Para os espectros de infravermelho, as soluções de AM nos diferentes valores de pH foram centrifugadas e secas e os espectros do pó foram feitos utilizando pastilhas de KBr anidro. Para os espectros de UV-Vis, alíquotas das soluções de AM em cada pH foram depositadas sobre a superfície da malha de aço, que foram deixadas secar em temperatura ambiente. Os espectros foram coletados diretamente sobre a malha de aço.

3.3 SÍNTESE QUÍMICA DE NANOTUBOS DE PEDOT E CARACTERIZAÇÕES

Os nanotubos de PEDOT foram quimicamente sintetizados e purificados de acordo com o método publicado previamente [17]. Neste método, $19,0 \text{ mmol}$ de AOT foi adicionado em $70,0 \text{ mL}$ de hexano, seguido da adição de $1,0 \text{ mL}$ de uma solução aquosa de FeCl_3 10 mol L^{-1} . A mistura resultante foi agitada gentilmente por 5 minutos, seguida da adição de $3,5 \text{ mmol}$ de EDOT. Após 3 horas de reação, os nanotubos de PEDOT foram centrifugados e foi realizado o procedimento de purificação, através de diversas lavagens com metanol e acetonitrila para remover o excesso de surfactantes, espécies iônicas e monômeros que não reagiram. O material foi disperso em água na concentração de 1 g L^{-1} com o auxílio de um banho ultrassônico por 5 minutos. Então, uma alíquota de $50 \mu\text{L}$ foi depositada pelo método de *drop casting* na superfície de eletrodo de ITO, seguido pela completa secagem à vácuo em temperatura ambiente. Após este período, uma alíquota de $10 \mu\text{L}$ de Nafion[®] 0,5% em acetona foi depositada na superfície do eletrodo, que foi deixado secar em dessecador.

A caracterização morfológica dos nanotubos foi realizada por imagens de MEV e MET. As amostras de MET foram preparadas da seguinte maneira: 10 μL da dispersão aquosa de nanotubos de PEDOT:AOT foi depositada em uma placa de vibro, então um grid de malha de carbono *mesh* 400 foi colocado sobre a gota e deixado por 5 minutos. Então, o grid foi refrigerado a -78°C em um banho de gelo/acetona e foi seco em dessecador em temperatura ambiente. A caracterização eletroquímica foi realizada por VC em diferentes velocidades de varredura e as medidas de EIE foram feitas em potencial de circuito aberto, com a frequência variando de 10kHz to 10mHz e a aplicação de um potencial a.c. de 10 mV. Todas caracterizações eletroquímicas foram realizadas em NaCl 1 mol L^{-1} .

Filmes de PEDOT:PSS foram eletrossintetizados em eletrodos de ITO para comparação com os resultados eletroquímicos obtidos com os nanotubos de PEDOT. A síntese foi feita através do método potenciostático com aplicação de 1,25 V até a carga de 0,5 C cm^{-2} . A solução de síntese foi preparada usando 10 mmol L^{-1} de EDOT e 7 g L^{-1} de PSS. Após a modificação, os eletrodos foram lavados com água Mili-Q e secos no dessecador.

3.4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS DE PEDOT E CARACTERIZAÇÕES

A síntese eletroquímica dos nanotubos de PEDOT na presença de AM foi realizada em uma solução aquosa contendo 100 mmol L^{-1} do monômero EDOT, 5 mmol L^{-1} de AM e 8 mmol L^{-1} de KNO_3 . O pH da solução de síntese foi controlado em 2, 4 e 7 com HNO_3 1 mol L^{-1} . A síntese foi realizada pelo método potenciostático com aplicação de 1,25 V com controle de carga de 0,5 C cm^{-2} e 5 C cm^{-2} . O eletrodo de trabalho utilizado foi a malha de aço 316, mesh 400.

Todas as caracterizações eletroquímicas foram feitas no eletrólito NaCl 1 mol L^{-1} . Primeiramente, os eletrodos foram caracterizados por VC em diferentes velocidades de varredura (10 – 100 mV s^{-1}). As curvas GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente e as morfologias dos nanotubos foram investigadas através de imagens de MEV e MET.

A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis foi empregada para a avaliação das propriedades eletrocatalíticas dos materiais frente a redução do 2-NF. O experimento foi realizado *in situ* com a célula eletroquímica montada dentro da cubeta, usando os eletrodos modificados com PEDOT na carga de 0,5 C cm^{-2} como trabalho, uma placa de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$. Os espectros foram obtidos a cada minuto durante a aplicação constante de -0,9 V em tampão biftalato pH 4. A concentração inicial de 2-NF na célula

eletroquímica foi mantida em $220 \mu\text{mol L}^{-1}$ para todos os experimentos. Experimentos de EIE foram feitos para avaliar a eletrocatalise do 2-NF na superfície dos eletrodos modificados. Os experimentos foram feitos com a frequência variando de 10 kHz a 10 mHz, com potencial a.c. de 10 mV e potencial d.c. de -0,9 V.

A avaliação do desempenho analítico do PEDOT frente a redução eletrocatalítica dos isômeros do NF foi realizada utilizando filmes finos de PEDOT:PSS. Eletrodos de ITO foram modificados pelo método potenciostático com aplicação de 1,25 V até atingir a carga de deposição de 15 mC cm^{-2} . A solução de síntese foi preparada com 10 mmol L^{-1} of EDOT e 7 g L^{-1} de PSS. Todas caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram realizada em tampao biftalato pH 4. Os eletrodos modificados foram submetidos a ciclos voltamétricos a 10 mV s^{-1} na presença dos isômeros de NF. A técnica de voltametria linear (VL) foi utilizada para a determinação dos isômeros do NF, com a aplicação de um pré-tratamento de -0,6 V durante 90 segundos.

3.5 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

- i) Espectroscopia Raman: A caracterização espectroscópica foi feita em um microscópico Raman Confocal Witec Alpha 300R usando laser com radiação em 532 nm (CME-UFPR).
- ii) Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As imagens de MEV foram feitas em um microscópico TESCAN VEGA3 LMU (CME-UFPR)
- iii) Microscopia eletrônica de transmissão: As imagens de MET foram obtidas por um microscópio JEOL JEM 1200EX-II, diretamente na malha de aço para os nanotubos de PEDOT e PPI sintetizados com o AM e em grids de carbono para os nanotubos de PEDOT:AOT (CME-UFPR).
- iv) Espectroscopia na região do infravermelho: Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento Bruker Vertex 70 no modo transmitância para os nanotubos de PPI diretamente na malha de aço e no modo reflectância com luz polarizada para os nanotubos de PEDOT:AOT (Departamento de química – UFPR).
- v) Espectroscopia na região do UV-Vis: Os espectros de UV-Vis foram coletados em um equipamento Agilent Cary 60 utilizando uma cubeta de quartzo (GPMIn - UFPR).

- i) Análises eletroquímicas: Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostatos IviumStat XRe e Autolab PGSTAT204 usando células eletroquímicas de três eletrodos. Em todos os experimentos, uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{sat}}$ foi utilizado como eletrodo de referência. A massa do material depositado no eletrodo foi medida por diferença de peso em uma microbalança Mettler Toledo XSE205DU.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão foi dividida em duas partes, de acordo com a natureza do polímero sintetizado. O resumo das etapas está descrito na FIGURA 7.

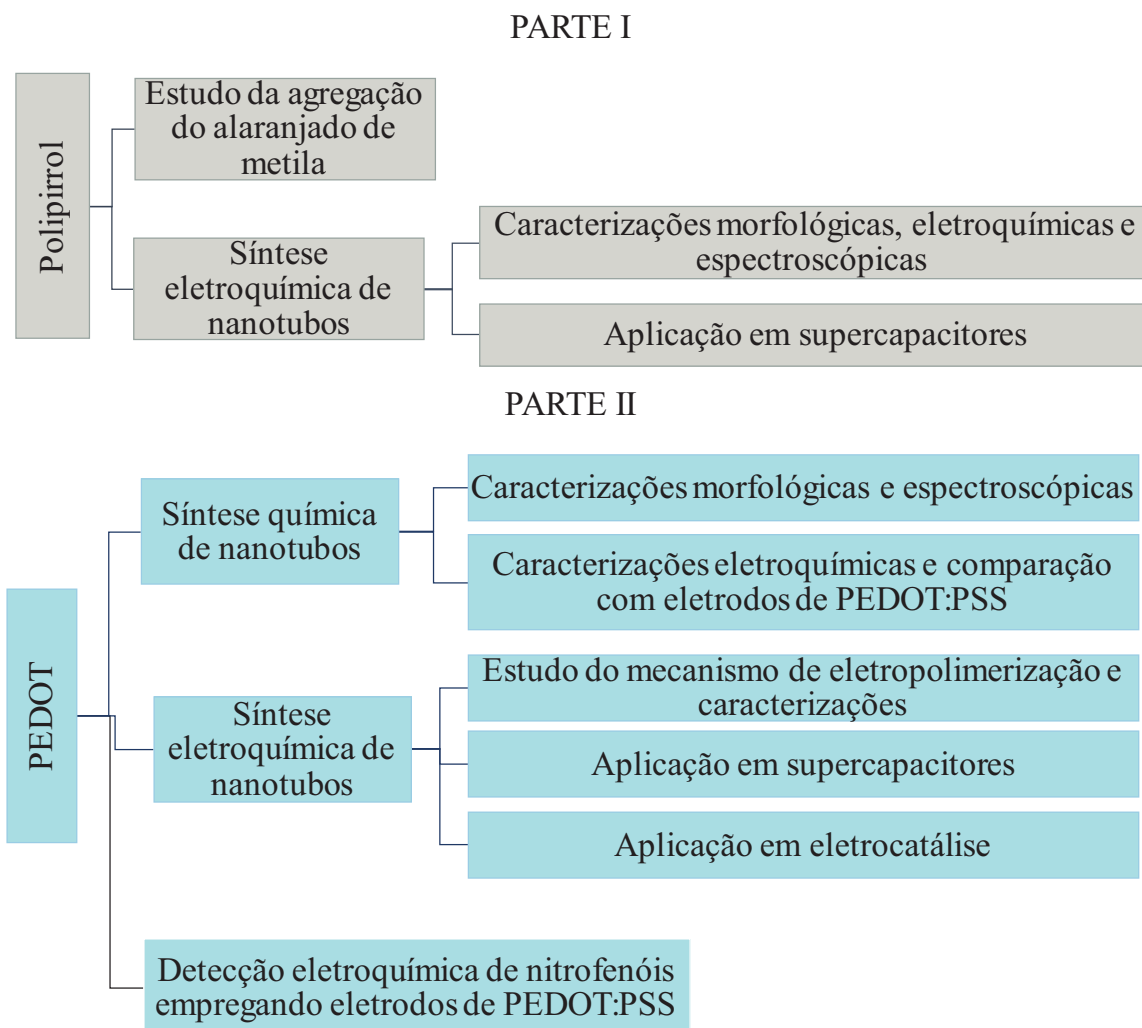


FIGURA 7. Esquema representando a divisão da seção de resultados e discussão.

Na parte I serão discutidos os resultados da síntese eletroquímica de nanotubos de PPI em eletrodos flexíveis de malha de aço. A síntese foi realizada na presença de AM e com alterações no pH do meio reacional. Os materiais sintetizados foram caracterizados por MEV, MET, espectroscopias Raman, infravermelho e UV-Vis. As propriedades supercapacitivas do material

foram avaliadas por VC, curvas GCD e EIE. Além disso, foi realizado um estudo para verificar o comportamento supercapacitivo do material com o eletrodo flexionado em diferentes posições.

Na parte II serão discutidos os resultados de eletrodos modificados com PEDOT. Primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos para a síntese química de nanotubos de PEDOT utilizando o surfactante AOT. O material foi caracterizado por MEV, MET espectroscopia de infravermelho com luz polarizada, VC e curvas GCD. Os resultados foram comparados com filmes finos de PEDOT:PSS para verificar a melhoria no desempenho supercapacitivo do material devido à formação de nanoestruturas.

Em seguida serão apresentados os resultados da síntese eletroquímica de nanotubos de PEDOT na presença do AM, onde foram avaliadas as variações do pH do meio reacional e da quantidade de material depositada. Os eletrodos modificados foram caracterizados por MEV e MET e a cinética eletroquímica foi estudada para uma melhor compreensão do mecanismo de eletropolimerização. A investigação das propriedades eletrocatalíticas do material foi feita por meio de VC, curvas GCD com os eletrodos na posição normal e dobrado em diferentes ângulos. Este material também foi testado para ser utilizado na eletrocatalise do 2-NF, sendo que a reação de redução foi estudada em termos de catálise heterogênea por experimentos *UV-Vis* in situ e EIE utilizando o 2-NF como sonda.

Por fim, eletrodos modificados com PEDOT:PSS foram empregados na detecção simultânea dos isômeros do NF, sendo que foram avaliados alguns parâmetros analíticos, como a sensibilidade, limite de detecção, repetibilidade e o efeito de interferentes.

4.1 PARTE I – ELETRODOS MODIFICADOS COM PPI

4.1.1 Estudo da agregação de moléculas de AM

O AM é um indicador ácido-base e sua forma em solução aquosa pode ser alterada através da acidificação do meio. É conhecido que em concentrações acima de 5 mmol L^{-1} , moléculas de AM se associam em uma geometria planar contendo de cinco a sete unidades monoméricas [12]. Acima do pH 4,4, o AM é encontrado na sua forma salina, possuindo coloração amarelada. Entretanto, em pH abaixo de 3,1, as moléculas de AM adquirem duas cargas diferentes em sua estrutura promovendo interações intramoleculares [13], formando precipitados que podem ser utilizados como *hard templates* para a polimerização. A agregação do AM em soluções aquosas ácidas está sumarizada na FIGURA 8 [12].



FIGURA 8. Esquema representativo da agregação do AM em meios ácidos.

Na literatura, a formação dos agregados de AM foi observada tanto com o abaixamento do pH quanto com a adição de cátions ou moléculas anfifílicas catiônicas, como Fe^{3+} , brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ácido *p*-toluenosulfônico. A agregação é caracterizada por um deslocamento da banda de absorção do AM em 460 nm, relativa à transição eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, para maiores comprimentos de onda (FIGURA 9(a)) e os agregados formados podem possuir estruturas cilíndricas ou retangulares [12; 14; 15]. O estudo espectroscópico do AM nos diferentes valores de pH será demonstrado em mais detalhes na seção de síntese eletroquímica de nanotubos de PPI.

Neste trabalho, foram formados agregados de AM com estruturas retangulares e com extremidades pontiagudas, como verificado nas imagens de MEV e MET presentes nas FIGURAS 9(b-d).

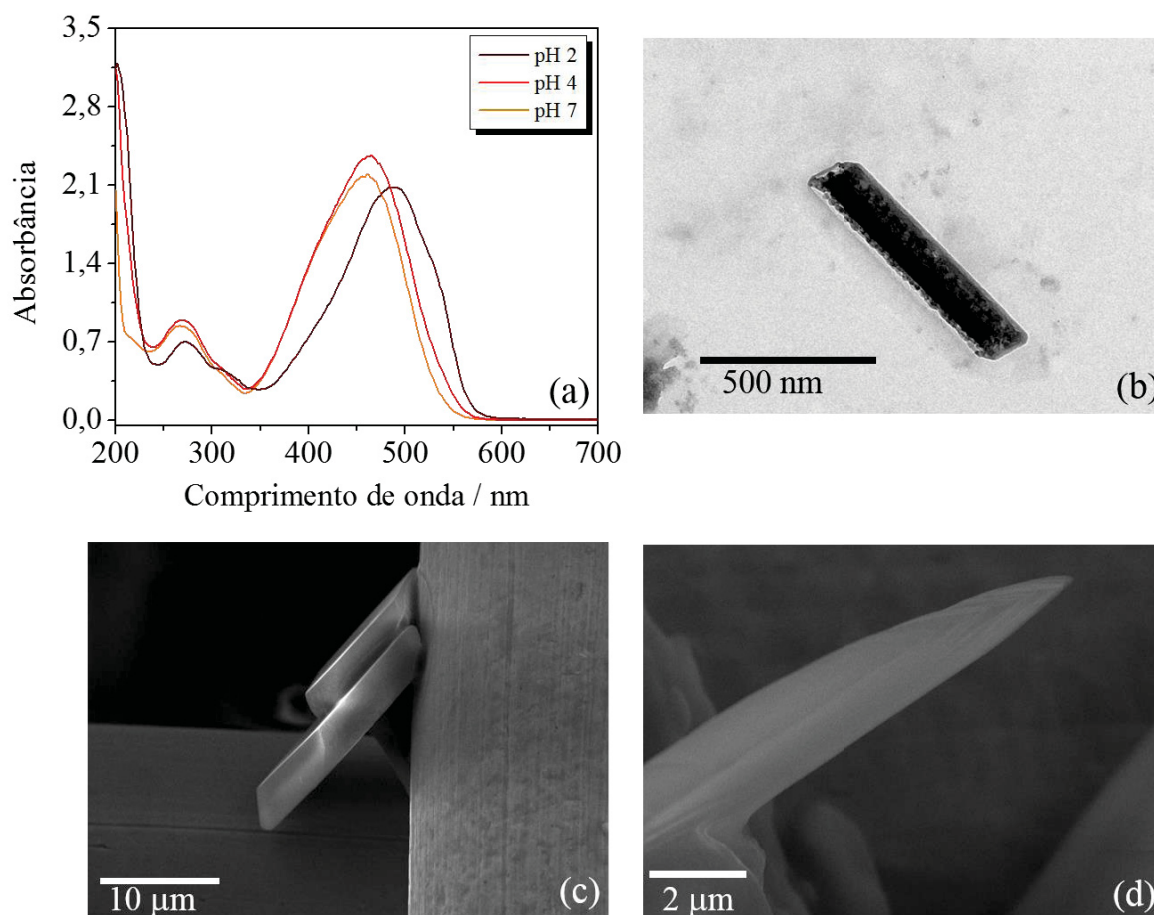


FIGURA 9. (a) Espectros UV-Vis de uma solução aquosa de AM $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos pHs 2, 4 e 7. Imagens de MET (b) e MEV (c,d) dos agregados de AM formados em solução aquosa em pH 2.

4.1.2 Caracterização morfológica, espectroscópica e eletroquímica dos nanotubos de PPI

As imagens de MEV do PPI puro sintetizado na ausência de AM mostram a morfologia globular, característica deste polímero condutor. Entretanto, na presença de AM e variando o pH do meio reacional, as morfologias obtidas foram totalmente diferentes, como pode ser visto na FIGURA 10. No pH 2, praticamente toda superfície da malha de aço está preenchida com nanotubos bastante dispersos. Em contrapartida, uma pequena camada de filme globular de PPI é depositada abaixo dos nanotubos quando a síntese é feita em pH 4, apesar de uma grande

quantidade de tubos ainda ser formada. Quando a síntese é feita em pH 7, ocorre a formação de agregados de AM acima do filme de PPI, com apenas uma pequena quantidade de nanotubos de PPI formados.

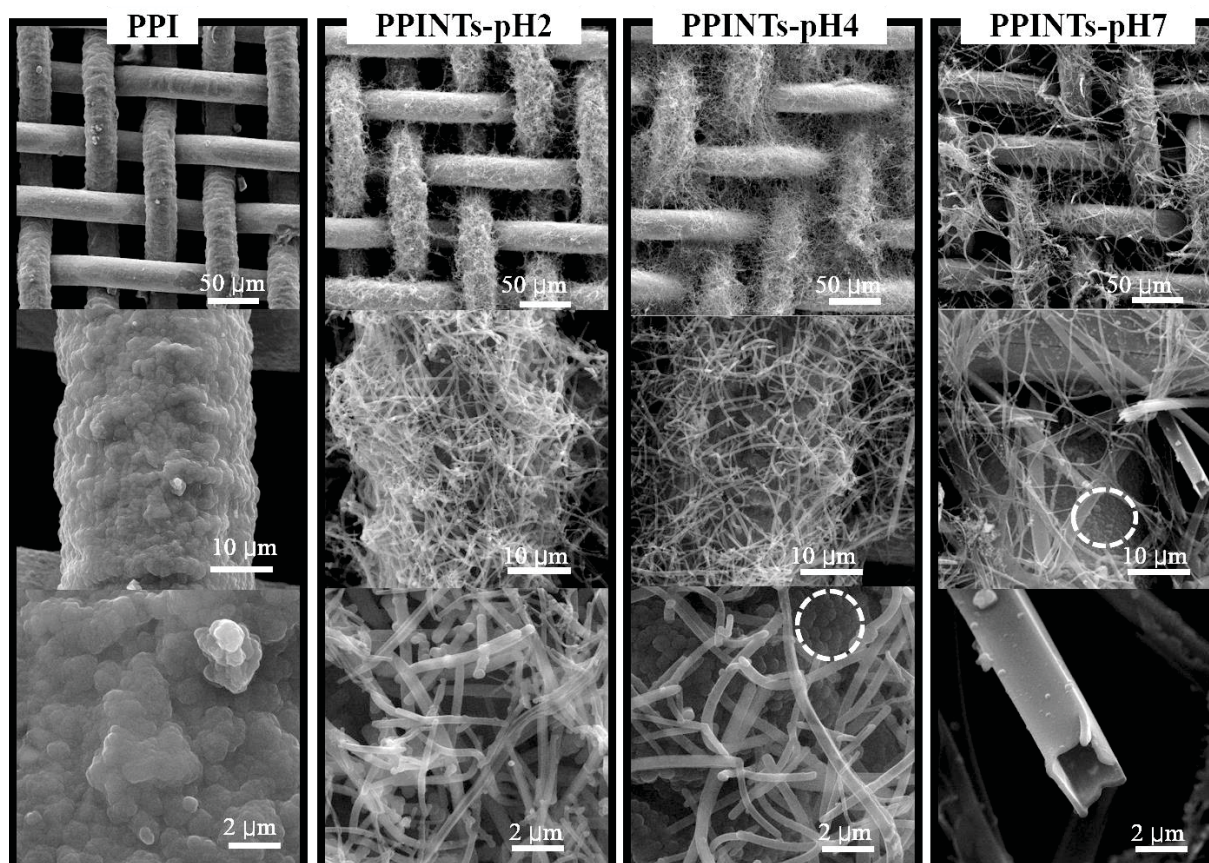


FIGURA 10. Imagens de MEV em três diferentes magnificações dos eletrodos modificados. A estrutura globular observada nos eletrodos PPINTs-pH4 e PPINTs-pH7 estão destacadas nas figuras.

Estudos anteriores mostram que as moléculas de AM agregam em soluções aquosas na presença de íons Fe^{3+} e H^+ , precipitando nanoestruturas com formas retangulares ou cilíndricas e com diâmetros variando de 40 nm a 2 μm , como visto nas imagens de MET e MEV de agregados de AM formados em uma solução aquosa pH 2 (FIGURA 9(b-d)) [13; 14; 75]. Essas estruturas podem atuar como *hard templates* para a polimerização, uma vez que o monômero PI polimeriza ao longo dos agregados de AM devido a interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio [76].

Os agregados de AM que não foram cobertos com o polímero são encontrados em diferentes tamanhos e possuem uma superfície lisa e linear, diferentemente das amostras de nanotubos de PPI (PPINTs) que são menores e curvadas. Também foi observado que os agregados

de AM permaneceram no eletrodo PPINTs-pH7 mesmo após os processos de lavagem, indicando que essa estrutura possui uma grande afinidade com o PPI.

As imagens de MET dos eletrodos confirmam as diferenças nas estruturas tubulares quando o pH do meio reacional é variado (FIGURA 11). No pH 2, o contraste dos tubos indica que a eletropolimerização não acontece somente na superfície do AM, mas também na parte interna do mesmo. Os nanotubos gerados neste pH possuem diâmetro externo médio de 227 nm. O diâmetro externo médio dos nanotubos formados em pH 4 é bastante similar (231 nm), entretanto, neste pH os nanotubos possuem cavidades maiores e as estruturas ocas são encontradas mais frequentemente, o que está de acordo com as estruturas globulares encontradas sobre a malha de aço, fazendo com que uma menor quantidade de PPI seja polimerizada no *template* de AM.

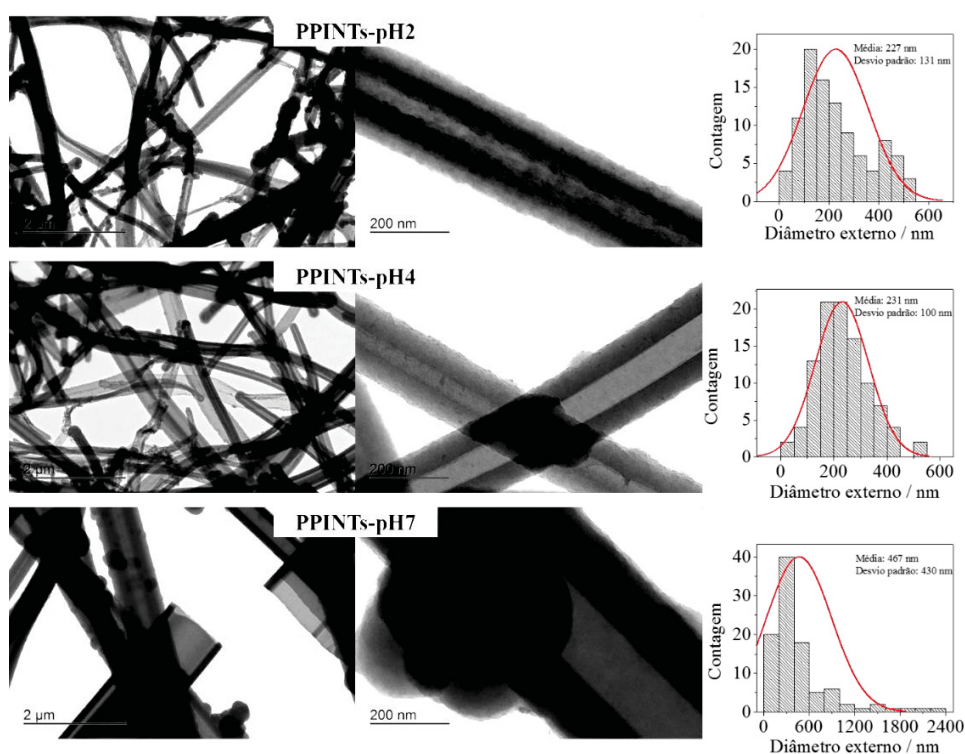


FIGURA 11. Imagens de MET dos eletrodos modificados sintetizados na presença do AM com modificações no pH do meio reacional.

Sem o ajuste de pH, são observadas as estruturas de paralelepípedos com diâmetro médio de 467 nm, característico dos agregados de AM, também vistas nas imagens de MET e MEV da dispersão de AM (FIGURA 9(b-d)). Estas estruturas são facilmente identificadas através da parede

extremamente lisa. De qualquer forma, alguns aglomerados de PPI ainda são depositados sobre a estrutura de AM.

A explicação para as diferentes morfologias obtidas com a variação do pH pode ser feita baseada no mecanismo de formação dos agregados de AM, como mostrado na FIGURA 12. A agregação das moléculas de AM pode ocorrer entre os pHs 3,3 e 4,1 [12]. Portanto, quando o pH da solução de síntese é ajustado para 2, os agregados de AM são formados e a polimerização ocorre com o revestimento do *template*. Esse comportamento foi visto anteriormente na síntese química de PPINTs quando *templates* 1-D insolúveis foram formados no meio reacional nos estágios iniciais da oxidação [14].

Quando a síntese é feita sem o ajuste do pH, isto é, em meio neutro, os agregados são formados apenas após a eletrólise do solvente para produzir íons H^+ [16], então os monômeros de PI polimerizam diretamente sobre a malha de aço formando filmes globulares e os agregados de AM permanecem descobertos após a síntese. Neste caso, o *hard template* é formado *in situ* durante a oxidação e um formato retangular é esperado [14].

Na síntese com o meio reacional em pH 4 ocorre a combinação dos dois mecanismos descritos acima: poucos agregados de AM estão presentes no meio reacional antes do início da eletropolimerização, então quando o potencial é aplicado, a polimerização ocorre na malha de aço e através do recobrimento de alguns agregados previamente formados e também ocorre a formação de novos agregados devido à acidificação local do meio durante a eletrólise da água.

Os nanotubos produzidos neste trabalho são comparáveis com os nanotubos obtidos por meio da síntese química na presença do AM [77-80]. Entretanto, a síntese eletroquímica tem muitas vantagens pois é uma maneira mais rápida e limpa de obter o produto, sem a produção de estruturas inesperadas facilmente encontradas na síntese química e não é necessária uma etapa posterior de modificação do eletrodo.

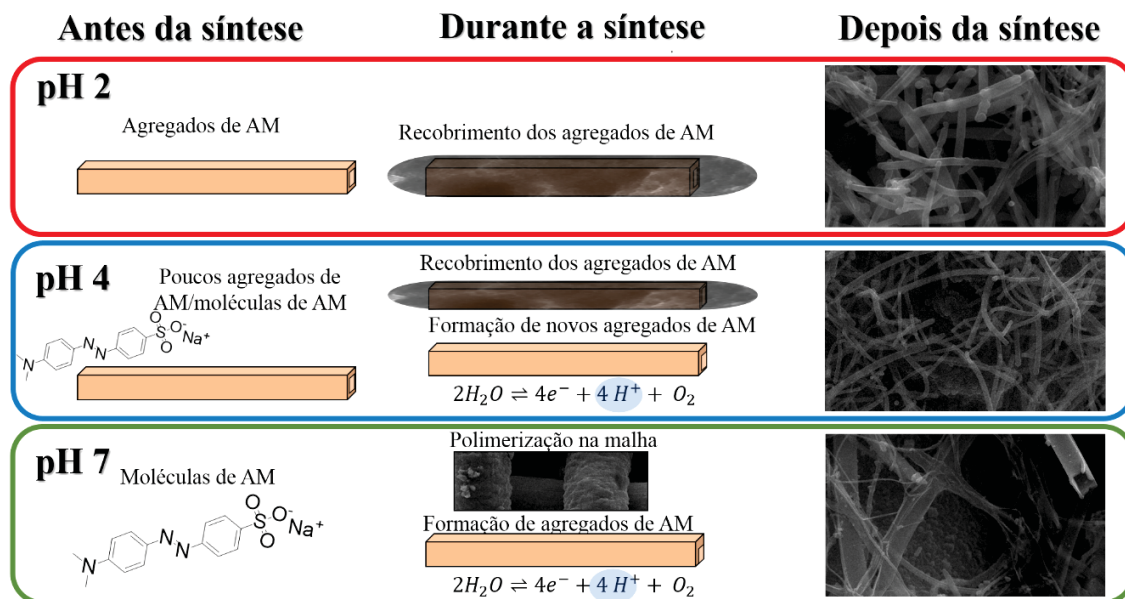


FIGURA 12. Esquema do mecanismo de agregação do AM durante a eletrossíntese do PPI.

Os eletrodos de malha de aço modificados foram caracterizados por espectroscopia de UV-Vis e os espectros obtidos estão presentes na FIGURA 13. Os materiais eletrossintetizados exibiram duas bandas características do PPI, a primeira em 275 nm relacionada com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e a segunda em 342 nm devido à formação dos estados polarônicos e bipolarônicos [81].

Alíquotas de soluções de 5 mmol L^{-1} de AM nos três valores de pH foram colocadas sobre a malha de aço e deixadas secar em temperatura ambiente, para a posterior análise por UV-Vis. As bandas em 504 nm e 277 nos espectros do AM em pH 2 e 4 são relacionadas com o tautômero azônio, que é um híbrido de ressonância das estruturas B e C, enquanto a banda em 342 nm sugere a coexistência do tautômero com o grupamento amino protonado (estrutura D) e o ombro em 410 nm é atribuído ao AM diprotonado (estrutura E) [82]. Os materiais sintetizados na presença do AM apresentaram bandas características dos agregados do AM, indicando que o *template* não foi completamente removido após as etapas de síntese e purificação. Além disso, a presença da banda de absorção em 445 nm nos eletrodos modificados indica que o AM também está presente na sua forma básica (estrutura A), uma vez que a mesma banda é observada no espectro do AM em pH 7 [83]. Essa pode ser uma evidência de que o AM não é usado apenas como um *template* para a polimerização, mas também atua como um dopante durante a síntese do PPI e permanece preso na cadeia polimérica após a síntese.

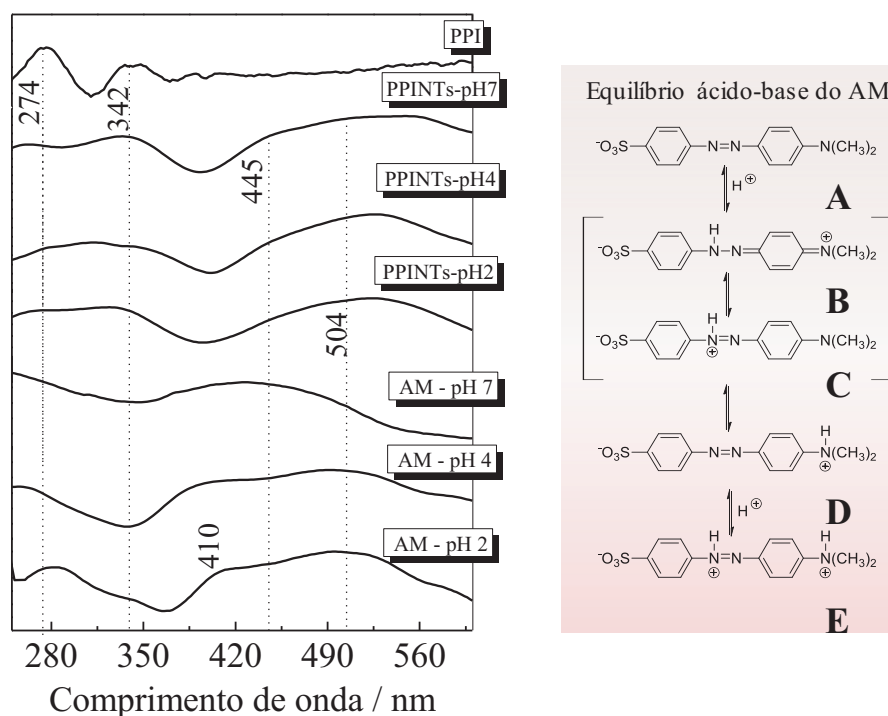


FIGURA 13. Espectros UV-Vis dos eletrodos modificados e o equilíbrio tautomérico e ácido-base das moléculas de MO.

A caracterização estrutural dos nanotubos de PPI também foi feita por espectroscopia Raman e os espectros estão presentes na FIGURA 14. Todos os eletrodos modificados apresentaram bandas características da estrutura do PPI, como as bandas em 930 cm^{-1} (C-H fora do plano), 980 cm^{-1} (vibrações do anel benzóide), 1324 cm^{-1} (estiramento do anel) e 1606 cm^{-1} (vibrações C=C) [84], que é deslocada para 1576 cm^{-1} no espectro do PPINTs-pH2, evidenciando um maior comprimento de conjugação e sugere o alinhamento das cadeias poliméricas [85]. Essa melhoria na ordem supramolecular é capaz de gerar materiais com maiores condutividades [86].

Uma possível explicação para o alinhamento das cadeias poliméricas é o fato de que o *template* 1-D do AM poder interagir com os monômeros de PI durante a polimerização. Esse *template* é formado por moléculas que se conectam umas com as outras por interações do tipo dipolo-dipolo e $\pi - \pi$. O crescimento do PPI acontece no plano basal dos agregados quando os monômeros PI interagem com os grupamentos SO_3^- da estrutura do AM, que agem como um centro de iniciação. Esse crescimento ordenado do PPI leva à formação de estruturas supramoleculares organizadas e com um empacotamento compacto, que são requisitos para altas condutividades [13].

As bandas das vibrações C=C nos eletrodos PPINTs-pH4 e PPINTs-pH7 estão sobrepostas com as bandas características da estrutura do AM, como as bandas em 1624 cm^{-1} atribuídas com a deformação no plano da ligação N-H e as vibrações C=C e em 1595 cm^{-1} associadas com o estiramento das ligações N-H e C=C [83]. Os materiais sintetizados em pH 4 e 7 também apresentaram outras bandas da estrutura do AM, indicadas com um asterisco na FIGURA 14, como em 1116 cm^{-1} (estiramento SO), 1146 cm^{-1} (estiramento C-S), 1368 cm^{-1} (vibração S-anel e estiramento C-C), 1390 cm^{-1} (estiramento (C-)SO₂(-O)) e 1418 cm^{-1} (estiramento N=N) [83], que são característicos do AM na sua forma básica [87] e podem ser confirmados nos espectros do AM em solução aquosa neutra (AM – pH 7). Isso corrobora com a evidência de que o AM não está presente apenas como agregado, mas sim na sua forma neutra ao longo de toda cadeia polimérica. O espectro do PPINTs-pH2 apresentou bandas características do AM pouco intensas, reforçando o resultado obtido por espectroscopia UV-Vis que indicou a presença de moléculas e agregados de AM na matriz polimérica neste material.

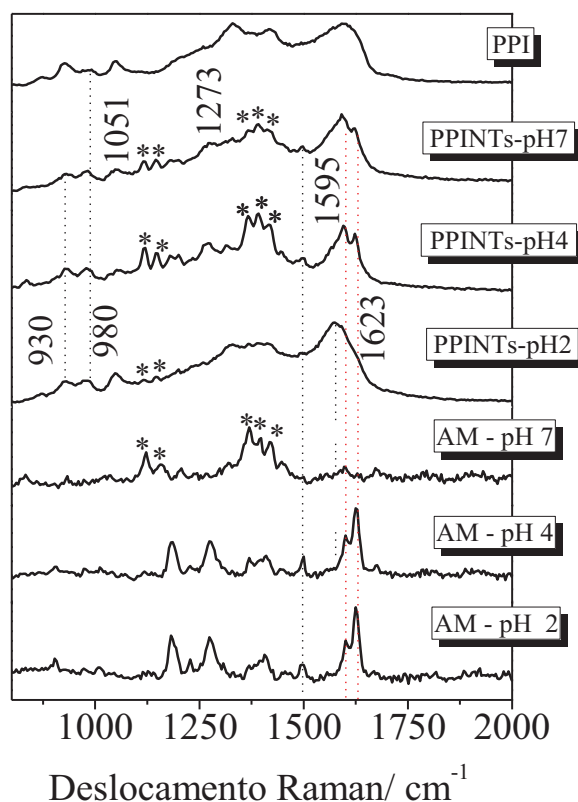


FIGURA 14. Espectros Raman dos diferentes eletrodos eletroquimicamente modificados.

A caracterização espectroscópica dos materiais foi complementada com a espectroscopia no infravermelho, sendo que os espectros dos eletrodos modificados foram feitos diretamente sobre a malha de aço e os espectros dos precipitados de AM foram feitos em pastilhas de KBr, ambos em modo transmitância. A FIGURA 15 apresenta os resultados obtidos.

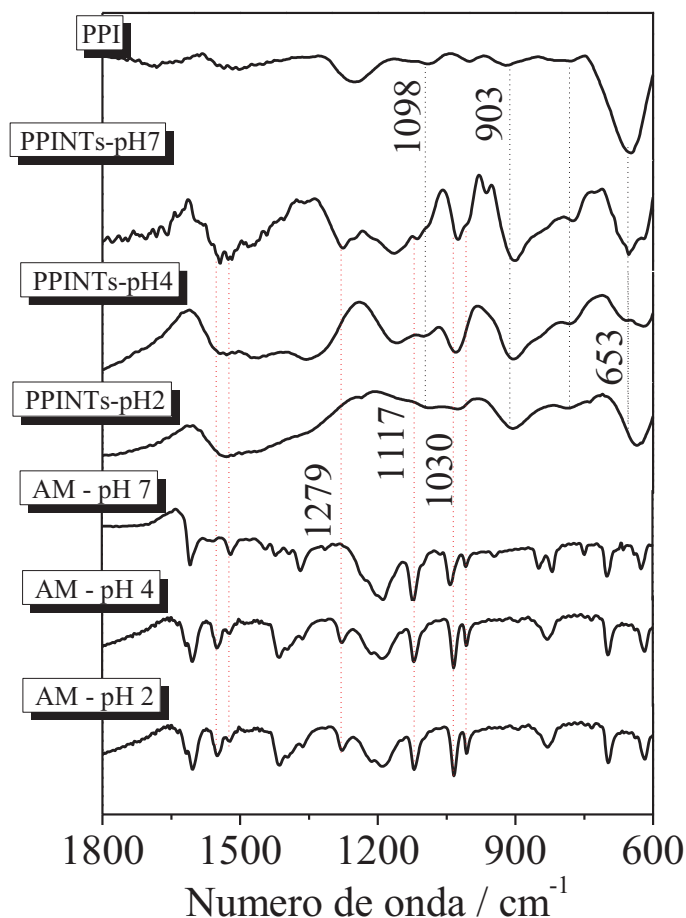


FIGURA 15. Espectros FTIR dos eletrodos modificados e do AM precipitado em diferentes valores de pH.

É possível verificar que bandas características do PPI estão presentes nos espectros de todos eletrodos modificados, como as bandas em 1543 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação C=C e em 780 cm^{-1} e 653 cm^{-1} , atribuídas à deformação fora do plano da ligação C-H no anel do pirrol. Nas amostras preparadas na presença de AM, a banda em 903 cm^{-1} relacionada com a deformação do anel no estado bipolarônico é mais intensa, indicando um nível maior de dopagem nestes materiais, o que corrobora com os resultados anteriores que mostraram que o AM também atua como um dopante durante a síntese do PPI. As demais bandas do PPI nestes materiais se

apresentam sobrepostas com as vibrações características do AM, como as bandas em 1184 cm^{-1} , 1117 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} e 617 cm^{-1} atribuídas às vibrações $-\text{SO}_3$ ou $\text{S}=\text{O}$, em 1415 cm^{-1} associada a vibração da ligação $-\text{CH}_3$, em 1279 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-N e N-H e em 1547 cm^{-1} relacionada com as vibrações das ligações S-anel ou C-C [83; 88-90]. Estas bandas são muito mais evidentes no espectro do PPINTs-pH7, o que concorda com a presença dos agregados de AM distribuídos ao longo de toda superfície do eletrodo.

As caracterizações espectroscópicas associadas com as imagens de MEV e MET evidenciam que as nanoestruturas depositadas no eletrodo em pH 7 são, de fato, agregados de AM. Estes resultados discordam do trabalho original de síntese eletroquímica de PPINTs, que supôs que a síntese sem o ajuste de pH em tempos de polimerização de até 10 minutos produziu o que foi chamado de “tubos lisos de PPI-AM” [16].

A técnica de VC foi utilizada para compreender o comportamento eletroquímico de todos eletrodos modificados. O 10º ciclo de cada voltamograma a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} é mostrado na FIGURA 16(a) com a corrente normalizada pela massa de material depositado. Todas as curvas apresentam um comportamento pseudocapacitivo, isto é, contam com uma grande contribuição da corrente capacitiva e ondas redox bastante discretas.

O voltamograma do eletrodo modificado no pH 2 mostrou maiores densidades de corrente comparado aos voltamogramas de outros eletrodos, provavelmente por causa da maior exposição dos sítios eletroativos neste material, o que facilita a difusão iônica. Este aumento na densidade de corrente dos PPINTs em comparação ao PPI foi verificado anteriormente em materiais sintetizados quimicamente na presença do AM [91; 92]. Além disso, foi verificado um deslocamento dos potenciais de redução e oxidação dos eletrodos contendo nanotubos em comparação ao PPI para menores energias, indicando que os processos de transferência de carga são facilitados na superfície nanotubular. Os voltamogramas nas diferentes velocidades de varredura para cada eletrodo modificado estão presentes na FIGURA A-1 (APÊNDICE 1).

Os eletrodos modificados com PPI também foram caracterizados por EIE e o diagrama de Nyquist para cada material está presente na FIGURA 16(b).

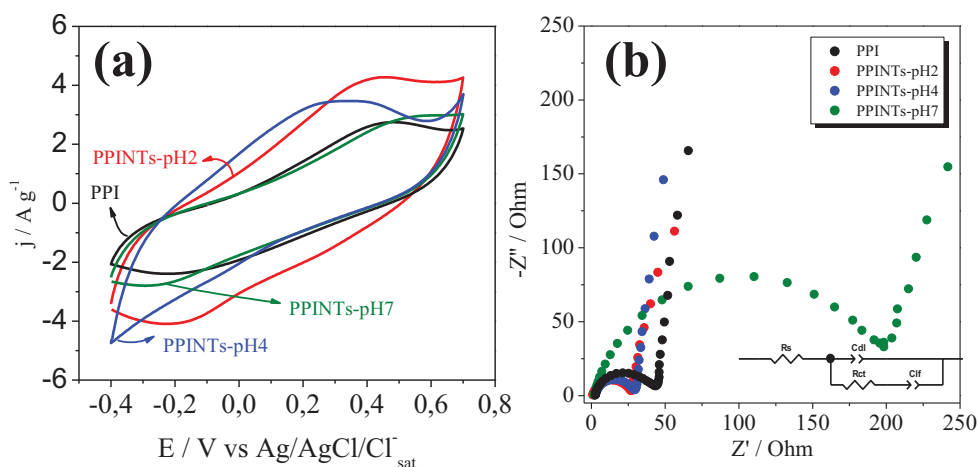


FIGURA 16. (a) Voltametria cíclica a 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} e (b) diagrama de Nyquist para os diferentes eletrodos modificados. Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE inserido na figura.

Os resultados de EIE foram devidamente ajustados usando o circuito equivalente inserido na FIGURA 16(b), composto por uma resistência em série (R_s), que é a somatória da resistência da solução, das conexões elétricas e da resistência intrínseca do material eletroativo, a resistência de transferência de carga (R_{ct}), que está relacionada com os processos faradaicos interfaciais, um elemento de fase constante que relaciona a capacitância da dupla camada elétrica (Q_{dl}) e outro elemento de fase constante relacionado com a capacitância de baixa frequência (Q_{lf}). Esse circuito normalmente é empregado para eletrodos contendo polímeros condutores [93; 94] e o estudo dos elementos de fase foram previamente reportados [94; 95]. Os valores calculados dos parâmetros estão presentes na TABELA 1.

TABELA 1. Parâmetros obtidos através das medidas de EIE para todos eletrodos modificados.

Amostra	$Q_{dl} / \text{F s n}^{-1} \text{g}^{-1}$	n_{dl}	$Q_{lf} / \text{F s n}^{-1} \text{g}^{-1}$	R_s / Ω	n_{lf}	R_{ct} / Ω
PPI	0,656	0,845	124,95	2,43	0,910	41,23
PPINTs-pH2	0,769	0,851	168,93	0,91	0,876	26,35
PPINTs-pH4	0,737	0,861	173,61	2,56	0,918	27,32
PPINTs-pH7	0,845	0,864	104,69	2,02	0,829	198,8

As diferenças nos valores de R_s podem ser diretamente relacionadas com as diferenças nas resistências do material depositado, uma vez que o eletrólito, as conexões elétricas e as distâncias entre os eletrodos foram as mesmas para todas as medidas. Neste caso, o eletrodo PPINTs-pH2 apresentou o menor valor de R_s , indicando que neste material o transporte eletrônico é favorecido, o que está de acordo com os espectros Raman. O eletrodo PPINTs-pH2 também apresentou o

menor valor de R_{ct} , que é muito similar ao valor obtido para o eletrodo PPINTs-pH4. Estes resultados são condizentes com as imagens de MEV e MET, que mostraram que as sínteses em pH 2 e 4 formaram majoritariamente nanotubos de PPI distribuídos pela malha de aço. Essas nanoestruturas podem facilitar os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo, como verificado nos voltamogramas da FIGURA 16(a) pelo deslocamento dos processos redox para menores energias, causando uma diminuição dos valores de R_{ct} em comparação ao PPI puro. Entretanto, o eletrodo sintetizado em meio neutro exibiu o maior valor de R_{ct} , uma vez que os agregados de AM presentes podem estar escondendo os sítios eletroativos da interface polimérica.

Todos os eletrodos sintetizados na presença de AM apresentaram valores de Q_{dl} maiores que o PPI puro. Este comportamento está diretamente relacionado com as mudanças na morfologia, uma vez que a síntese na presença de AM gera nanotubos com área superficial maior do que comparado ao filme globular, causando um incremento na quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica. O elemento de fase Q_{lf} indicou um aumento no processo intercalação de cargas nos eletrodos PPINTs-pH2 e PPINTs-pH4 em comparação ao PPI puro. Entretanto, o eletrodo PPINTs-pH7 exibiu o menor valor de Q_{lf} , indicando uma menor intercalação de cargas em baixas frequências. Esse comportamento novamente pode estar relacionado ao fato de existirem agregados de AM na superfície do eletrodo, desfavorecendo a intercalação dos íons do eletrólito na matriz polimérica para garantir a eletroneutralidade. Os valores de ndl e nlf podem variar de zero à unidade, sendo a unidade a representação de um eletrodo perfeitamente plano. É possível verificar que todos eletrodos modificados possuem valores próximos de ndl , entretanto, o menor valor de nlf do eletrodo PPINTs-pH7 em comparação aos demais é um indicativo de que o processo de intercalação de carga é menos homogêneo neste material, provavelmente devido a presença dos agregados de AM sobre a matriz polimérica.

4.1.3 Avaliação das propriedades pseudocapacitivas dos nanotubos de PPI

Após a caracterização eletroquímica, curvas GCD foram feitas em diferentes densidades de corrente para todos os eletrodos. A comparação entre as curvas em $1,0 \text{ A g}^{-1}$ é mostrada na FIGURA 17(a). As capacitâncias específicas foram calculadas utilizando o tempo de descarga dos ciclos de GCD de acordo com a EQUAÇÃO 2. Para resultados mais precisos, as capacitâncias específicas foram calculadas com o potencial ajustado para descontar a queda ôhmica. As curvas GCD nas diferentes densidades de corrente estão presentes na FIGURA A-2 (APÊNDICE 1).

Os valores de C_m calculados em diferentes densidades de corrente estão presentes na FIGURA 17(b). As maiores capacitâncias obtidas foram para o eletrodo de PPINTs-pH2, com um valor máximo de 423 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$. O valor de C_m obtido através dos experimentos de curvas GCD não podem ser relacionados diretamente com apenas um parâmetro visto na EIE, mas sim pode ser interpretado como uma combinação da resistência de transferência de carga, resistência em série, capacitância de dupla camada elétrica e capacitância de baixa frequência [95].

Os valores calculados de DE e DP , de acordo com as EQUAÇÕES 3 e 4, são mostrados na FIGURA 17(c) em um diagrama de Ragone. juntamente com outros eletrodos similares encontrados na literatura. É possível verificar que o eletrodo de PPINTs-pH2 alcançou a maior densidade de energia em comparação aos demais eletrodos e diversos trabalhos na literatura, como eletrodos de tecido recobertos com PPI/AM após duas horas de reação [91], supercapacitores assimétricos contendo PPINTs sintetizados quimicamente na presença de AM no eletrodo positivo e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio no eletrodo [96], fibras de nanotubos de carbono e PPI [97], PPI/óxido de grafeno reduzido [98] e nanofios de PPI/eletrodos têxteis nanofibrosos [99].

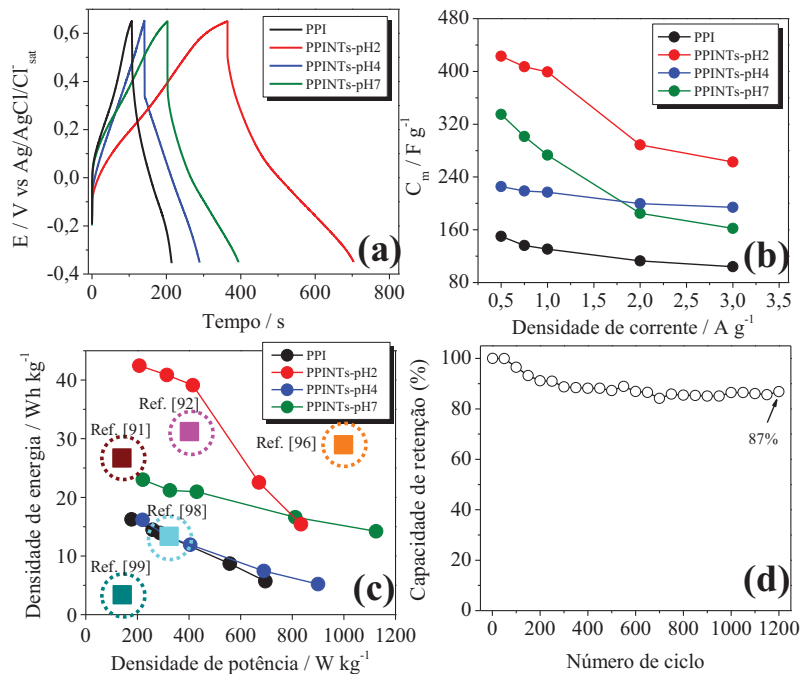


FIGURA 17. (a) Curvas GCD a 1 A g^{-1} , (b) capacitâncias específicas e (c) diagrama de Ragone obtidos para todos eletrodos modificados. (d) Capacidade de retenção do eletrodo PPINTs-pH2 após 1200 ciclos GCD a 3 A g^{-1} .

A comparação direta dos valores de C_m obtidos neste trabalho com outros eletrodos encontrados na literatura não é simples, pois muitos parâmetros podem afetar drasticamente o valor

da capacitância, como a concentração do eletrólito, o fator de normalização, a técnica empregada, e o método de modificação do eletrodo. Entretanto, a capacitância específica obtida para o PPINTs-pH2 foi comparada com outros eletrodos similares encontrados na literatura, como pode ser visto na TABELA 2.

TABELA 2. Capacitância específica, densidade de energia e potência e capacidade de retenção de PPINTs-pH2 em comparação com outros eletrodos encontrados na literatura.

Eletrodo modificado	Capacitância específica / $F g^{-1}$	Densidade de corrente / $A g^{-1}$	Densidade de energia / $Wh kg^{-1}$	Densidade de potência / $W kg^{-1}$	Capacidade de retenção	Ref.
PPINTs-pH2	423	0,5	42,45	207,75	87% após 1200 ciclos	Este trabalho
Compósito de PPI/PANI	348,5	1,0	-	-	51,6% após 100 ciclos	[100]
Eletrodos de tecido recobertos com PPI/AM após 2h de reação	325	~0,3	26,7	140,5	63% após 500 ciclos	[91]
Eletrodos de nanofios de PPI	420	1,5	-	-	97,9% após 8000 ciclos	[101]
Célula assimétrica PPI-NTs/N-CNTs ⁱ	109	1,43	28,98	998,56	89,9% após 2000 ciclos	[96]
Compósito de nanopartícula de PPI / grafeno	68	0,5	-	-	70% após 1000 ciclos	[102]
Fibra de PPI@CNT ⁱⁱ	350	1,0	31,2	402	88% após 5000 ciclos	[97]
CBP/PPI/rGO-2 ⁱⁱⁱ	96,16	1,0	13,35	322,85	71% após 500 ciclos	[98]
NW-PPI/NFs/PET ^{iv}	339	0,1	3,38	141,4	62% após 500 ciclos	[99]
Compósito de PPI e MnO ₂	325	0,2	-	-	96% após 1000 ciclos	[103]

ⁱPPI-NTs/N-CNTs: Nanotubos de PPI/ nanotubos de carbono dopados com nitrogênio. ⁱⁱPPI@CNT: PPI:nanotubos de carbono. ⁱⁱⁱCBP/PPI/rGO-2: Fibra de carbono/PPI/óxido de grafeno reduzido. ^{iv}NW-PPI/NFs/PET: Compósito de nanofios de PPI/eletrodos têxteis nanofibrosos.

É possível observar que o PPINTs-pH2 apresentou os maiores valores de C_m e densidade de energia em comparação com os demais trabalhos, evidenciando o excelente desempenho deste material eletrossintetizado. Além disso, é importante ressaltar que o eletrodo de malha de aço

utilizado como substrato é muito flexível, sendo uma vantagem para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis.

Na FIGURA 17(d) é mostrada a capacidade de retenção para o eletrodo PPINTs-pH2, que apresentou a melhor performance supercapacitiva. Para resultados mais precisos, as capacitâncias específicas para cada ciclo foram calculadas usando o valor de ΔV ajustado para descontar a queda ôhmica de potencial, conforme descrito EQUAÇÃO 2. Foi verificada uma capacidade de retenção de 87% após 1200 ciclos GCD, que é comparável com outros eletrodos similares reportados na literatura [62;63].

Os melhores resultados para aplicação em supercapacitores foram obtidos para PPINTs-pH2, então este material foi escolhido para investigar a resposta eletroquímica do eletrodo sob deformações mecânicas. A FIGURA 18(a) apresenta as fotos dos eletrodos que podem ser dobrados em 90° nas direções vertical e horizontal e torcidos. Na FIGURA 18(b) são mostrados os voltamogramas dos eletrodos nas diferentes condições e foi verificado que as curvas eletrodo dobrado em 90° em qualquer direção são muito similares com a curva obtida para o eletrodo na posição normal, apesar de ocorrer uma diminuição na densidade de corrente quando o eletrodo é torcido.

As capacitâncias específicas foram calculadas de acordo com as curvas GCD a uma densidade de corrente de 3 A g⁻¹ (FIGURA 18(c)). Em comparação com a condição normal, houve uma pequena diminuição da capacitância específica do eletrodo dobrado 90° na horizontal (91% da capacitância normal) e dobrado 90° na vertical (82% da capacitância normal). O eletrodo torcido exibiu 71% da capacitância do eletrodo na posição normal, que pode ser explicado pela diminuição da difusão iônica durante as reações redox quando o eletrodo está nessas condições [104]. Além disso, uma capacidade de retenção de 75% foi obtida após 100 ciclos GCD alternando entre as posições normal e dobrada em 90° na horizontal, como pode ser visto na FIGURA 18(d). A resposta pseudocapacitivo do eletrodo torcido ou dobrado foi similar ou um pouco menor em comparação com outros eletrodos da literatura [105-107], entretanto, o eletrodo modificado neste trabalho combina a facilidade da síntese eletroquímica sem a necessidade de um material inorgânico para formar um compósito, com alta capacitância e densidade de energia e a possibilidade de aplicação em dispositivos flexíveis.

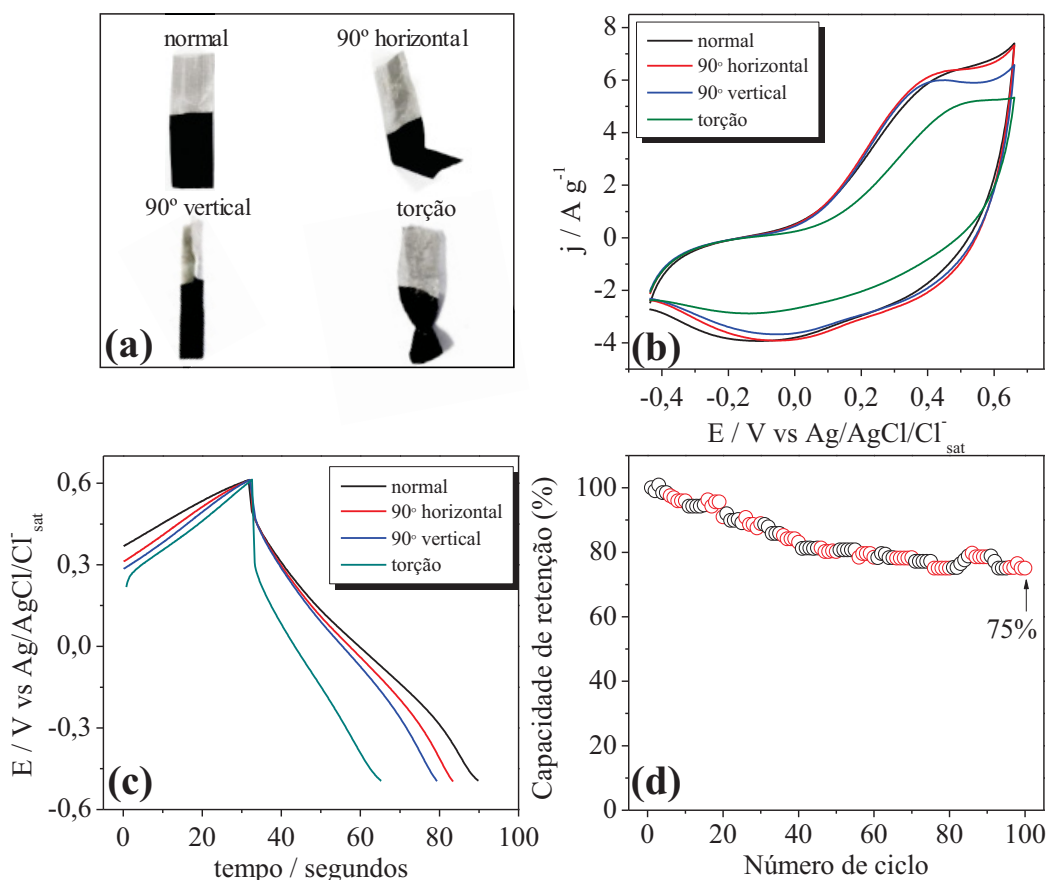


FIGURA 18. (a) Eletrodos de PPINTs-pH2 sob diferentes deformações mecânicas. (b) Voltametrias cíclicas e (c) curvas GCD a $3 A g^{-1}$ do eletrodo dobrado nas diferentes posições. (d) Capacidade de retenção do PPINTs-pH2 a $3 A g^{-1}$. Os símbolos em preto e vermelho simbolizam os ciclos com o eletrodo na posição normal e dobrado em 90° direção horizontal, respectivamente.

4.1.4 Conclusão parcial – PARTE I

Nesta etapa do trabalho, foi estudada a síntese eletroquímica do PPI usando AM com *template* para a polimerização. A morfologia final do material foi controlada por alterações no pH do meio reacional. As imagens de MEV, MET associadas com os espectros Raman, infravermelho UV-Vis indicaram que quando a síntese foi feita em pH 7, o eletrodo permaneceu com agregados de AM depositados no filme globular do PPI, enquanto que a síntese em pH 2 gerou nanotubos de PPI ao longo de toda a malha de aço e a síntese em pH 4 gerou alguns nanotubos de PPI, mas com alguns agregados de AM depositados sobre a malha de aço. A caracterização eletroquímica evidenciou um comportamento pseudocapacitivo para os materiais, sendo diretamente afetado pela

morfologia final. A maior capacitância específica obtida foi de 423 F g^{-1} medida na densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para o eletrodo PPINTs-pH2, com uma capacidade de retenção de 87% após 1200 ciclos GCD. Estes resultados são extremamente satisfatórios quando comparados com eletrodos similares encontrados na literatura. Além disso, pequenas perdas de capacitância foram obtidas com o eletrodo dobrado em diferentes posições, mostrando o grande potencial para a aplicação deste material no desenvolvimento de supercapacitores flexíveis.

4.2 PARTE II – ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT

4.2.1 Síntese e caracterização de nanotubos de PEDOT quimicamente sintetizados

Nanotubos de PEDOT (PEDOT:AOT) foram sintetizados quimicamente com uma microemulsão reversa de hexano/água usando o surfactante AOT, como previamente descrito na literatura [17]. A FIGURA 19(a) apresenta o estágio inicial da síntese, onde o FeCl_3 adicionado como o agente oxidante é o responsável pela coloração amarelada e é possível verificar o início da polimerização do EDOT no fundo do balão. A FIGURA 19(b) mostra o produto da síntese, com os nanotubos de PEDOT formados. Este produto foi purificado extensivamente com metanol e acetonitrila para remoção do AOT e do agente oxidante.

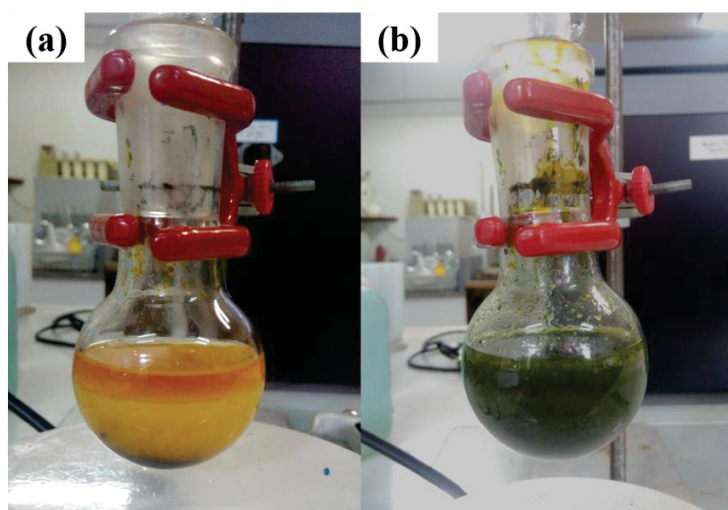


FIGURA 19. (a) Estágio inicial e (b) produto da síntese dos nanotubos de PEDOT:AOT.

As imagens de MET dos nanotubos dispersos em água são mostrados na FIGURA 20(a). É possível verificar que estruturas ocas foram formadas, com um diâmetro externo médio de 237 nm, um pouco maior que o obtido no trabalho original de síntese de nanotubos de PEDOT usando micelas reversas de AOT [17].

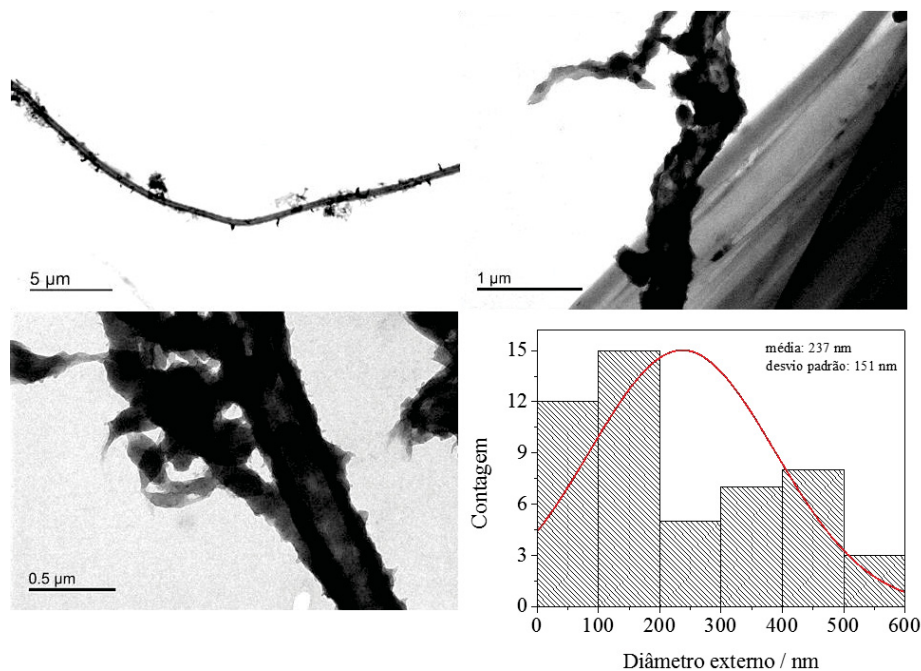


FIGURA 20. Imagens de MET dos nanotubos de PEDOT:AOT juntamente com a distribuição do tamanho do diâmetro externo.

Os nanotubos de PEDOT previamente purificados, centrifugados e secos foram dispersos em água em uma concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, seguido pela deposição de $10 \mu\text{L}$ desta dispersão foi em eletrodos de ITO através do método *drop casting*. As imagens de MEV do ITO modificado com PEDOT:AOT estão presentes na FIGURA 21, onde é possível verificar que os nanotubos se encontram deitados na superfície do eletrodo. É verificado que os nanotubos foram depositados no ITO juntamente com estruturas indesejadas que foram formadas na síntese química devido a dificuldade de controle de alguns parâmetros experimentais, podendo afetar a eletroatividade do material.

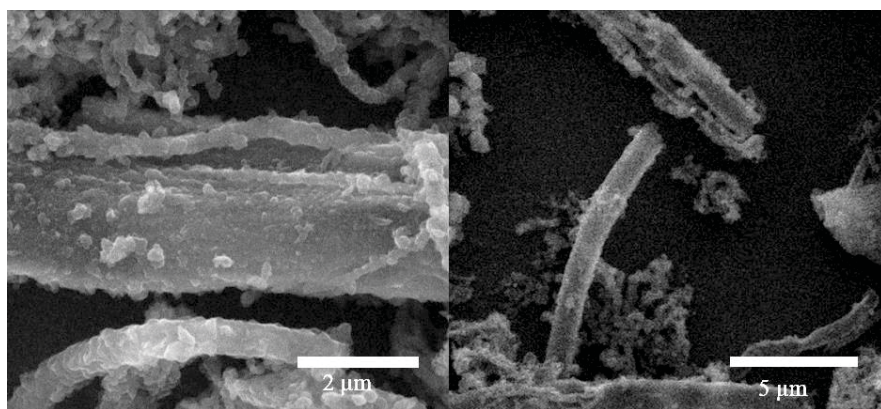


FIGURA 21. Imagens de MEV de eletrodos de ITO modificados com nanotubos de PEDOT:AOT.

A caracterização espectroscópica dos nanotubos de PEDOT:AOT foi realizada por espectroscopia no infravermelho, onde foram obtidos espectros do pó dos nanotubos de PEDOT:AOT e AOT em pastilhas de KBr. A FIGURA 22 apresenta os espectros obtidos, onde é possível observar bandas características do PEDOT no espectro dos nanotubos, como as bandas em 1542, 1517, 1480 cm^{-1} (estiramento da ligação C=C); em 1327 cm^{-1} (vibrações das ligações C-C e C=C na estrutura quinoide); 1209, 1141, 1088 e 1055 cm^{-1} (vibrações C-O-C); 980, 932 e 837 cm^{-1} (vibrações C-S) [108]. A presença do AOT no material obtido é evidenciada pela presença das bandas em 1730 cm^{-1} , (estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1048 cm^{-1} (estiramento $\nu(\text{S}=\text{O})$), 1215 cm^{-1} (estiramento simétrico $-\text{SO}_3$) e 1463 cm^{-1} (vibração do tipo tesoura da ligação (δ as (CH_3) , (CH_2)) [109; 110].

O espectro do pó dos nanotubos foi comparado com o material depositado em ITO, também presente na FIGURA 23 onde uma orientação preferencial é encontrada, pois interações eletrostáticas laterais e internas resultam em deslocamentos de banda [111; 112]. Os espectros foram realizados por meio da refletância especular com a radiação não polarizada e polarizada nas direções perpendicular (s-) e paralela (p-) a normal do substrato. Os espectros com a luz polarizada apresentaram um perfil completamente diferente dependendo do ângulo de polarização. O espectro s- mostra bandas com menores intensidades, entretanto, a banda relativa ao AOT em 1730 cm^{-1} está presente e os sinais em torno de 1250 cm^{-1} atribuídos ao νSO_3^- [109; 113] são claramente vistos. O espectro p- mostra um aumento drástico nas bandas em 1250 cm^{-1} relacionadas ao AOT. Este comportamento pode ser uma consequência da morfologia nanotubular, uma vez que os grupamentos $-\text{SO}_3^-$ presentes na estrutura do AOT estão apontados para o centro da micela reversa [113], como esquematizado na FIGURA 24, provavelmente exibindo um maior momento de dipolo na direção paralela a normal do substrato.

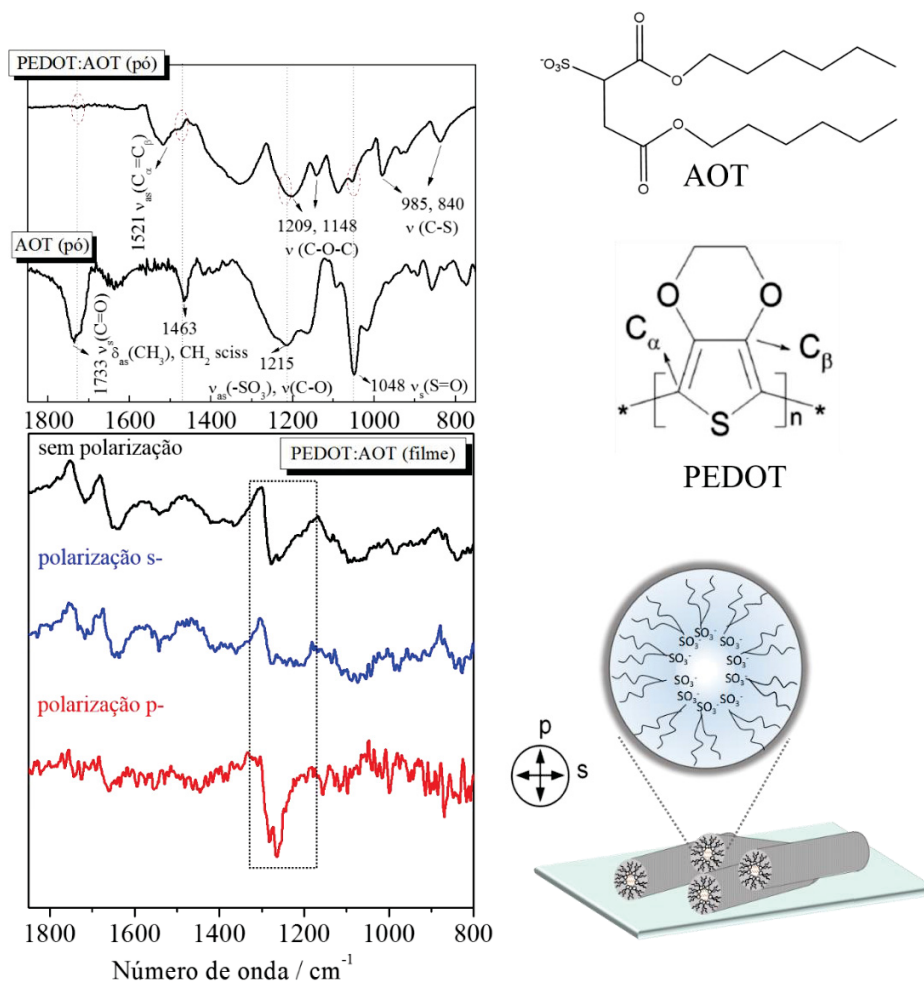


FIGURA 22. Espectros de infravermelho obtidos para o pó do AOT e dos nanotubos de PEDOT:AOT juntamente com os espectros obtidos para os eletrodos modificados com os nanotubos de PEDOT:AOT usando luz sem polarização (linha preta) e luz polarizada em 90° (espectro s-, linha azul) ou 0° (espectro p-, linha vermelha) em relação à normal do plano

A técnica de VC foi empregada para a caracterização eletroquímica dos eletrodos de ITO modificados com nanotubos de PEDOT:AOT. Para melhorar a discussão, eletrodos de ITO foram modificados através da síntese eletroquímica com filmes de PEDOT:PSS, que apresentam uma morfologia globular bastante conhecida [114]. A morfologia globular pode ser uma desvantagem em comparação com a nanotubular em termos de capacitância de dupla camada elétrica e difusão iônica. Primeiramente, os eletrodos recém modificados foram submetidos a ciclos voltamétricos até a completa estabilização, como pode ser visto na FIGURA 23(a) para PEDOT:PSS e FIGURA 23(b) para os nanotubos de PEDOT:AOT. É possível verificar que foram necessários dez ciclos

voltamétricos para estabilizar o material PEDOT:PSS, enquanto apenas quatro ciclos foram precisos para estabilizar os nanotubos de PEDOT:AOT. Além disso, nos eletrodos de PEDOT:PSS, ocorre uma perda de eletroatividade evidenciada pela diminuição da corrente durante os ciclos, o que não é observado nos eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT:AOT. Isto pode ser uma evidencia de uma facilidade no transporte iônico nos nanotubos, uma vez que esta morfologia diminui a distância para a difusão iônica durante os processos de intercalação de carga na matriz polimérica para manter a eletroneutralidade do filme [115-117].

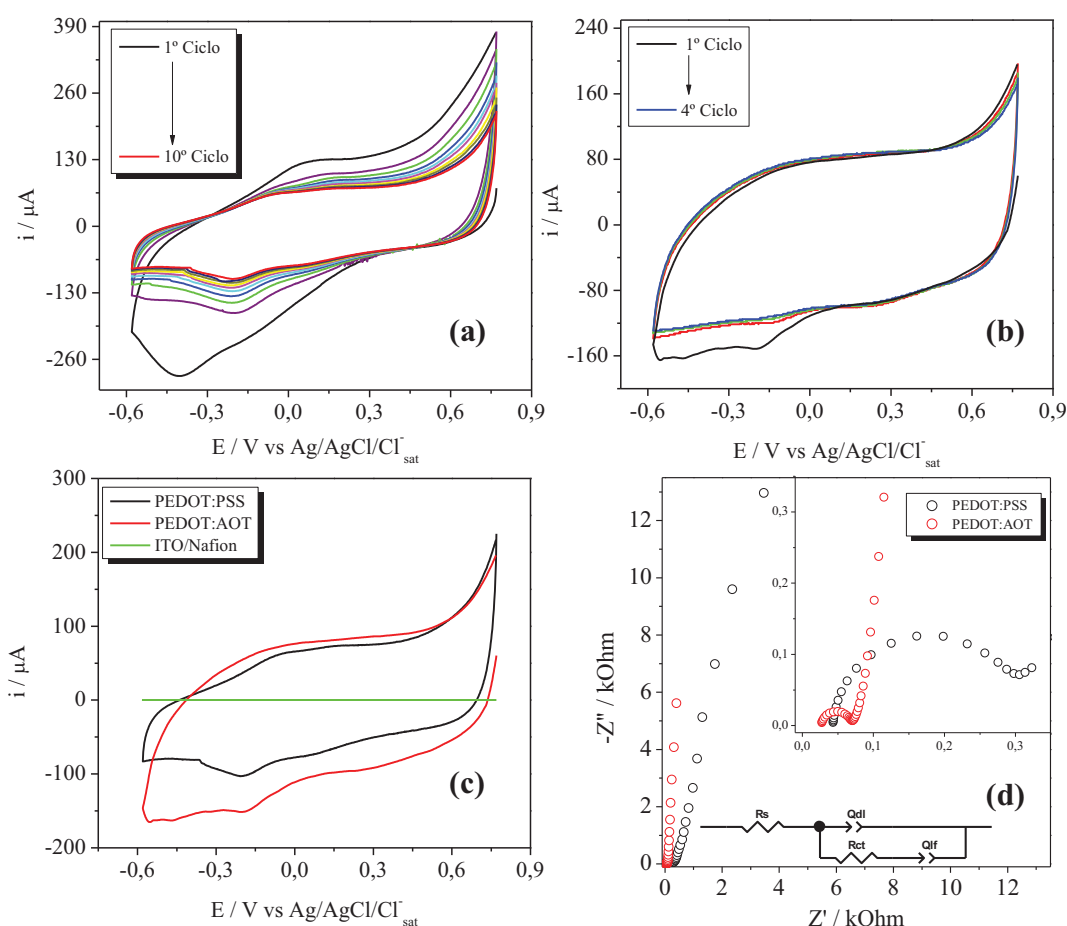


FIGURA 23. Curvas de VC dos eletrodos modificados com (a) PEDOT:PSS e (b) nanotubos de PEDOT:AOT em $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ até a estabilização completa. Comparação da CV obtida para os eletrodos de PEDOT:PSS, PEDOT:AOT e ITO modificado com Nafion[®]. Diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos modificados. Inserido: Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE.

A comparação dos voltamogramas entre os eletrodos modificados está mostrada na FIGURA 23(c). O processo de redução do PEDOT é observado no mesmo potencial para ambos eletrodos, entretanto, os nanotubos exibiram uma corrente maior e com ondas redox discretas, indicando um comportamento pseudocapacitivo [44; 118]. O aumento na corrente do voltamograma dos nanotubos pode ser atribuído ao maior número de íons que podem ser acomodados na dupla camada eletroquímica na superfície nanotubular, uma vez que essa morfologia possui uma maior área superficial e uma maior exposição dos sítios eletroativos. Na FIGURA 23(c) também é mostrado o voltamograma do ITO modificado apenas com Nafion[®], que não apresentou contribuições na resposta eletroquímica.

As propriedades interfaciais dos eletrodos modificados foram estudadas por EIE e o diagrama de Nyquist obtido está presente na FIGURA 23(d). Os resultados de EIE foram ajustados de acordo com o circuito equivalente inserido na FIGURA 23(d), o mesmo circuito utilizado para ajustar os dados de impedância obtidos para os nanotubos de PPI. Os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE estão presentes na TABELA 3.

TABELA 3. Parâmetros extraídos do ajuste dos dados de EIE presentes na FIGURA 23(d).

Eletrodo	R_{ct} / Ω	$Q_{dl} / F \cdot s^{-n-1}$	ndl	$Q_{lf} / mF \cdot s^{-n-1}$	nlf
PEDOT:PSS	274,1	$0,72 \times 10^{-5}$	0,940	0,94	0,785
PEDOT _{NTs}	49,4	$1,7 \times 10^{-5}$	0,848	2,4	0,926

Como pode ser visto na TABELA 3, os eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT:AOT apresentaram menores valores de R_{ct} , indicando que a morfologia nanotubular pode facilitar os processos de transferência de carga devido à maior exposição da interface polimérica em comparação com o eletrodo modificado com PEDOT:PSS.

O elemento de fase constante Q_{dl} foi usado para avaliar a capacitância da dupla camada elétrica, sendo que os nanotubos de PEDOT:AOT apresentaram um maior valor de Q_{dl} em comparação ao filme de PEDOT:PSS. Esse comportamento está relacionado com as mudanças na morfologia, uma vez que, como mencionado anteriormente, os nanotubos podem acomodar mais íons na dupla camada eletroquímica. O menor valor de ndl obtido para os nanotubos de PEDOT:AOT são um indicativo de uma menor homogeneidade na superfície do eletrodo devido a presença da morfologia nanotubular. O elemento de fase constante Q_{lf} indica um aumento nos processos de intercalação de carga nos nanotubos em comparação ao filme de PEDOT:PSS e o

maior valor de nlf é um indicativo de que a distribuição de cargas nos nanotubos é mais homogênea se comparada com os filmes de PEDOT:PSS.

Ciclos de VC foram realizados em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}) para os eletrodos modificados com PEDOT:PSS (FIGURA 24(a)) e nanotubos de PEDOT:AOT (FIGURA 24(b)) para avaliar as propriedades pseudocapacitivas. A capacitância específica foi calculada através da EQUAÇÃO 1 para ambos eletrodos. A maior capacitância específica obtida foi de 62 F g^{-1} para filme de PEDOT:PSS e 172 F g^{-1} para o eletrodo de nanotubos de PEDOT:AOT em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , indicando um desempenho superior dos nanotubos para o desenvolvimento de supercapacitores.

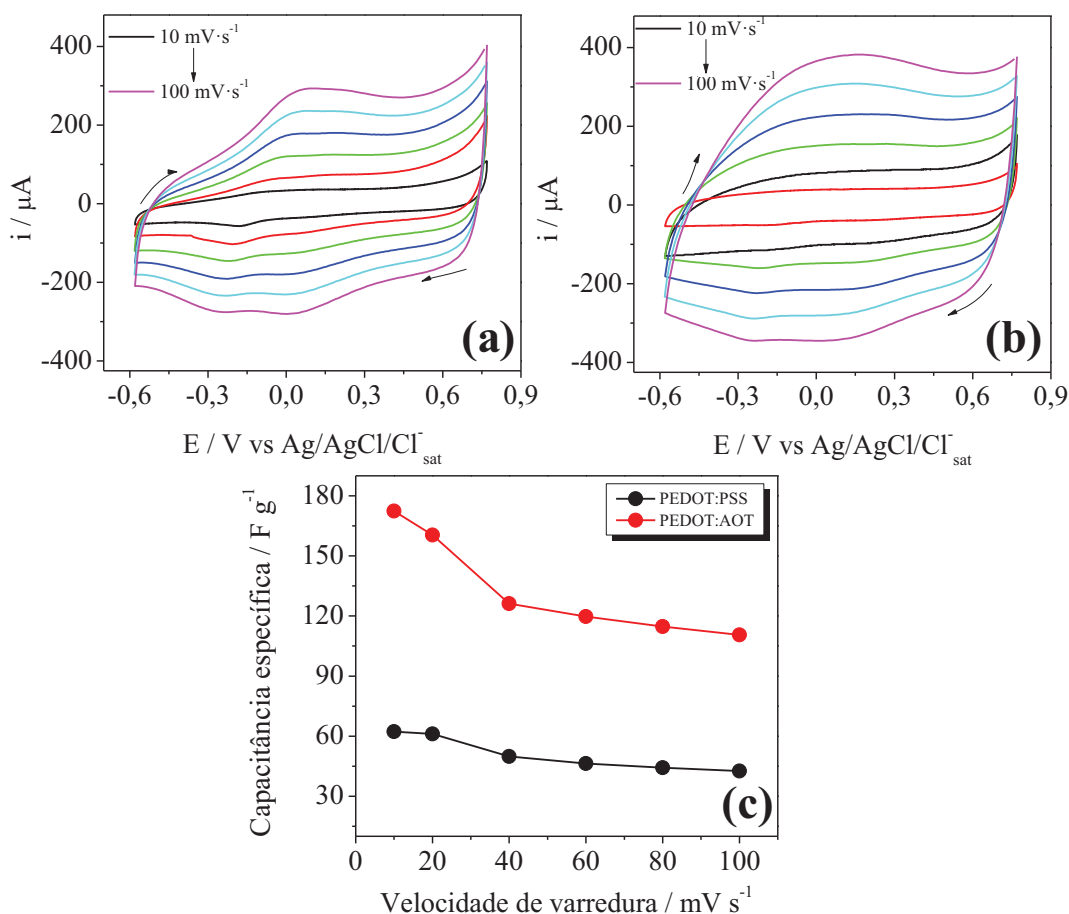


FIGURA 24. VCs dos eletrodos modificados com (a) PEDOT:PSS e (b) nanotubos de PEDOT:AOT em diferentes velocidades de varredura. (c) Capacitâncias específicas calculadas a partir das VCs.

As curvas voltamétricas dos eletrodos modificados com PEDOT:PSS e nanotubos de PEDOT:AOT podem ser deconvoluídas na contribuição da corrente relacionada com os processos capacitivos superficiais e a corrente relacionada com os processos de intercalação de carga controlados por difusão através das EQUAÇÕES 5 e 6 [119; 120]:

$$I(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{or } I(V)/v^{1/2} = k_1v^{1/2} + k_2 \quad (6)$$

onde $I(V)$ é a corrente em um potencial fixo, k_1v e $k_2v^{1/2}$ correspondem às contribuições do efeito capacitivo e dos processos controlados pela difusão, respectivamente, sendo v a velocidade de varredura do voltamograma. É possível determinar os valores de k_1 e k_2 e separar a fração da corrente total proveniente dos efeitos capacitivos através de um gráfico de $I(V)/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$.

Nas FIGURAS 25(a,b), a corrente total dos voltamogramas dos eletrodos de PEDOT:PSS e nanotubos de PEDOT:AOT, respectivamente, foi deconvoluída na contribuição da corrente capacitiva (área sombreada). Comparando a quantidade de carga armazenada na área sombreada com a carga total, é verificado que o PEDOT:PSS possui uma contribuição de 51,8% da corrente capacitiva, enquanto que os nanotubos de PEDOT:AOT apresentam uma contribuição de 68,2% de corrente capacitiva em relação a carga total armazenada. Estes resultados indicam que a morfologia nanotubular possui um papel importante a fim de aumentar a capacitância de dupla camada elétrica, resultando em maiores capacitâncias específicas.

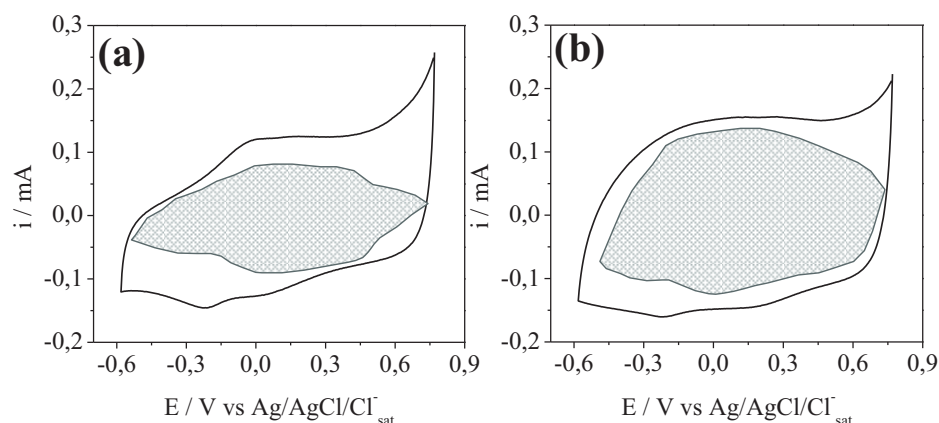


FIGURA 25. Deconvolução da corrente total na corrente capacitiva (área sombreada) dos voltamogramas dos eletrodos modificados com (a) PEDOT:PSS e (b) nanotubos de PEDOT:AOT. Velocidade de varredura: 40 mV s⁻¹.

Para verificar as capacitâncias específicas obtidas por VC, curvas GCD foram realizadas para os eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT:AOT (FIGURA 26(a)). As capacitâncias específicas foram calculadas usando a EQUAÇÃO 2 e estão presentes na FIGURA 26(b). A maior capacitância específica obtida foi de 160 F g^{-1} a uma densidade de corrente de $0,4 \text{ A g}^{-1}$. A comparação direta com outros eletrodos previamente publicados na literatura e com outros materiais produzidos neste trabalho está presente no ITEM 4.6 na TABELA 4. Entretanto, é importante destacar que a capacitância específica obtida para este material foi menor que o eletrodo modificado com nanotubos de PEDOT sintetizados com AOT utilizando uma pasta de negro de acetileno e Teflon reportado na literatura, [18] que exibiu uma capacitância específica de 187 F g^{-1} , entretanto, essa diferença pode ser atribuída a presença de negro de acetileno ou teflon e variações no eletrólito e eletrodo utilizado.

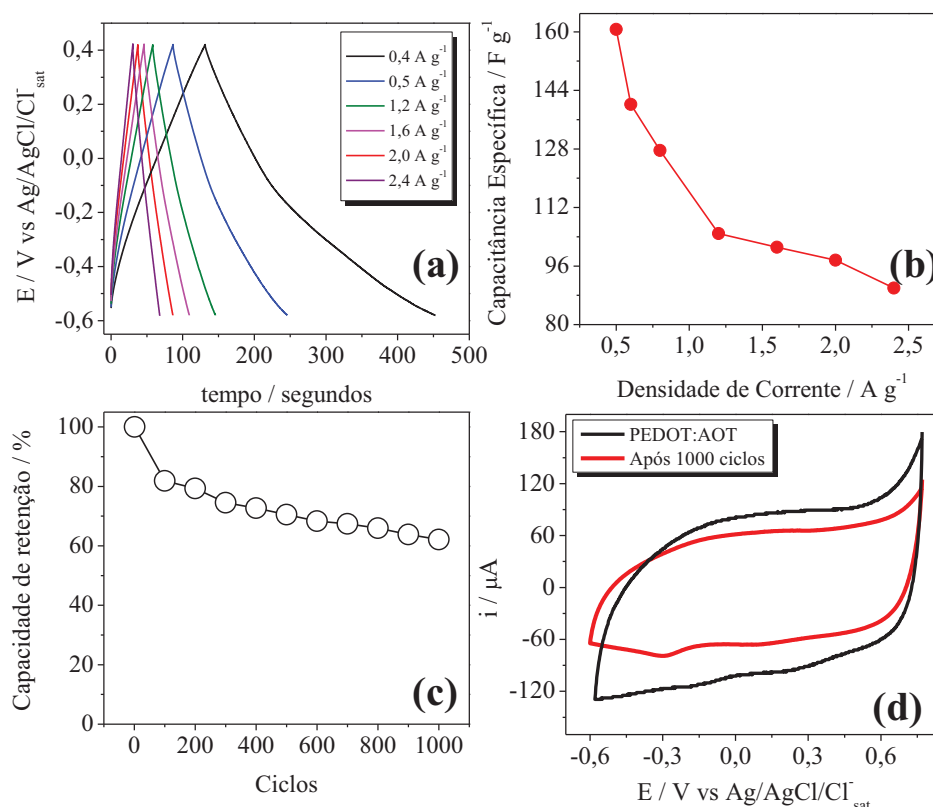


FIGURA 26. Curvas GCD em diferentes densidades de corrente para os nanotubos de PEDOT:AOT. (b) Capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD. (c) Capacidade de retenção após 1000 ciclos GCD e (d) voltamogramas a 20 mV s^{-1} antes e após os 1000 ciclos.

A capacidade de retenção dos nanotubos de PEDOT:AOT foi obtida durante 1000 ciclos GCD a $0,8 \text{ A g}^{-1}$ (FIGURA 26(c)), chegando a um valor de 62% da capacitância inicial. Ciclos voltamétricos foram realizados antes e após os experimentos de GCD (FIGURA 26(d)) e foi observado que a magnitude de corrente diminuiu significativamente após os 1000 ciclos, indicando que a perda na capacitância pode estar relacionada com a diminuição das propriedades interfaciais do material através de alterações da rugosidade do eletrodo e a irreversibilidade dos processos redox.

4.2.2 Síntese e caracterização de nanotubos de PEDOT eletroquimicamente sintetizados

Os resultados obtidos para a síntese química dos nanotubos de PEDOT:AOT mostraram que a mudança na morfologia do PEDOT é capaz de melhorar as propriedades supercapacitivas do material. Entretanto, como pôde ser observado na FIGURA 20, a síntese química gerou produtos indesejados, que são capazes de interferir na eletroatividade do material. Desta forma, após os bons resultados obtidos para a síntese eletroquímica de nanotubos de PPI, a mesma metodologia foi aplicada para a síntese eletroquímica de nanotubos de PEDOT, que nunca havia sido reportada na literatura por meio da utilização de AM como *template*.

Na FIGURA 27 estão presentes as imagens de MEV para todos os eletrodos modificados. O eletrodo modificado PEDOTNTs-pH2 exibiu a morfologia de nanotubos ao longo de toda malha de aço, enquanto que, para o eletrodo PEDOTNTs-pH4, a morfologia foi composta de tubos e glóbulos. Não foi evidenciada a formação de nanotubos no eletrodo modificado PEDOTNTs-pH7.

Nos eletrodos modificados com o controle de carga de 5 C cm^{-2} , um comportamento interessante foi observado. Quando a síntese foi realizada no pH 2 e pH 4, foram formados nanotubos com uma superfície extremamente rugosa. Em contrapartida, a síntese no pH 7 gerou apenas a estrutura globular do PEDOT com agregados de AM adsorvidos na superfície polimérica, similar ao observado para os eletrodos de PPINTs-pH7.

Como explicado anteriormente, a formação de agregados de AM em soluções neutras é totalmente dependente dos íons H^+ gerados na eletrólise do solvente durante a polimerização [16] e a formação de nanotubos do polímero condutor fica dependente à formação prévia dos agregados de AM. De acordo com a FIGURA 27, quando a síntese do PEDOT é feita com controle de carga de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ e sem ajuste do pH (PEDOT-NTs-pH7), o polímero é depositado com a estrutura globular na superfície do eletrodo. Entretanto, em oposição ao ocorrido com o PPI, os agregados

de AM não ficaram adsorvidos na superfície deste eletrodo, provavelmente porque o PEDOT possui apenas interação eletrostática com as moléculas do AM, diferentemente do PPI que possui também interação de ligações de hidrogênio. De maneira contrária, quando a síntese é realizada com grande quantidade de material (carga de 5 C cm^{-2}), ocorre a adsorção de agregados de AM na superfície do eletrodo, pois há uma maior quantidade de polímero capaz de interagir com a estrutura do *template*.

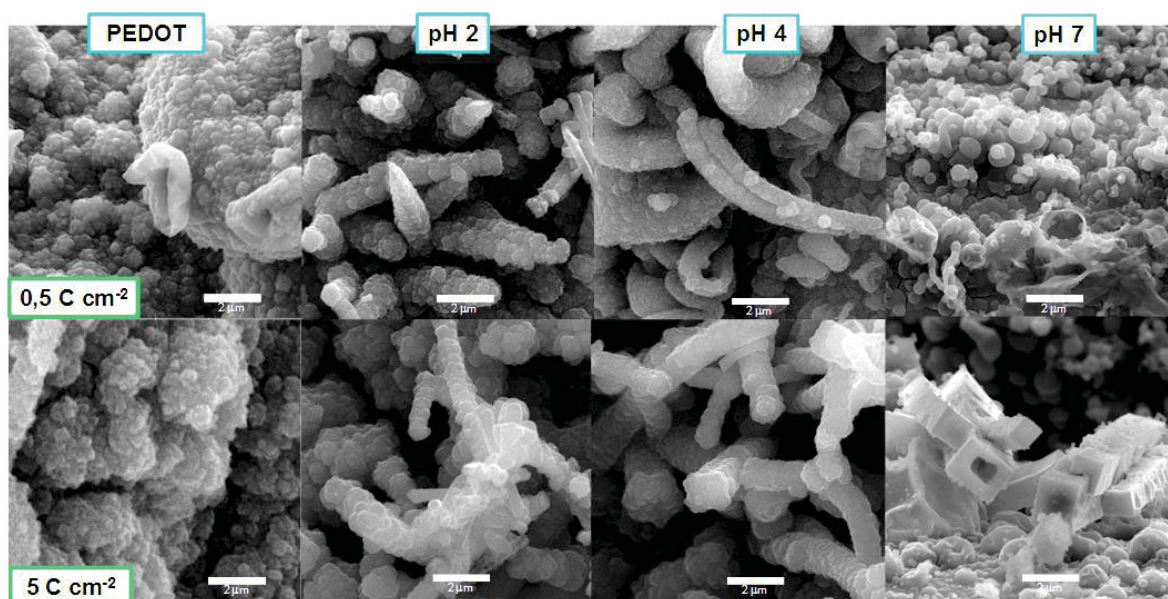


FIGURA 27. Imagens de MEV dos diferentes eletrodos modificados com PEDOT.

As imagens de MET dos eletrodos PEDOTNTs-pH2 e PEDOTNTs-pH4 depositados na malha de aço (FIGURA 28) mostram a cavidade interna dos nanotubos e a alta rugosidade da superfície. Os nanotubos sintetizados em pH 2 e pH 4 possuem diâmetros externos médios de 309 nm e 676 nm, respectivamente.

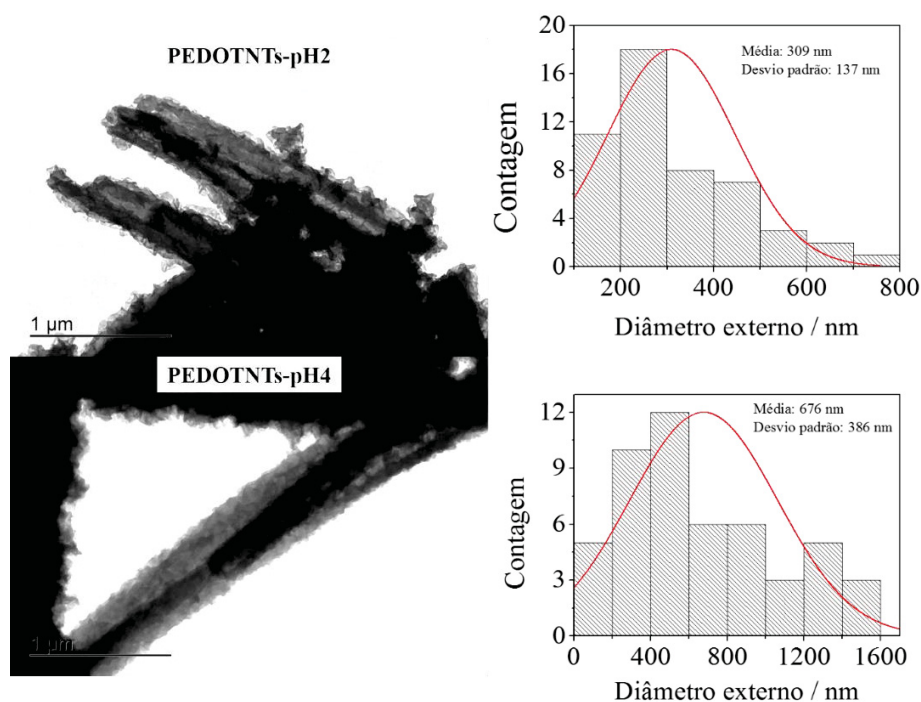


FIGURA 28. Imagens de MET para os eletrodos PEDOTNTs-pH2 e PEDOTNTs-pH4 e distribuição do diâmetro externo dos nanotubos.

Para melhor compreender as diferentes morfologias obtidas neste trabalho, o processo de eletropolimerização foi estudado a partir da análise dos cronoamperogramas obtidos na síntese dos materiais. Na FIGURA 29 estão presentes os transientes de corrente *vs.* tempo para a polimerização do PEDOT na presença e ausência de AM. Cada síntese foi realizada com o mesmo controle de carga de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$, então as modificações observadas nas curvas são atribuídas às modificações no mecanismo de eletropolimerização.

A eletropolimerização pode ser dividida em diferentes processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. No primeiro estágio, os monômeros da solução difundem para a interface do eletrodo onde são oxidados e retornam para a solução, seguidos do processo de oligomerização. Quando a região de alta densidade oligomérica é estabelecida, *clusters* são depositados no eletrodo formando os núcleos de crescimento. Após este tempo, a corrente atinge o *plateau* e essa região é normalmente atribuída como as etapas de nucleação e crescimento da cadeia polimérica [27].

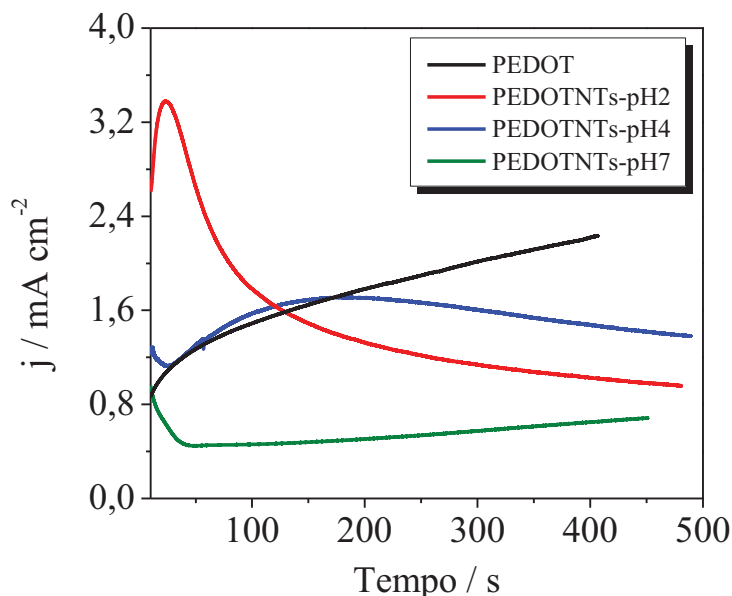


FIGURA 29. Transientes de corrente vs. tempo de polimerização dos diferentes eletrodos modificados com controle de carga de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$.

Os transientes de corrente vs. tempo foram ajustados de acordo com o modelo teórico que foi primeiramente utilizado para descrever muito bem as curvas cronoamperométricas da síntese de PPI [121; 122]. A formação potencioestática de uma nova fase envolve a presença de duas reações eletródicas simultâneas. No caso da síntese do PEDOT, a primeira é referente à nucleação 3D e crescimento do PEDOT limitado à transferência de massa, gerando a corrente chamada de J_{3D} , e a segunda é o processo faradaico da oxidação do EDOT na superfície do PEDOT, com a corrente chamada de J_{OE} . A corrente total pode ser descrita como a adição de ambas contribuições, como visto na EQUAÇÃO 7.

$$J_{\text{total}} = J_{OE} + J_{3D} \quad (7)$$

A contribuição da nucleação e crescimento 3D do PEDOT (J_{3D}) e a oxidação do EDOT na superfície do PEDOT (J_{OE}) podem ser descritos da seguinte maneira [123]:

$$J_{OE}(t) = P1 \left(1 - \exp \left\{ -P2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3} \right] \right\} \right) \quad (8)$$

$$e J_{3D}(t) = P4 t^{-1/2} \left(1 - \exp \left\{ -P2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3} \right] \right\} \right) \quad (9)$$

Com:

$$P1 = \left(\frac{2C_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} zFk_{EO} \quad (10)$$

$$P2 = \left(\frac{8\pi c_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 \pi D \quad (11)$$

$$P3 = A \quad (12)$$

onde c_0 é a concentração do EDOT na solução, F é a constante de Faraday, ρ é a densidade do depósito, M é a massa molar do depósito, $z_{EO}F$ é massa molar transferida durante a oxidação do EDOT, k_{EO} é a constante de velocidade da oxidação do EDOT na superfície do PEDOT, D é o coeficiente de difusão do EDOT, A é a velocidade de nucleação do PEDOT e N_0 é a densidade de sítios ativos para a nucleação do PEDOT na superfície do eletrodo.

Substituindo as EQUAÇÕES 8 e 9 na EQUAÇÃO 7, J_{total} pode ser descrita da seguinte maneira [121-123]:

$$J_{total}(t) = (P1 + P4t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3} \right] \right\} \right) \quad (13)$$

Os dados experimentais de corrente vs. tempo foram ajustados de acordo com a EQUAÇÃO 13 utilizando um ajuste de curva não-linear. Para os demais eletrodos, os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais mostraram erros extremamente altos, então os resultados não são confiáveis. Não é possível inferir alguns parâmetros presentes nas EQUAÇÕES 10 a 12, como a densidade e a massa molar do depósito e a carga molar transferida durante a oxidação, entretanto, de acordo com os valores de $P1$, $P2$, $P3$ e $P4$ obtidos através do ajuste das curvas (Inserido na FIGURA A-3 (APÊNDICE 1)), a J_{total} pode ser deconvoluída nas contribuições J_{EO} and J_{3D} usando as EQUAÇÕES 8 e 9. Os dados ajustados e a contribuição de J_{EO} e J_{3D} são mostrados nas FIGURA 30(a) para PEDOTNTs-pH2 e FIGURA 30(c) para PEDOTNTs-pH4, juntamente com as imagens de MEV destes eletrodos, respectivamente como FIGURA 30(b) e FIGURA 30(d).

De acordo com FIGURA 30(a), é possível observar que a corrente de eletropolimerização do PEDOTNTs-pH2 é totalmente dependente dos processos de nucleação e crescimento 3D, indicando que o PEDOT se deposita ao longo de toda superfície do eletrodo através de uma nucleação múltipla e simultânea nos primeiros estágios da eletropolimerização, seguido pelo crescimento 3D do polímero. Isso pode ser verificado na imagem de MEV deste material (FIGURA 30(b)) que apresenta a estrutura de tubos em toda superfície do eletrodo.

O eletrodo modificado PEDOTNTs-pH4 exibiu uma J_{total} dependente de ambos J_{OE} e J_{3D} durante todo o tempo de eletropolimerização (FIGURA 30(c)), indicando que a nucleação não é

tão instantânea como observado para o PEDOTNTs-pH2 e esse processo é acompanhado pela oxidação de alguns monômeros de EDOT, que ajuda o subsequente crescimento do PEDOT. A sobreposição destes dois mecanismos pode ser resultado da presença de poucos agregados de AM nos estágios iniciais de polimerização. Neste caso, alguns monômeros do EDOT estão interagindo com os agregados de AM e são oxidados simultaneamente na superfície do eletrodo, enquanto outros monômeros estão livres para serem oxidados separadamente do *template* diretamente na superfície de crescimento do PEDOT, o que pode resultar nas diferentes estruturas observadas (FIGURA 30(d)). De fato, analisando os valores de $P3$ obtidos através do ajuste dos transientes de corrente vs. tempo (FIGURA A-3, APÊNDICE 1), é possível inferir que a velocidade de nucleação do PEDOTNTs-pH2 é 1,4 vezes maior que para o PEDOTNTs-pH4, corroborando com o mencionado acima.

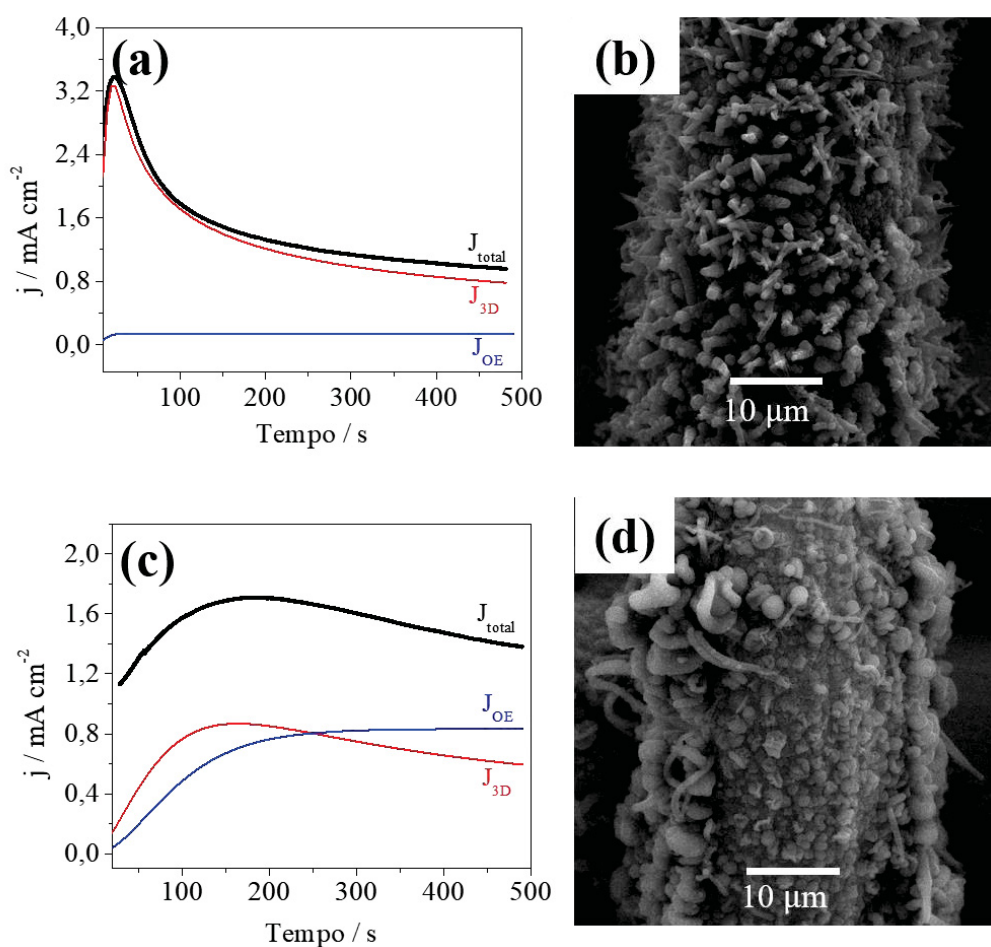


FIGURA 30. Deconvolução da J_{total} nas componentes J_{OE} e J_{3D} para os eletrodos (a) PEDOTNTs-pH2 e (b) PEDOTNTs-pH4, ambos sintetizados com controle de carga de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$.

4.2.3 Comportamento pseudocapacitivo dos nanotubos de PEDOT

Os eletrodos modificados foram eletroquimicamente caracterizados por voltametria cíclica em NaCl 1 mol L⁻¹. O 20º ciclo dos voltamogramas a 20 mV s⁻¹ dos materiais sintetizados com carga de 0,5 C cm⁻² é mostrado na FIGURA 31. Em todos os voltamogramas, os eletrodos modificados exibiram um comportamento pseudocapacitivo com processos redox discretos. O eletrodo PEDOTNTs-pH2 exibiu a maior densidade de corrente, uma vez que a presença de nanotubos neste eletrodo faz com que os sítios eletroativos estejam mais expostos. O voltamograma do PEDOTNTs-pH4 mostrou um deslocamento dos processos redox em comparação ao filme de PEDOT, mas ainda discrepantes do eletrodo contendo apenas nanotubos (PEDOTNTs-pH2). Os voltamogramas dos eletrodos modificados nas diferentes velocidades de varredura estão presentes na FIGURA A-4 (APÊNDICE 1).

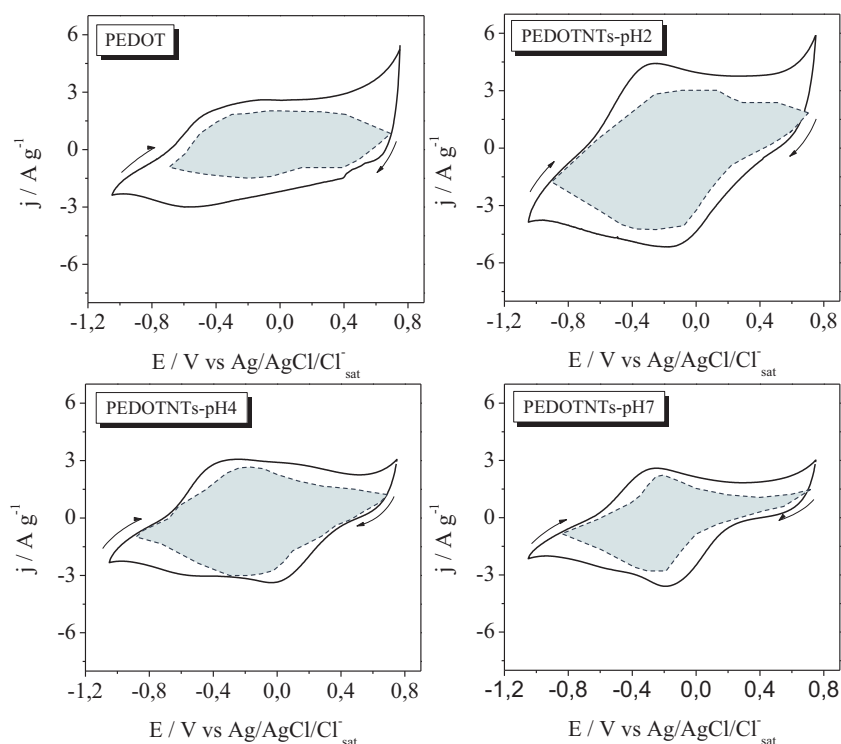


FIGURA 31. Voltamogramas em NaCl 1 mol L⁻¹ (20 mV s⁻¹) dos eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT com controle de carga de 0,5 C cm⁻¹. A contribuição da corrente capacitiva é mostrada na área sombreada.

As curvas voltamétricas de todos os eletrodos modificados foram deconvoluídas nas correntes provenientes dos efeitos capacitivos superficiais e nos processos de intercalação de carga

controlados pela difusão, de acordo com as EQUAÇÕES 5 e 6. A contribuição da corrente capacitiva é mostrada na FIGURA 31 através da área sombreada. Comparando a carga armazenada na área sombreada com a carga total do voltamograma, é possível verificar que os eletrodos PEDOT e PEDOTNTs-pH7 possuem a menor contribuição da corrente capacitiva (46% e 57%, respectivamente), enquanto os eletrodos PEDOTNTs-pH2 e PEDOTNTs-pH4 possuem uma contribuição capacitiva significativamente maior, com 64% e 67% da carga total armazenada, respectivamente. Estes resultados evidenciam que a morfologia nanotubular aumenta a quantidade de carga que pode ser armazenada na superfície polimérica.

As propriedades supercapacitivas dos eletrodos modificados foram testadas por ciclos GCD em diferentes densidades de corrente. As curvas GCD para os eletrodos modificados com a carga de $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ em $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ estão presentes na FIGURA 32(a). Todas as curvas GCD apresentam um processo de descarga com um desvio da linearidade do potencial em função do tempo, devido ao processo redox intrínseco do polímero condutor. As curvas GCD em diferentes densidades de corrente estão presentes na FIGURA A-5 (APÊNDICE 1).

As capacitâncias específicas foram calculadas a partir das curvas GCD usando a EQUAÇÃO 2 e estão presentes na FIGURA 32(b) para as diferentes densidades de corrente.

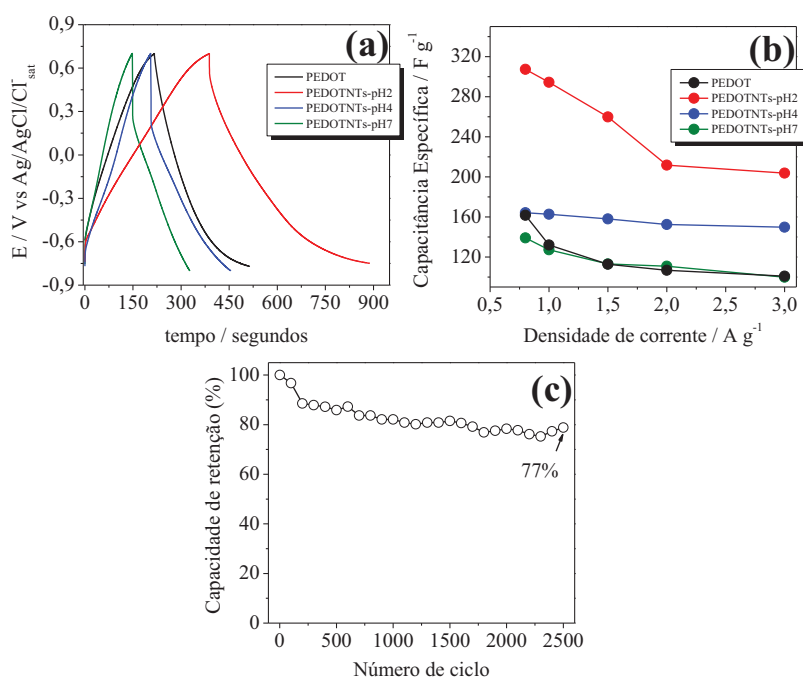


FIGURA 32. (a) Comparação dos ciclos GCD a 1 A g^{-1} entre todos eletrodos e (b) capacitâncias específicas obtidas através dos ciclos GCD (c) capacidade de retenção do eletrodo PEDOTNTs-pH2 durante 2500 ciclos GCD a 3 A g^{-1} .

A maior capacitância específica neste trabalho foi de 307,3 F g⁻¹ na densidade de corrente de 0,8 A g⁻¹ para o eletrodo modificado PEDOTNTs-pH2. Este valor é significativamente maior quando comparado com outros eletrodos similares encontrados na literatura (TABELA 4), evidenciando o grande potencial para a aplicação deste material no desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho.

A capacidade de retenção após 2500 ciclos em uma densidade de corrente de 3 A g⁻¹ é mostrada na FIGURA 32(c). O eletrodo de PEDOTNTs-pH2 obteve uma capacidade de retenção de 77% após 2500 ciclos GCD, o que é bastante satisfatório levando em consideração que o polímero não foi sintetizado com outras espécies para formar um compósito e aumentar a estabilidade.

TABELA 4. Comparação do desempenho dos eletrodos modificados com nanotubos PEDOT neste trabalho com materiais similares encontrados na literatura.

Eletrodo modificado	Capacitância específica / F g⁻¹	Densidade de corrente/ A g⁻¹	Capacidade de retenção	Ref.
PEDOTNTs-pH2	307,3	0,8	77% após 2500 ciclos	Este trabalho
Nanotubos de PEDOT:AOT	160	0,4	62% após 1000 ciclos	Este trabalho
PEDOT:MWCNT:PTS	199	0,5	-	[124]
Nanofibras de PEDOT sintetizadas por polimerização evaporativa em fase gasosa	160	1,0	94% após 1000 ciclos	[34]
Eletrodo de papel de nanocompósito de PEDOT	90	1 mA cm ⁻²	93% após 15000 ciclos	[125]
Eletrodos de rede tridimensional de PEDOT	169	0,2	90% após 1000 ciclos	[104]
PEDOT polimerizado em fase gasosa	134	1,0	--	[126]
Filmes finos híbridos de oxido de grafeno / PEDOT incorporados à polidopamina	126	1,0	75% após 1000 ciclos	[127]
PEDOT sintetizado com CTAB	109	1,0	90,87% após 1000 ciclos	[36]
Nanotubos de PEDOT sintetizado com AOT/negro de acetileno/teflon	187	~0,2 A g ⁻¹	-	[18]

A capacitância específica obtida com o eletrodo sujeito a diferentes deformações mecânicas é um parâmetro importante para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis. As propriedades supercapacitivas foram avaliadas com o eletrodo PEDOTNTs-pH2 dobrado 90° na horizontal e vertical e torcido, como mostrado na FIGURA 33(a).

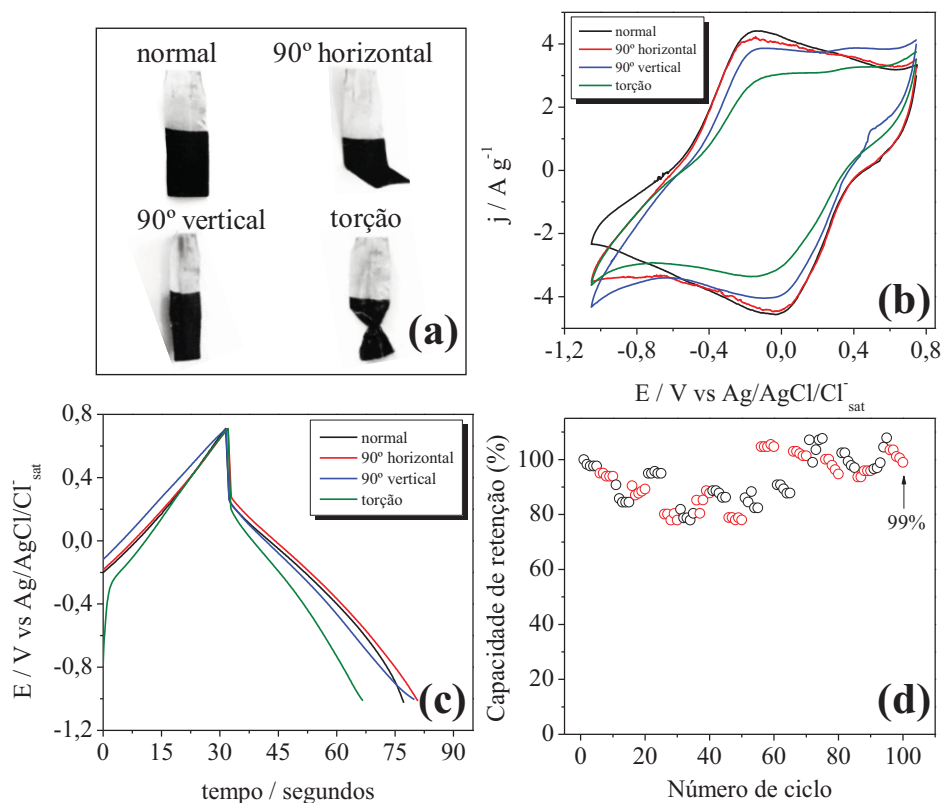


FIGURA 33. (a) Eletrodo nas posições normal, dobrado na vertical e horizontal e torcido. (b) VC a 20 mV s^{-1} e (c) GCD a 3 A g^{-1} do eletrodo sob as diferentes deformações mecânicas. (d) Capacidade de retenção do eletrodo após 100 ciclos GCD variando entre a posição normal (símbolos em preto) e a posição dobrada em 90° na horizontal (símbolo em vermelho).

Foi encontrado um voltamograma similar para os eletrodos na posição normal ou nas posições flexionadas, com uma pequena diminuição na corrente capacitiva quando o mesmo foi torcido (FIGURA 33(b)). Na FIGURA 33(c) são mostradas as curvas GCD para o eletrodo sob as diferentes deformações mecânicas. É possível observar que o tempo de descarga do eletrodo normal e dobrado em 90°, em qualquer direção, são praticamente os mesmos. Na posição torcida ocorreu uma pequena diminuição no tempo de descarga, que levou a uma menor capacitância

específica (87% da capacitância da posição normal). Além disso, a capacidade de retenção do eletrodo PEDOTNTs-pH2 dobrado em 90° na direção horizontal confirma que o estresse mecânico possui pequena influência no comportamento supercapacitivo, alcançando um valor de 99% após 100 ciclos GCD alternando entre as posições dobrada e normal (FIGURA 33(d)).

4.2.4 Eletrocatalise do 2-nitrofenol empregando eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT

Os eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT foram avaliados frente à capacidade de eletrocatalizar reações de redução envolvendo os isômeros do NF. Foi verificado que a malha de aço não apresenta processos redox novos na presença de 0,6 mmol L⁻¹ de 2-NF em tampão biftalato pH 4 (FIGURA 34).

No voltamograma do eletrodo PEDOTNTs-pH2, entretanto, é possível verificar um novo processo catódico em -0,8V na adição de 2-NF, que aumenta gradualmente com subsequentes adições deste isômero, indicando um processo eletrocatalítico. Este processo é descrito na literatura descrito como a redução do grupamento nitro da estrutura do 2-NF para derivados de hidroxilamina. Entretanto, mesmo com altas concentrações de 2-NF o processo de redução foi bastante discreto, uma vez que a corrente dos voltamogramas dos nanotubos de PEDOT é muito elevada devido à grande quantidade de material presente na superfície do eletrodo. Desta forma, deve ser considerada a fabricação de materiais com uma menor quantidade de material para avaliar a performance analítica.

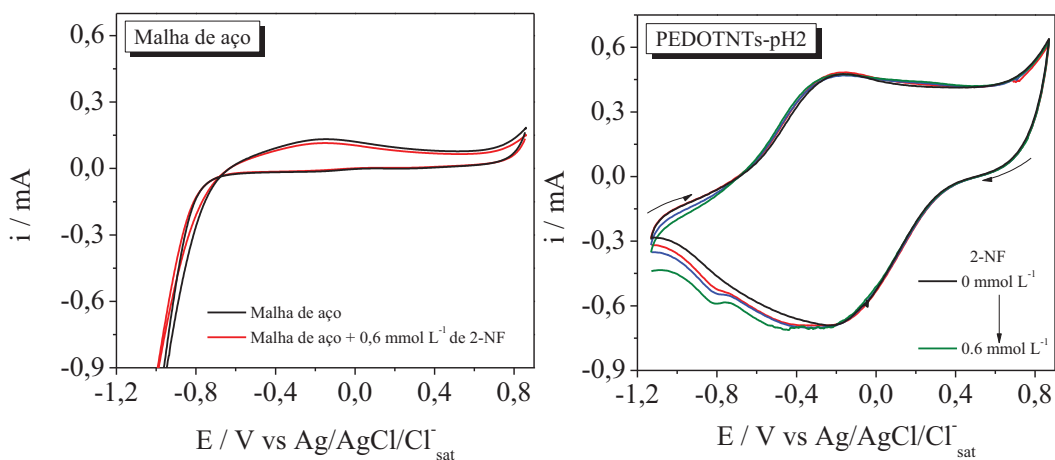


FIGURA 34. Voltametria cíclica de eletrodos de malha de aço e PEDOTNTs-pH2 na presença de diferentes concentrações de 2-nitrofenol em tampão biftalato pH 4.

Os eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT apresentam uma potencialidade na degradação do 2-NF. As propriedades físico-químicas interfaciais dos eletrodos modificados podem ser avaliadas em termos de eletrocatalise heterogênea, em que a formação de nanoestruturas pode oferecer diversas vantagens.[48; 108] Dessa forma, o método espectroeletróquímico foi escolhido para o estudo do desempenho eletrocatalítico dos eletrodos modificados. Os espectros UV-Vis foram coletados *in situ* na célula eletroquímica, com a aplicação constante de -0,9 V, potencial suficiente para reduzir o 2-NF

A concentração inicial de 2-NF em todos os experimentos espectroeletróquímicos foi de 220 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão biftalato pH 4. Na FIGURA 35(a) são mostrados os espectros UV-Vis obtidos durante a eletrocatalise do 2-NF com o eletrodo de PEDOTNTs-pH2, sendo que os espectros foram tirados a cada minuto. É possível distinguir duas bandas diferentes, a primeira em 350 nm, relacionada com o 2-NF inicialmente presente no meio e a diminuição desta banda é observada durante a eletrocatalise, devido ao consumo do reagente no processo de redução. A segunda banda em 450 nm é relacionada a formação do derivado azo formado em uma etapa de condensação durante o processo de redução [128-131]. A banda em 350 nm foi escolhida para realizar o ajuste cinético (FIGURA 35(b)), de acordo com a EQUAÇÃO 14:

$$A_t = (A_0 - A_\infty)e^{k_{obs}t} + A_\infty \quad (14)$$

onde A_t é a absorvância no tempo t , A_0 é a absorvância no tempo 0, A_∞ é absorvância no tempo infinito, k_{obs} é a constante de velocidade observada e t é o tempo. Os experimentos foram feitos com três eletrodos diferentes do mesmo material para avaliar a reprodutibilidade do método. A FIGURA 35(c) apresenta a média dos valores de k_{obs} obtidos para os diferentes tipos de eletrodos modificados, juntamente com a média dos desvios padrões.

É notável que os eletrodos modificados de PEDOT, PEDOTNTs-pH4 e PEDOTNTs-pH7 mostraram uma performance eletrocatalítica similar entre si. Entretanto, o eletrodo de PEDOTNTs-pH2 apresentou um resultado excelente em comparação ao demais eletrodos, com um k_{obs} médio de $1,07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e desvio padrão médio de $4,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

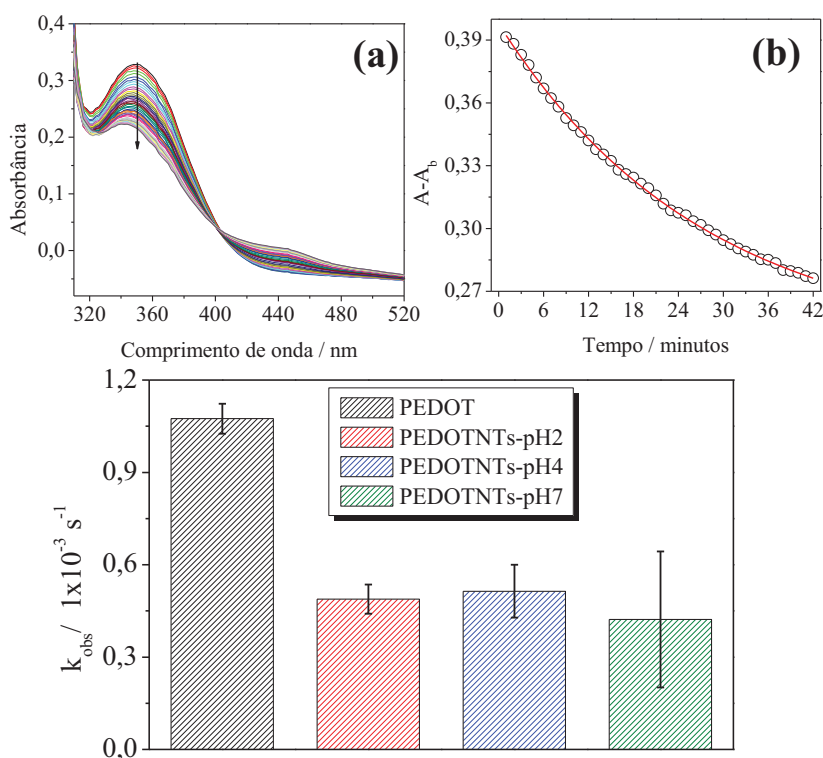


FIGURA 35. (a) Espectros UV-Vis coletados in situ e (b) análise cinética da redução electrocatalítica do 2-nitrofenol com o eletrodo PEDOTNTs-pH2. (c) Constantes de velocidade obtidas para todos eletrodos através do ajuste cinético.

A comparação direta dos valores de k_{obs} obtidos neste trabalho com outros na literatura não é simples, pois para uma reação electroquímica, o k_{obs} está diretamente relacionado com a velocidade de transferência eletrônica e não foram encontrados outros trabalhos que avaliam a electrocatálise do 2-NF por medidas cinéticas da reação electroquímica. De qualquer forma, a constante de velocidade foi comparada com trabalhos na literatura que empregam reações convencionais de catálise heterogênea. O valor de k_{obs} obtido possui a mesma ordem de magnitude de materiais recentemente publicados na literatura, como partículas de $Fe_3O_4/SiO@Ag$ (k_{obs} de $5,5 \times 10^{-3} s^{-1}$) [64], microesferas *core-shell* do composto de Au-polipirrol/cinzas volantes (k_{obs} $6,4 \times 10^{-3} s^{-1}$) [132] e oxicloretos de Fe (k_{obs} $2,5 \times 10^{-3} s^{-1}$) [133]. Apesar destes trabalhos apresentarem maiores constantes de velocidade, a electrocatálise apresenta diversas vantagens em comparação a catálise heterogênea convencional, como a versatilidade frente a reações diversas, a seletividade resultante do controle do potencial de trabalho, a possibilidade de automação e a fácil recuperação e reuso do catalisador.

O estudo das propriedades electrocatalíticas dos nanotubos de PEDOT pode ser estendido através de medidas de EIE usando o 2-nitrofenol como sonda. As medidas foram feitas em $-0,9\text{ V}$, o mesmo potencial utilizado nos experimentos espectroelectroquímicos. Na FIGURA 36(a) são mostrados os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos PEDOT e PEDOTNTs-pH2, onde foi verificada a formação de dois semicírculos em ambos diagramas. Esse comportamento foi observado anteriormente utilizando eletrodos modificados de PPI em experimentos de EIE com o potencial d.c. abaixo de $0,0\text{ V}$ [134] e também em filmes grossos de polímeros condutores [135; 136]. Cada semicírculo está relacionado com diferentes processos de transferência de carga. O semicírculo em altas a médias frequências pode ser relacionado com a capacitância do filme polimérico e a resistência de transferência eletrônica entre a malha de aço e a matriz polimérica, o que é bastante significativo uma vez que o filme é espesso e o potencial aplicado é $-0,9\text{V}$, ou seja, o polímero está no seu estado neutro. O semicírculo em baixas frequências está relacionado com processos que ocorrem na interface polímero /eletrólito.

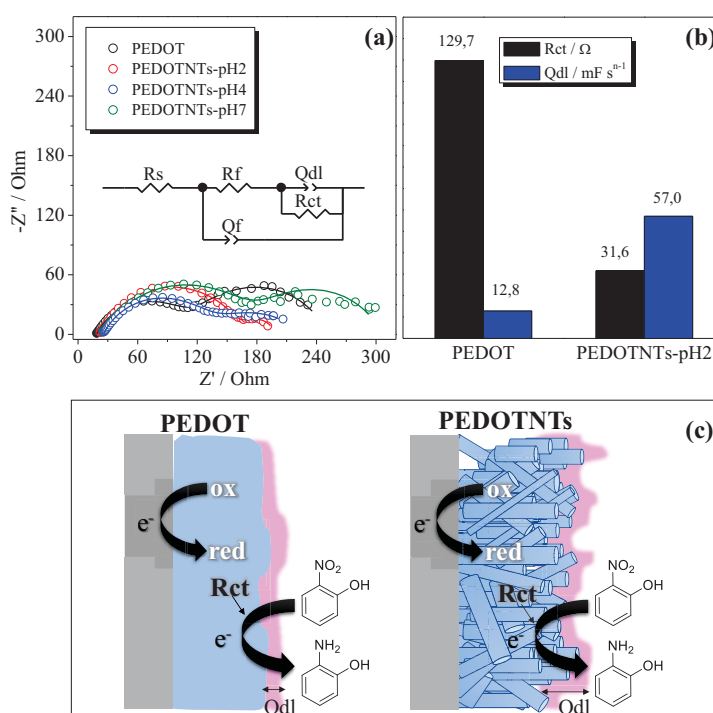


FIGURA 36. (a) Diagramas de Nyquist para os eletrodos PEDOT e PEDOTNTs-pH2. (insetado) circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIE. (b) Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados de EIE e (c) processos que ocorrem nas interfaces eletrodo/polímero na presença do 2-nitrofenol.

O circuito equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais foi descrito anteriormente [135-138] e foi modificado para excluir a contribuição do elemento de difusão de Warburg, que não foi observado no presente trabalho. O circuito equivalente está inserido na FIGURA 36(a) e é formado por uma resistência da solução (R_s), uma resistência de alta frequência do filme de PEDOT (R_f), um elemento de fase constante atribuído ao filme de PEDOT (Q_f), um segundo elemento de fase constante descrevendo a capacitância da dupla camada elétrica (Q_{dl}) e uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) [135; 137]. Os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de impedância estão mostrados na TABELA 5.

TABELA 5. Parâmetros obtidos através dos ajustes dos dados de EIE.

Eletrodo modificado	R_s / Ω	R_f / Ω	$Q_f / \mu F s^{n-1}$	R_{ct} / Ω	$Q_{dl} / mF s^{n-1}$
PEDOT	18,73	102,3	20,71	129,7	12,8
PEDOTNTs-pH2	22,48	144,4	12,30	31,60	57,0
PEDOTNTs-pH4	25,23	116,0	8,96	79,73	22,0
PEDOTNTs-pH7	25,64	161,6	7,40	119,2	12,6

Os valores de R_s foram bastante similares para todos os eletrodos modificados, uma vez que o eletrólito e as conexões elétricas foram mantidos em todas as análises. Todos os eletrodos sintetizados na presença de AM apresentaram maiores valores de R_f e menores valores de Q_f em comparação ao PEDOT puro, uma vez que algumas moléculas de AM, que são menos condutoras que o polímero, podem estar presas na cadeia polimérica escondendo alguns sítios eletroativos destes materiais. O eletrodo modificado PEDOTNTs-pH2 exibiu a menor resistência de transferência de carga em comparação aos demais eletrodos modificados, indicando que a redução do 2-NF é favorecida na superfície dos nanotubos. Este resultado é consistente com a maior constante de velocidade obtida para este eletrodo nos experimentos espectroeletroquímicos e indica que o melhor desempenho eletrocatalítico deste material está relacionado com a cinética interfacial de transferência eletrônica entre o polímero e o 2-NF e com a natureza do filme polimérico [139]. Os eletrodos PEDOTNTs-pH2 e PEDOTNTs-pH4 apresentaram maiores valores de Q_{dl} em comparação aos eletrodos PEDOT e PEDOTNTs-pH7, que está de acordo com a fração da corrente capacitiva em relação a corrente total, verificado no voltamograma da FIGURA 31.

Estes resultados evidenciam que a superfície nanotubular é capaz de acomodar mais íons na dupla camada eletroquímica, além de facilitar as reações faradaicas interfaciais. Este comportamento pode ser verificado na FIGURA 37(b) onde são comparados os valores de R_{ct} e Q_{dl} dos eletrodos de PEDOT e PEDOTNTs-pH2. A FIGURA 37(c) esquematiza os diferentes processos que ocorrem nas interfaces eletrodo/PEDOT e PEDOT/eletrólito.

4.2.5 Detecção simultânea dos isômeros do nitrofenol empregando eletrodos modificados com PEDOT:PSS

A detecção espectroeletroquímica do 2-NF utilizando nanotubos de PEDOT foi bastante satisfatória, entretanto, não foi possível estudar o desempenho analítico para a detecção deste composto, pois os nanotubos de PEDOT apresentaram correntes capacitivas e faradaicas externamente altas, impossibilitando o detecção por métodos eletroquímicos. Desta forma, filmes finos de PEDOT:PSS foram fabricados para a determinação simultânea dos isômeros do NF, sendo possível um estudo mais aprofundado do desempenho analítico deste material.

O comportamento eletroquímico dos isômeros do NF foi investigado por voltametria cíclica. Na FIGURA 37(a), estão presentes os voltamogramas de eletrodos de ITO na ausência e na presença de $96 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos isômeros de NF. Foi verificado o aparecimento de um processo de redução bastante discreto na presença dos isômeros, entretanto, este se encontra juntamente com a onda voltamétrica referente a degradação do solvente, que se desloca para menores energia.

A FIGURA 37(b-d) apresenta os voltamogramas de eletrodos modificados com PEDOT:PSS na ausência e na presença de $96 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada isômero do NF. O comportamento voltamétrico do PEDOT:PSS (linha preta) mostra uma onda voltamétrica de redução bastante intensa, seguido pelo processo de oxidação bastante discreto, característico de eletrodos modificados por PEDOT:PSS [34]. Na presença dos isômeros, há um incremento no processo catódico e o aparecimento de diversos processos redox intermediários, caracterizando um comportamento eletrocatalítico.

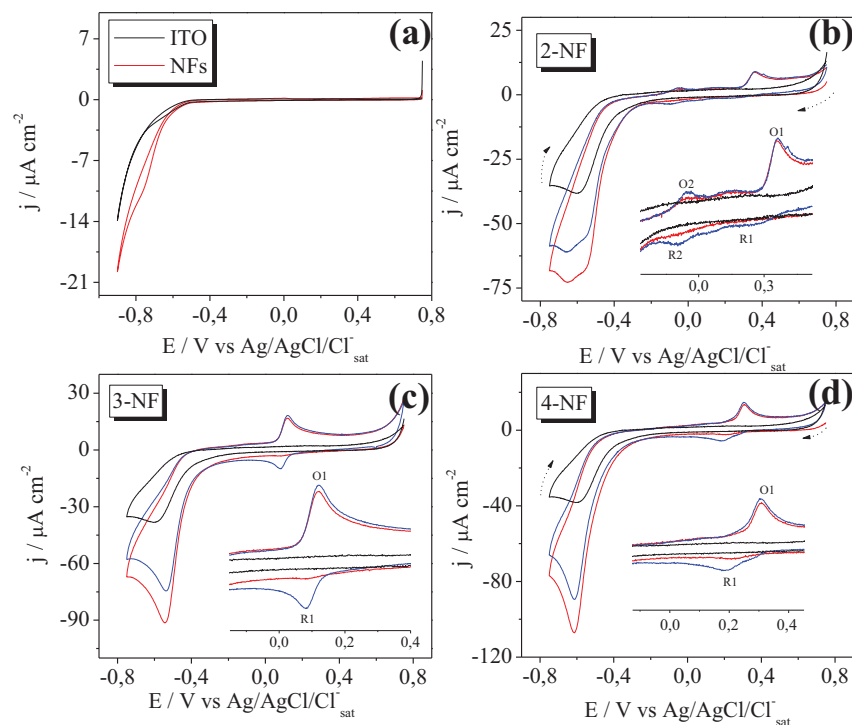


FIGURA 37. (a) VCs do eletrodo de ITO na ausência e presença dos isômeros do NF. VCs de eletrodos modificados com PEDOT:PSS na ausência de NF (curva preta) e varreduras consecutivas na presença de $96 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada isômero do NF. Inserido em detalhes a região dos processos redox dos intermediários de reação.

Os processos redox presentes entre 0,2 V e 0,4 V, representados como O1/R1 e O2/R2 são referentes a etapas de redução, oxidação e condensação dos intermediários formados após a redução dos isômeros do NF, como pode ser verificado na FIGURA 38 [140-144].

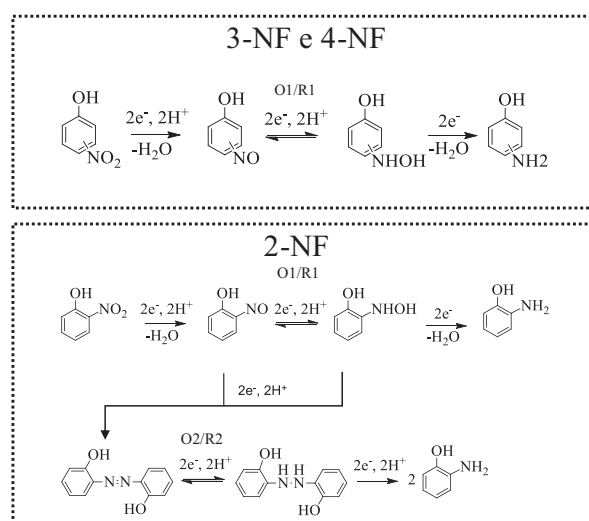


FIGURA 38. Mecanismo de redução dos isômeros do NF.

A redução direta dos isômeros do NF apresenta uma intensa corrente em aproximadamente $-0,65$ V na varredura catódica, como verificado nos voltamogramas da FIGURA 37, entretanto a detecção individual dos isômeros não é possível em uma amostra multicomponente. Ao observar a varredura no sentido anódico, é possível verificar que a oxidação dos intermediários de reação é encontrada em potenciais diferentes para cada isômero, sendo capaz de providenciar uma interessante seletividade no método. Na FIGURA 39(a) são mostrados os voltamogramas lineares de cada isômero do NF separadamente (concentração de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$), para cada medida, foi aplicado um potencial de pré-tratamento de $-0,6$ V durante 90 segundos, para que fossem gerados os intermediários de redução dos NFs. Os intermediários formados para os isômeros 3-NF, 4-NF e 2-NF apresentaram processos de oxidação em $0,15$, $0,26$ e $0,37$ V, respectivamente.

A etapa de pré-concentração é um parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que os intermediários são formados após a etapa de redução do grupo nitro em torno de $-0,6$ V, para então serem oxidados na varredura no sentido anódico. Aumentando o tempo de pré-concentração, mais espécies intermediárias são formadas, aumentando o pico de oxidação e, conseqüentemente, a sensibilidade. Isto pode ser observado na FIGURA 39(b), que apresentam os voltamogramas lineares em uma mistura dos três isômeros. Cada medida foi feita empregando um tempo de pré-concentração diferente, de 90 a 450 segundos. Além disso, os resultados mostram que os intermediários formados apresentam um tempo de vida grande o suficiente para serem detectados por este método. Apesar do aumento da corrente do processo de oxidação com o aumento do tempo de pré-concentração, o tempo de 90 segundos foi escolhido para estudos posteriores para aumentar a frequência analítica e prevenir reações secundárias ou de degradação.

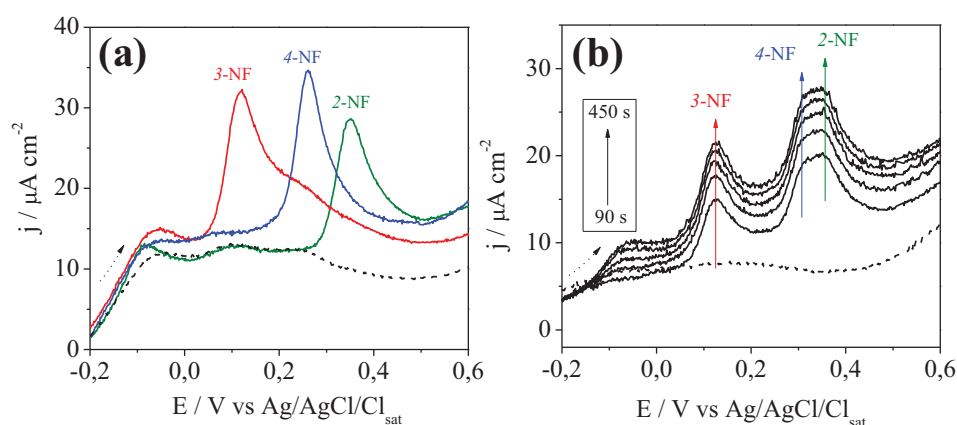


FIGURA 39. VL dos eletrodos modificados com PEDOT:PSS (a) na presença de cada isômero do NF separadamente e (b) mistura contendo os três isômeros, cada um na concentração de $150 \mu\text{mol L}^{-1}$. Em (b), os voltamogramas foram obtidos alterando o tempo de aplicação do potencial de pré-tratamento de $-0,6$ V.

Na FIGURA 40(a) são mostrados os voltamogramas lineares em uma amostra contendo a mistura dos três isômeros em diferentes concentrações. A resposta obtida para o 3-NF não apresenta contribuições dos demais intermediários, então a construção da curva analítica pode ser feita de uma maneira direta. Em contrapartida, o processo de oxidação dos intermediários do 2-NF e 4-NF são localizados em potenciais próximos, sendo necessária a deconvolução de cada processo, como mostra a FIGURA 40(b). Desta forma, foram construídas as curvas analíticas para cada isômero e os resultados estão presentes na FIGURA 40(c).

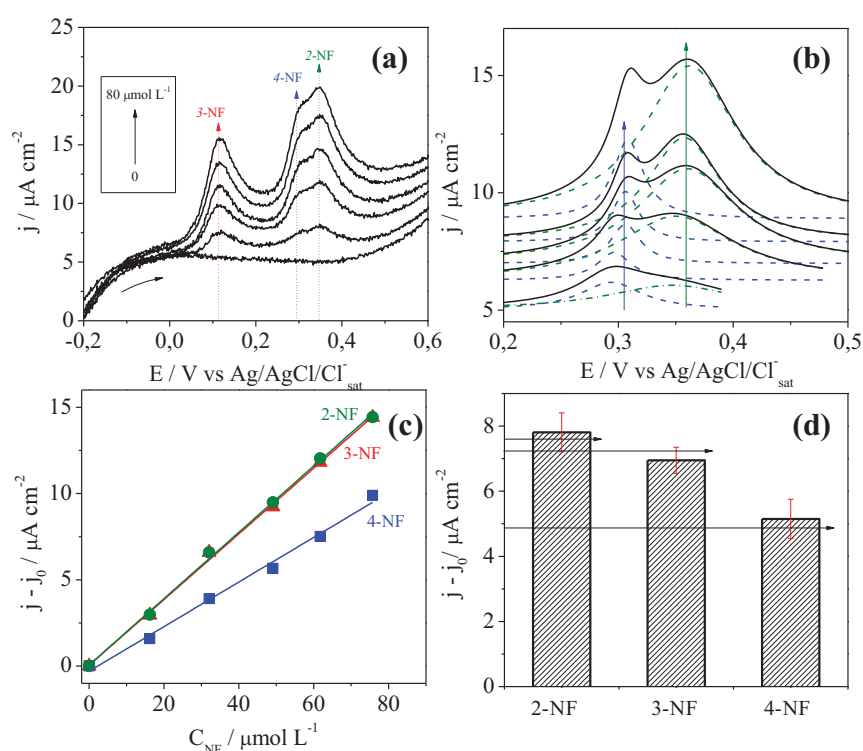


FIGURA 40. (a) VL a 10 mV s^{-1} dos eletrodos modificados com PEDOT:PSS na presença de diferentes concentrações de cada isômero do NF, após a aplicação de $-0,6 \text{ V}$ durante 90 s . (b) Deconvolução dos processos redox dos isômeros 4-NF e 2-NF e (c) curva analítica obtida para cada isômero. (d) Corrente obtida após 10 determinações consecutivas dos isômeros do NF na concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os resultados de sensibilidade e LOD obtidos neste trabalho estão presentes na TABELA 6. A comparação direta entre os valores encontrados aqui com outros trabalhos na literatura não é simples, uma vez que são dependentes de diversos parâmetros experimentais, como a quantidade de material eletrocatalítico, a cinética interfacial, a área geométrica do eletrodo, o pH e a força iônica do eletrólito e a metodologia eletroanalítica empregada. As sensibilidades encontradas neste

trabalho são comparáveis com diversos trabalhos na literatura, como pode ser verificado na TABELA 6, com a vantagem precisar de um potencial baixo para a detecção e a possibilidade da detecção simultânea utilizando a voltametria linear, que é uma metodologia bastante simples. Por outro lado, a grande área geométrica dos eletrodos providenciou altos valores de LOD em comparação a outros trabalhos na literatura.

TABELA 6. Valores de sensibilidade e LOD obtidos para a detecção simultânea dos isômeros do NF empregando eletrodos modificados com PEDOT:PSS em comparação a trabalhos publicados na literatura.

Analito	Eletrodo modificado	Método	Sensibilidade/ $A L mol^{-1}$	LOD / $\mu mol L^{-1}$	Ref.
2-NF	PEDOT:PSS	Detecção simultânea por VL ⁱ em tampão biftalato pH 4	0,1921	4,55	Este trabalho
3-NF			0,1902	4,59	
4-NF			0,1290	4,51	
2-NF	Nanofolhas de ciclodextrina-grafeno	Detecção individual - VPD ⁱⁱ em tampão fosfato pH 7	0,4316	0,3	[71]
2-NF	Microdiscos de fibra de carbono	Detecção individual por VC ⁱⁱⁱ de varredura rápida em tampão fosfato pH 7,4	$1,22 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	[145]
2-NF	Filme polifurfural / GCE	Detecção simultânea por VPD em tampão fosfato pH 7	0,569	0,3	[146]
3-NF			0,229	0,05	
4-NF			0,166	0,04	
2-NF	Nanopartículas de ouro/cloreto de 3-n-propil-4-picolínio silsesquioxano	Detecção simultânea por VPD em tampão Britton-Robinson pH 7	0,35	0,046	[147]
4-NF			0,30	0,055	
4-NF	Óxido de cobalto nanoestruturado	Detecção individual por CV em tampão fosfato pH 7	0,041	0,3	[148]
4-NF	Grafeno/polímero molecularmente impresso	Detecção individual por VPD em tampão pH 4	0,193	5×10^{-3}	[149]
4-NF	Eletrodo de pasta de carbono modificado com <i>Moraxella sp.</i>	Detecção individual por amperometria em tampão de fosfato pH 7,5	$1,93 \times 10^{-3}$	0,02	[150]

ⁱVL: Voltametria linear, ⁱⁱVPD: Voltametria de pulso diferencial, ⁱⁱⁱVC: Voltametria cíclica.

A repetibilidade dos eletrodos modificados de PEDOT:PSS foi avaliada através de dez medidas consecutivas em uma solução de biftalato pH 4 contendo $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada isômero. Os resultados são mostrados na FIGURA 40(d), em que é possível verificar que o material apresenta uma boa repetibilidade após medidas consecutivas, também mostrando uma boa concordância com a resposta esperada através da curva analítica. Os desvios padrões relativos foram calculados em 8.8%, 6.0% e 11.7% para o 2-NF, 3-NF e 4-NF, respectivamente.

Além disso, a seletividade do eletrodo PEDOT:PSS para a detecção dos isômeros do NF foi avaliada. Para isto, $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de outros compostos orgânicos, incluindo anilina, salicilaldeído e progesterona, que são potenciais contaminantes de águas residuais [4, 60] podendo ser facilmente encontrados juntamente com os nitrofenóis, foram inseridos na mistura de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$, como é possível verificar na FIGURA 41. A interferência destes compostos na detecção dos isômeros do NF foi de menos de 5%, indicando uma boa seletividade para o eletrodo sintetizado neste trabalho.

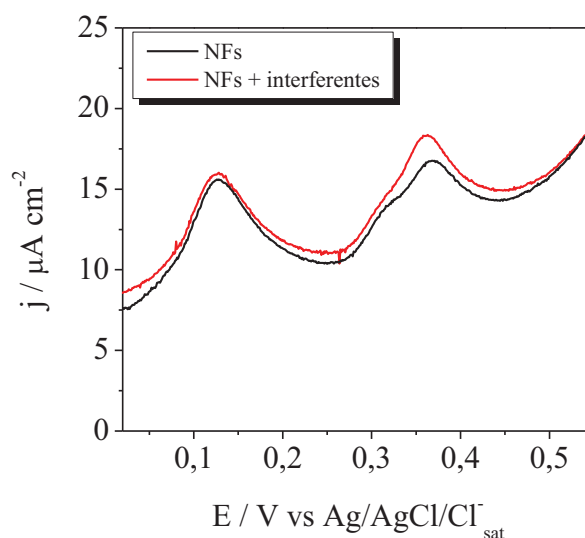


FIGURA 41. Efeitos da adição de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de anilina, salicilaldeído e progesterona na detecção simultânea dos NFs.

4.2.6 Conclusão parcial – PARTE II

Nesta etapa do trabalho, foram realizadas sínteses de nanotubos de PEDOT pelo método químico e eletroquímico. A síntese química foi feita com o auxílio da micela reversa do surfactante AOT. Os nanotubos gerados foram caracterizados por imagens de MET e MEV e espectros no

infravermelho com luz polarizada e foram depositados em eletrodos de ITO. A caracterização eletroquímica deste material evidenciou que a formação de nanoestruturas de PEDOT é capaz de melhorar o comportamento supercapacitivo do material em relação a filmes finos de PEDOT:PSS. Entretanto, a síntese química gerou produtos indesejados e necessitou de uma etapa de modificação do eletrodo, que podem ter afetado a eletroatividade do material.

Em seguida, foi realizada a eletrossíntese inédita de nanotubos de PEDOT utilizando o AM como *template*. A síntese foi estudada a partir de alterações no pH do meio reacional e na quantidade de material depositado. Foi verificado que na síntese com corte de carga em $0,5 \text{ C cm}^{-2}$, nanotubos de PEDOT foram formados na síntese em pH 2, enquanto a síntese em pH 4 gerou nanotubos juntamente com estrutura globular do PEDOT e em pH 7 apenas a estrutura globular foi formada. Na síntese com carga de 5 C cm^{-2} , foram formados nanotubos de PEDOT em pH 2 e 4, enquanto que em pH 7 agregados de AM foram depositados na superfície globular do polímero. Para uma melhor compreensão dos resultados, o mecanismo de eletropolimerização do PEDOT foi estudado com o ajuste dos cronoamperogramas de síntese a partir de modelos encontrados na literatura.

Os nanotubos de PEDOT sintetizados com AM foram aplicados no desenvolvimento de supercapacitores flexíveis. A formação de nanotubos foi capaz de aumentar a corrente capacitiva do material, providenciando maiores capacitâncias específicas para o eletrodo PEDOTNTs-pH2, chegando a um valor máximo de $303,7 \text{ F g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $0,8 \text{ A g}^{-1}$, sendo superior a diversos trabalhos encontrados na literatura. Este eletrodo exibiu excelente desempenho nos testes de VC e GCD com o eletrodo dobrado em diversos ângulos, apresentando grande potencial no desenvolvimento de dispositivos flexíveis.

Os eletrodos modificados com PEDOT também foram empregados para a reação de redução do 2-nitrofenol em termos de eletrocatalise. A reação foi avaliada por meio de experimentos UV-Vis *in situ* e EIE usando o 2-NF como sonda. Os resultados mostraram que o PEDOTNTs-pH2 obteve uma constante de velocidade superior aos demais eletrodos e uma resistência de transferência de carga inferior, o que indica que a cinética de transferência eletrônica entre o polímero e o 2-NF é favorecida na presença dos nanotubos. Entretanto, a alta corrente nos voltamogramas do PEDOTNTs-pH2, devido à grande quantidade de material e a morfologia nanotubular, dificulta a aplicação deste material na determinação do 2-NF, sendo restrito a atuar apenas na degradação deste composto.

Para superar esta limitação, eletrodos de filmes finos de PEDOT:PSS foram eletrossintetizados e avaliados na determinação simultânea dos isômeros do NF para uma possível aplicação em sensores eletroquímicos. Os isômeros foram detectados por VL utilizando o pico de oxidação das espécies intermediárias de reação para a construção da curva analítica. As sensibilidades obtidas foram de $0,1921 \text{ A L}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $0,1902 \text{ A L}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $0,1292 \text{ A L}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para o 2-NF, 3-NF e 4-NF, respectivamente, que estão de acordo com outros trabalhos reportados na literatura, mas com a vantagem da determinação simultânea dos isômeros. Além disso, foi verificada uma boa repetibilidade e seletividade para o eletrodo de PEDOT:PSS.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo da síntese eletroquímica direta de nanotubos de PPI e PEDOT em eletrodos flexíveis de malha de aço, usando AM como *hard template*. A morfologia foi controlada por mudanças no pH do meio reacional e na quantidade de material depositada. As imagens de MEV e MET associadas com os espectros Raman, infravermelho e UV-Vis mostram que quando a síntese é feita sem o ajuste de pH, agregados de AM são depositados sobre o filme globular polimérico, o que discorda de trabalhos previamente publicados. Além disso, a síntese eletroquímica de nanotubos de PEDOT utilizando AM como *template* nunca havia sido reportada na literatura.

Além disso, nanotubos de PEDOT foram produzidos por síntese química utilizando o surfactante AOT como *soft template* para a polimerização. Os nanotubos formados foram caracterizados por imagens de MEV, MET e espectroscopia no infravermelho com luz polarizada, que indicaram uma orientação preferencial dos nanotubos no substrato de ITO. Entretanto, a síntese química não é sempre viável, pois necessita de uma etapa posterior de modificação da superfície do eletrodo, que reflete diretamente na resposta eletroativa, além de possuir baixa reprodutibilidade.

Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados eletroquimicamente por VC e curvas GCD. Os resultados evidenciaram um comportamento pseudocapacitivo e, em todos os casos, os materiais contendo nanotubos de polímeros condutores apresentaram capacitâncias específicas mais elevadas quando comparados com os materiais contendo morfologia globular. No caso dos nanotubos de PPI e PEDOT fabricados na presença de AM, as capacitâncias obtidas foram maiores que diversos eletrodos similares encontrados na literatura. Além disso, resultados satisfatórios foram obtidos na avaliação das propriedades pseudocapacitivas dos materiais com o eletrodo sujeito a diferentes deformações mecânicas.

Os eletrodos modificados com PEDOT na presença de AM também foram empregados para a reação de redução do 2-NF em termos de eletrocatalise heterogênea avaliadas por meio de experimentos UV-Vis *in situ* e EIE usando o 2-NF como sonda. Os resultados mostraram que o PEDOTNTs-pH2 obteve uma constante de velocidade superior aos demais eletrodos e uma resistência de transferência de carga inferior, o que indica que a cinética de transferência eletrônica entre o polímero e o 2-NF é favorecida na presença dos nanotubos. Entretanto, a alta densidade de corrente nos voltamogramas do PEDOTNTs-pH2 impossibilita a utilização deste material para

determinação eletroquímica do 2-NF. Desta forma, eletrodos de filmes finos de PEDOT:PSS foram fabricados e empregados na determinação simultânea dos isômeros do NF. Os resultados mostraram que o material é capaz de eletrocatalisar a reação de redução dos isômeros e a sensibilidade do método foi similar a diversos materiais encontrados na literatura, com as vantagens de ser uma metodologia muito simples, a possibilidade da determinação simultânea dos isômeros, boa repetibilidade e a baixa interferência de outras espécies orgânicas.

REFERÊNCIAS

- [1] IM, S. G. et al. Conformal Coverage of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films with Tunable Nanoporosity via Oxidative Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*, v. 2, n. 9, p. 1959-1967, 2008.
- [2] GROENENDAAL, L. B. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future *Adv. Mater.*, v. 12, n. 7, p. 481-494, 2000.
- [3] SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes. *J. Power Sources*, v. 196, n. 1, p. 1-12, 2011.
- [4] MENG, Q. et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, v. 36, p. 268-285, 2017.
- [5] XIE, Y.; DU, H.; XIA, C. Porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoarray used for flexible supercapacitor. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 204, p. 163-172, 2015.
- [6] ALHASHMI ALAMER, F. A simple method for fabricating highly electrically conductive cotton fabric without metals or nanoparticles, using PEDOT:PSS. *J. Alloys Compd.*, v. 702, p. 266-273, 2017.
- [7] ZHANG, H. et al. High performance, flexible, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) supercapacitors achieved by doping redox mediators in organogel electrolytes. *J. Power Sources*, v. 332, p. 413-419, 2016.
- [8] GHOSH, S.; MAIYALAGAN, T.; BASU, R. N. Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform. *Nanoscale*, v. 8, n. 13, p. 6921-47, 2016.
- [9] CHO, S. I.; LEE, S. B. Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application. *Acc. Chem. Res.*, v. 41, n. 6, p. 699-707, 2007.
- [10] LIU, R.; CHO, S. I.; LEE, S. B. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotubes as Electrode Materials for a High-Powered Supercapacitor. *Nanotechnology*, v. 19, n. 21, p. 215710, 2008.
- [11] YANG, X. et al. Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-Degraded Template. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 26, n. 21, p. 1736-1740, 2005.

- [12] DAI, T.; LU, Y. Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 28, n. 5, p. 629-633, 2007.
- [13] SAPURINA, I. et al. Polypyrrole nanotubes: The tuning of morphology and conductivity. *Polymer*, v. 113, p. 247-258, 2017.
- [14] KOPECKÁ, J. et al. Polypyrrole nanotubes: mechanism of formation. *RSC Adv.*, v. 4, n. 4, p. 1551-1558, 2014.
- [15] LI, Y. et al. Polypyrrole prepared in the presence of methyl orange and ethyl orange: nanotubes versus globules in conductivity enhancement. *J. Mater. Chem. C*, v. 5, n. 17, p. 4236-4245, 2017.
- [16] YANG, X. et al. Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process. *Polymer*, v. 48, n. 14, p. 4021-4027, 2007.
- [17] ZHANG, X. et al. Chemical Synthesis of PEDOT Nanotubes. *Macromolecules* v. 39, p. 470-472, 2006.
- [18] SEN, P. et al. Conducting Polymer Based Manganese Dioxide Nanocomposite as Supercapacitor. *Electrochim. Acta*, v. 108, p. 265-273, 2013.
- [19] BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomater*, v. 10, n. 6, p. 2341-53, 2014.
- [20] MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, v. 27, n. 1, p. 2-18, 2006.
- [21] GORGATTI, A. J. *Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores em Vidros Porosos*. 1997. (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [22] MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7.2, p. 62-77, 2012.
- [23] PAISAL, R. et al. Electrosynthesis and properties of the polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate polymer. Influence of structural micellar changes of sodium dodecylbenzene sulfonate at high concentrations. *Electrochim. Acta*, v. 56, n. 18, p. 6345-6351, 2011.

- [24] SAKMECHE, N. et al. Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium. *Langmuir*, v. 15, p. 2566-2574, 1999
- [25] GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. SPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF POLYPYRROLE FILMS. *J. Electroanal. Chem.*, v. 149, p. 101-113, 1983.
- [26] SMIE, A. et al. β , β -Disubstituted oligothiophenes, a new oligomeric approach towards the synthesis of conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.*, v. 452, p. 87 - 95, 1998.
- [27] RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOEL, V.; CHEVROT, C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. *J. Electroanal. Chem*, v. 472, p. 103-111, 1999.
- [28] JANG, J.; YOON, H. Facile fabrication of polypyrrole nanotubes using reverse microemulsion polymerization. *Chem. Commun.*, n. 6, p. 720-721, 2003.
- [29] HAN, M. G.; FOULGER, S. H. Facile Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanofibers From an Aqueous Surfactant Solution. *Small*, v. 2, n. 10, p. 1164-9, 2006.
- [30] LIN, M. et al. Functionalized polypyrrole nanotube arrays as electrochemical biosensor for the determination of copper ions. *Anal. Chim. Acta*, v. 746, p. 63-9, 2012.
- [31] DEBIEMME-CHOUVY, C. Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array. *Electrochem. Commun.*, v. 11, n. 2, p. 298-301, 2009.
- [32] OUEINY, C.; BERLIOZA, S.; PERRIN, F. X. Assembly of polyaniline nanotubes by interfacial polymerization for corrosion protection. *Phys. Chem. Chem Phys.*, v. 18, p. 3504 - 3509, 2016.
- [33] CETINER, S. et al. Electrospun Nanofibers of Polypyrrole-Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate). *Textile Res. J.*, v. 80, n. 17, p. 1784-1792, 2010.
- [34] D'ARCY, J. M. et al. Vapor-Phase Polymerization of Nanofibrillar Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for Supercapacitors. *ACS Nano*, v. 8, n. 9, p. 1500-1510, 2014.
- [35] BACK, J.-W. et al. Fabrication of Conducting PEDOT Nanotubes Using Vapor Deposition Polymerization. *Macromol. Res.*, v. 19, n. 1, p. 33-37, 2011.

- [36] LI, Y. et al. Improvement of the Electrochemical Properties via Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Oriented Micro/Nanorods. *J. Power Sources*, v. 195, n. 9, p. 3025-3030, 2010.
- [37] NAIR, S.; HSIAO, E.; KIM, S. H. Melt-Welding and Improved Electrical Conductivity of Nonwoven Porous Nanofiber Mats of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Grown on Electrospun Polystyrene Fiber Template. *Chem. Mater.*, v. 21, p. 115-121, 2009.
- [38] PATRA, S.; BARAI, K.; MUNICHANDRAIAH, N. Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synth. Met.*, v. 158, n. 10, p. 430-435, 2008.
- [39] PARK, E. et al. One-pot synthesis of silver nanoparticles decorated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes for chemical sensor application. *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 4, p. 1521-1526, 2012.
- [40] DUBAL, D. P. et al. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 7, p. 1777-90, 2015.
- [41] DUBAL, D. P. et al. Supercapacitors Based on Flexible Substrates: An Overview. *Energy Technol.*, v. 2, p. 325-341, 2014.
- [42] DUBAL, D. P. et al. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. *Chem. Soc. Rev.*, 2018.
- [43] KIM, B. K. et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. p. 1-25, 2015.
- [44] ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Adv. Energy Mater.*, v. 5, n. 6, p. 1401401, 2015.
- [45] KIM, Y. S. et al. Cyclic voltammetry modeling of proton transport effects on redox charge storage in conductive materials: application to a TiO₂ mesoporous film. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, n. 27, p. 17944-17951, 2017.
- [46] OSTERHOLM, A. M. et al. Solution Processed PEDOT Analogues in Electrochemical Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 8, n. 21, p. 13492-8, 2016.
- [47] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications.* John Wiley & Sons, 2001.

- [48] MENZEL, N. et al. Electrocatalysis using porous nanostructured materials. *ChemPhysChem*, v. 13, n. 6, p. 1385-94, 2012.
- [49] BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. E. *Modern Electrochemistry*. New York: Springer US, 2000. 763.
- [50] LU, G.-Q.; WIECKOWSKI, A. Heterogeneous electrocatalysis: a core field of interfacial science. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, v. 5, p. 95-100, 2000.
- [51] MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, R. A. Chemically Modified Electrodes: Molecular Design for Electroanalysis. *Anal. Chem.*, v. 59, n. 5, p. 379-390, 1987.
- [52] MALINAUSKAS, A. Electrocatalysis at conducting polymers. *Synth. Met.*, v. 107, p. 75 - 83, 1999.
- [53] YOON, H. Current Trends in Sensors Based on Conducting Polymer Nanomaterials. *Nanomaterials (Basel)*, v. 3, n. 3, p. 524-549, 2013.
- [54] XU, G. et al. Sensitive, selective, disposable electrochemical dopamine sensor based on PEDOT-modified laser scribed graphene. *Biosens Bioelectron*, v. 107, p. 184-191, 2018.
- [55] GONÇALVES, A. R.; GHICA, M. E.; BRETT, C. M. A. Preparation and characterisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(neutral red) modified carbon film electrodes, and application as sensors for hydrogen peroxide. *Electrochim. Acta*, v. 56, n. 10, p. 3685-3692, 2011.
- [56] FEITO, R. F. et al. Applicability of a PEDOT coated electrode for amperometric quantification of short chain carboxylic acids. *Sens. Actuators B*, v. 255, p. 712-719, 2018.
- [57] MOTSHAKERI, M. et al. Rapid electroanalysis of uric acid and ascorbic acid using a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified sensor with application to milk. *Electrochim. Acta*, v. 265, p. 184-193, 2018.
- [58] KUMAR, S. S. et al. Stabilized Gold Nanoparticles by Reduction Using 3,4-Ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate in Aqueous Solutions: Nanocomposite Formation, Stability, and Application in Catalysis. *Langmuir*, v. 23, p. 3401-3408, 2007.
- [59] ZHANG, D.-P. et al. Voltammetric Behavior of o-Nitrophenol and Damage to DNA. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 9, n. 3, p. 316-326, 2008.

- [60] NI, Y.; WANG, L.; KOKOT, S. Simultaneous determination of nitrobenzene and nitro-substituted phenols by differential pulse voltametry and chemometrics. *Anal. Chim. Acta*, v. 431, p. 101-113, 2001.
- [61] SHEN, J. et al. Role of molecular structure on bioelectrochemical reduction of mononitrophenols from wastewater. *Water. Res.*, v. 47, n. 15, p. 5511-9, 2013.
- [62] VILLAR-NAVARRO, M. et al. Application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the simultaneous HPLC determination of phenol substituting compounds (alkyl-, chloro- and nitrophenols). *Talanta*, v. 99, p. 55-61, 2012.
- [63] TARPANI, L. et al. Spectrophotometric analysis of nickel colloid performances as catalysts for hydrogenation of nitro-phenol: Influence of the stabilizing agents. *Catal. Commun.*, v. 74, p. 28-32, 2016.
- [64] SHIN, K. S. et al. Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of nitrophenols. *Appl. Catal., A*, v. 413-414, p. 170-175, 2012.
- [65] ZHOU, Y. et al. A novel composite of graphene quantum dots and molecularly imprinted polymer for fluorescent detection of paranitrophenol. *Biosens. Bioelectron.*, v. 52, p. 317-23, 2014.
- [66] FISCHER, J.; BAREK, J.; WANG, J. Separation and Detection of Nitrophenols at Capillary Electrophoresis Microchips with Amperometric Detection. *Electroanalysis*, v. 18, n. 2, p. 195-199, 2006.
- [67] ZHANG, W. et al. Graphene–Au composite sensor for electrochemical detection of paranitrophenol. *Res. Chem. Intermediat.*, v. 38, n. 9, p. 2443-2455, 2012.
- [68] KARIM, F.; FAKHRUDDIN, A. Recent advances in the development of biosensor for phenol: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio.*, v. 11, n. 3, p. 261-274, 2012.
- [69] WANG, J. et al. Remote biosensor for in-situ monitoring of organophosphate nerve agents. *Electroanalysis*, v. 11, n. 12, p. 866-869, 1999.
- [70] ZHANG, T. et al. Simultaneous voltammetric determination of nitrophenol isomers at ordered mesoporous carbon modified electrode. *Electrochim. Acta*, v. 106, p. 127-134, 2013.

- [71] LIU, J. et al. Electrochemical Sensor for o-Nitrophenol Based on β -Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets. *J. Nanomater.*, v. 2013, p. 1-6, 2013.
- [72] SHI, Q.; CHEN, M.; DIAO, G. Electrocatalytical reduction of m-nitrophenol on reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta*, v. 114, p. 693-699, 2013.
- [73] XU, X. et al. β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochim. Acta*, v. 58, p. 142-149, 2011.
- [74] YAO, C. et al. Sensitive simultaneous determination of nitrophenol isomers at poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film modified graphite electrode. *Electrochim. Acta*, v. 156, p. 163-170, 2015.
- [75] BUWALDA, R. T.; JONKER, J. M.; ENGBERTS, J. B. F. N. Aggregation of Azo Dyes with Cationic Amphiphiles at Low Concentrations in Aqueous Solution. *Langmuir*, v. 15, p. 1083-1089, 1999.
- [76] JOULAZADEH, M.; NAVARCHIAN, A. H. Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: A proposed mechanism for predicting the final morphology. *Synth. Met.*, v. 199, p. 37-44, 2015.
- [77] KOPECKÝ, D. et al. Optimization routes for high electrical conductivity of polypyrrole nanotubes prepared in presence of methyl orange. *Synth. Met.*, v. 230, p. 89-96, 2017.
- [78] ČIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. et al. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Nanotubular Polypyrrole and Polypyrrole-Derived Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 27, p. 14770-14784, 2014.
- [79] ZHANG, J. et al. Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors. *J. Alloy. Comp.*, v. 721, p. 731-740, 2017.
- [80] ŠKODOVÁ, J. et al. Polypyrrole–silver composites prepared by the reduction of silver ions with polypyrrole nanotubes. *Polym. Chem.*, v. 4, n. 12, p. 3610, 2013.
- [81] ARJOMANDI, J. et al. In Situ Raman and UV-Vis Spectroscopic Studies of Polypyrrole and Poly(Pyrrole-2,6-Dimethyl-Beta-Cyclodextrin). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 78, n. 1, p. 1-6, 2011.

- [82] TAWARAH, K. M.; ABU-SHAMLEH, H. M. A Spectrophotometric Study of the Tautomeric and Acid-Base Equilibria of Methyl Orange and Methyl Yellow in Aqueous Acidic Solutions. *Dyes Pigm.*, v. 16, p. 241-251, 1991.
- [83] ZHANG, A.; FANG, Y. Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect. *Chem. Phys.*, v. 331, n. 1, p. 55-60, 2006.
- [84] SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTO, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochim. Acta*, v. 52, n. 20, p. 6141-6145, 2007.
- [85] FURUKAWA, Y. et al. Raman Spectra of Polypyrrole and Its 2,5-¹³C-Substituted and C-Deuterated Analogues in Doped and Undoped States. *Synth. Met.*, v. 24, p. 329-341, 1988.
- [86] MARTIN, C. R. Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures. *Acc. Chem. Res.*, v. 28, n. 61-68, 1995.
- [87] BACHACKASHVILLI, A. et al. Surface Raman Scattering of Azo Dyes. *J. Phys. Chem.*, v. 88, n. 25, p. 6185-6190, 1984.
- [88] MAHTO, T. K. et al. Kinetic and Thermodynamic Study of Polyaniline Functionalized Magnetic Mesoporous Silica for Magnetic Field Guided Dye Adsorption. *RSC Adv.*, v. 5, n. 59, p. 47909-47919, 2015.
- [89] HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L. Degradation Process Analysis of the Azo Dyes by Catalytic Wet Air Oxidation with Catalyst Cu₀/Gamma-Al₂O₃. *Chemosphere*, v. 90, n. 2, p. 143-9, 2013.
- [90] LI, P. et al. Enhanced Decolorization of Methyl Orange Using Zero-Valent Copper Nanoparticles Under Assistance of Hydrodynamic Cavitation. *Ultrason. Sonochem.*, v. 22, p. 132-8, 2015.
- [91] XU, J. et al. Fabric Electrodes Coated with Polypyrrole Nanorods for Flexible Supercapacitor Application Prepared via a Reactive Self-Degraded Template. *Org. Electron.*, v. 26, p. 292-299, 2015.
- [92] WEI, C. et al. An all-solid-state yarn supercapacitor using cotton yarn electrodes coated with polypyrrole nanotubes. *Carbohydr. Polym.*, v. 169, p. 50-57, 2017.

- [93] FERLONI, P.; MASTRAGOSTINO, M.; MENEGHELO, L. Impedance Analysis of Electronically Conducting Polymers. *Electrochim. Acta*, v. 41, n. 1, p. 27-33, 1996.
- [94] MARCHESI, L. F. et al. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. *Electrochim. Acta*, v. 174, p. 864-870, 2015.
- [95] WOLFART, F. et al. Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. *Electrochim. Acta*, v. 243, p. 260-269, 2017.
- [96] DUBAL, D. P. et al. Synthetic approach from polypyrrole nanotubes to nitrogen doped pyrolyzed carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources*, v. 308, p. 158-165, 2016.
- [97] XU, R. et al. Highly conductive, twistable and bendable polypyrrole-carbon nanotube fiber for efficient supercapacitor electrodes. *RSC Adv.*, v. 5, n. 28, p. 22015-22021, 2015.
- [98] ABDUL BASHID, H. A. et al. Electrodeposition of Polypyrrole and Reduced Graphene Oxide onto Carbon Bundle Fibre as Electrode for Supercapacitor. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 12, n. 1, p. 246, 2017.
- [99] LIU, Q. et al. Facile Synthesis of Three-Dimensional (3D) Interconnecting Polypyrrole (Ppy) Nanowires/Nanofibrous Textile Composite Electrode for High Performance Supercapacitors. *Composites, Part A*, v. 101, p. 30-40, 2017.
- [100] LEI, W. et al. One-step triple-phase interfacial synthesis of polyaniline-coated polypyrrole composite and its application as electrode materials for supercapacitors. *J. Power Sources*, v. 266, p. 347-352, 2014.
- [101] ZHAO, J. et al. Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, v. 26, n. 3, p. 237-242, 2016.
- [102] FENG, X. et al. The synthesis of shape-controlled polypyrrole/graphene and the study of its capacitance properties. *Polym. Bull.*, v. 70, n. 8, p. 2291-2304, 2013.
- [103] FAN, X. et al. High-performance flexible electrode based on electrodeposition of polypyrrole/MnO₂ on carbon cloth for supercapacitors. *J. Power Sources*, v. 326, p. 357-364, 2016.

- [104] BAI, X.; HU, X.; ZHOU, S. Flexible supercapacitors based on 3D conductive network electrodes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/non-woven fabric composites. *RSC Adv.*, v. 5, n. 55, p. 43941-43948, 2015.
- [105] TAO, J. et al. Solid-State High Performance Flexible Supercapacitors Based on Polypyrrole-MnO₂-Carbon Fiber Hybrid Structure. *Scie. Rep.*, v. 3, p. 2286, 2013.
- [106] CHEN, Y. et al. Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole. *J. Power Sources*, v. 287, p. 68-74, 2015.
- [107] HUANG, Y. et al. Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability. *Nano Energy*, v. 11, p. 518-525, 2015.
- [108] MAO, H. et al. Preparation of unique PEDOT nanorods with a couple of cusped tips by reverse interfacial polymerization and their electrocatalytic application to detect nitrite. *J. Mater. Chem.*, v. 20, n. 45, p. 10277, 2010.
- [109] LI, Q. et al. Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/n-Heptane and Water/NaDEHP/n-Heptane Systems. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 3168-3174, 1998.
- [110] MORAN, P. D. et al. Vibrational Spectra of Metal Salts of Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT). *J. Mater. Chem.*, v. 5, n. 2, p. 295-302, 1995.
- [111] NAIDEK, K. P. et al. Polarized vibrational spectra of Prussian Blue films: Spectroscopic evidence of columnar growth. *Vib. Spectrosc.*, v. 64, p. 58-61, 2013.
- [112] BERNÁ, A. et al. Spectroelectrochemical study of the adsorption of acetate anions at gold single crystal and thin-film electrodes. *Electrochim. Acta*, v. 53, n. 5, p. 2309-2321, 2008.
- [113] DEAK, J. C. et al. Vibrational energy transfer across a reverse micelle surfactant layer. *Science*, v. 306, n. 5695, p. 473-6, 2004.
- [114] TSAKOVA, V.; ILIEVA, G.; FILJOVA, D. Role of the anionic dopant of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the electroanalytical performance: electrooxidation of acetaminophen. *Electrochim. Acta*, v. 179, p. 343-349, 2015.
- [115] WOLFART, F. et al. Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. *J. Solid State Electrochem.*, v. 21, n. 9, p. 2489-2515, 2017.

- [116] LIU, R. et al. Synthesis and characterization of RuO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite nanotubes for supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 4309-4316, 2010.
- [117] YANG, Q.; PANG, S.-K.; YUNG, K.-C. Study of PEDOT-PSS in carbon nanotube/conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, v. 728, p. 140-147, 2014.
- [118] SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Materials science. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, v. 343, n. 6176, p. 1210-1, 2014.
- [119] WANG, J. et al. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 14925-14931, 2007.
- [120] WANG, F. et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, n. 22, p. 6816-6854, 2017.
- [121] LICONA-SÁNCHEZ, T. D. J. et al. Nucleation and Growth Kinetics of Electrodeposited Sulfate-Doped Polypyrrole: Determination of the Diffusion Coefficient of SO₄²⁻ in the Polymeric Membrane. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 9737-9743, 2010.
- [122] LICONA-SÁNCHEZ, T. D. J. et al. Influence of the Cation Nature of the Sulphate Salt on the Electrochemical Synthesis of Sulfate-Doped Polypyrrole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 6, p. 1537-1549, 2011.
- [123] PALOMAR-PARDAVÉ, M. et al. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochim. Acta*, v. 50, n. 24, p. 4736-4745, 2005.
- [124] ZHOU, H. et al. Effective Network Formation of PEDOT by in-situ Polymerization Using Novel Organic Template and Nanocomposite Supercapacitor. *Electrochim. Acta*, v. 247, p. 871-879, 2017.
- [125] WANG, Z. et al. Solution-processed Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposite Paper Electrodes for High-Capacitance Flexible Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, v. 4, p. 1714-1722, 2016.
- [126] TONG, L. et al. Vapor-phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) on commercial carbon coated aluminum foil as enhanced electrodes for supercapacitors. *J. Power Sources*, v. 297, p. 195-201, 2015.

- [127] CHA, I. et al. Facile electrochemical synthesis of polydopamine-incorporated graphene oxide/PEDOT hybrid thin films for pseudocapacitive behaviors. *Synth. Met.*, v. 195, p. 162-166, 2014.
- [128] WANG, J.; HA, C.-S. 2, 2'-Dihydroxyazobenzene-based fluorescent system for the colorimetric 'turn-on' sensing of cyanide. *Tetrahedron*, v. 66, n. 10, p. 1846-1851, 2010.
- [129] DIEHL, H.; ELLINGBOE, J. Azo Dyes Indicators for Calcium and Magnesium. *Anal. Chem.*, v. 32, n. 9, p. 1120-1123, 1960.
- [130] KANEKO, E.; HOEHINO, H.; YOTSUYANAGI, T. Determination of Aluminum in the Human Serum of a Dialysis Patient by Ion-Pair Reversed-Phase Partition High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, v. 63, p. 2219-2222, 1991.
- [131] PATEL, S.; MISHRA, B. K. Cetyltrimethylammonium dichromate: a mild oxidant for coupling amines and thiols. *Tetrahedron Lett.*, v. 45, n. 7, p. 1371-1372, 2004.
- [132] SUN, X. et al. One-pot fabrication of core-shell fly ash@polypyrrole/Au composite microspheres and their performance for the reduction of nitrophenol. *Synth. Met.*, v. 220, p. 635-642, 2016.
- [133] ELSHAFEI, G. M. S. et al. Metal oxychlorides as robust heterogeneous Fenton catalysts for the sonophotocatalytic degradation of 2-nitrophenol. *Appl. Catal., B*, v. 224, p. 681-691, 2018.
- [134] WALLER, A. M.; COMPTON, R. G. Simultaneous alternating current impedance/electron spin resonance study of electrochemical doping in polypyrrole. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, v. 85, n. 4, p. 977, 1989.
- [135] BARREIRA, S. V. P. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polyelectrolyte Multilayer Modified Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 17973-17982, 2004.
- [136] SILVA, T. H. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polyelectrolyte Multilayer Modified Gold Electrodes: Influence of Supporting Electrolyte and Temperature. *Langmuir*, v. 21, p. 7461-7467, 2005.
- [137] VYAS, R. N.; WANG, B. Electrochemical analysis of conducting polymer thin films. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 11, n. 4, p. 1956-72, 2010.

- [138] FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C.; MCNEIL, C. J.; RAWSON, K. Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, v. 24, n. 1, p. 37-48, 2005.
- [139] RODRIGUEZ-CALERO, G. G. et al. Electrocatalysis of 2,5-dimercapto-1,3,5-thiadiazole by 3,4-ethylenedioxy-substituted conducting polymers. *Langmuir*, v. 27, n. 22, p. 13904-9, 2011.
- [140] HERAS, A. M. et al. Electrochemical Reduction of m-Nitrophenol in Buffered Aqueous Solutions. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, v. 93, p. 338-345, 1984.
- [141] CHEAH, E. P. T.; HACOBIAN, S.; HARLE, A. J. D.C. and sine-wave polarographic studies of the nitrophenols. I. General properties. *Aust. J. Chem.*, v. 19, p. 1117-1128, 1966.
- [142] ASTLE, M. J.; MCCONNELL, W. V. Polarographic Investigations of Hydrogen Bonding. I. ortho- and para-Nitrophenols. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 65, p. 450-453, 1943.
- [143] THOMAS, F. G.; BOTO, K. G. The Electrochemistry of Azoxy, Azo and Hydrazo Compounds. In: PATAI, S. (Ed.). *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. London, v.1, 1975. cap. 12, p.443.
- [144] HEYROVSKI, M.; VAVRICKA, S. Das Auftreten Von Parallelen Elektrodenreaktionen in Der Polarographischen Reduktion Von Nitrobenzol in Sauren Medien. *J. Electroanal. Chem.*, v. 28, p. 409-420, 1970.
- [145] BOATENG, A.; BRAJTER-TOTH, A. Nanomolar detection of p-nitrophenol via in situ generation of p-aminophenol at nanostructured microelectrodes. *Analyst*, v. 137, n. 4531-4538, 2012.
- [146] WEI, T. et al. Simultaneous electrochemical determination of nitrophenol isomers with the polyfurfural film modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.*, v. 743, p. 105-111, 2015.
- [147] SILVA, P. S. et al. Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. *J. Hazard. Mater.*, v. 273, p. 70-7, 2014.
- [148] NOORBAKHSI, A. et al. Electrodeposition of Cobalt Oxide Nanostructure on the Glassy Carbon Electrode for Electrocatalytic Determination of para-Nitrophenol. *Electroanalysis*, v. 26, n. 12, p. 2716-2726, 2014.

- [149] LUO, J. et al. A facile approach for synthesizing molecularly imprinted graphene for ultrasensitive and selective electrochemical detecting 4-nitrophenol. *Anal. Chim. Acta*, v. 864, p. 74-84, 2015.
- [150] MULCHANDANI, P. et al. Amperometric microbial biosensor for p-nitrophenol using *Moraxella* sp.-modified carbon paste electrode. *Biosens. Bioelectron.*, v. 21, n. 3, p. 523-7, 2005.

APÊNDICE I – FIGURAS SUPLEMENTARES

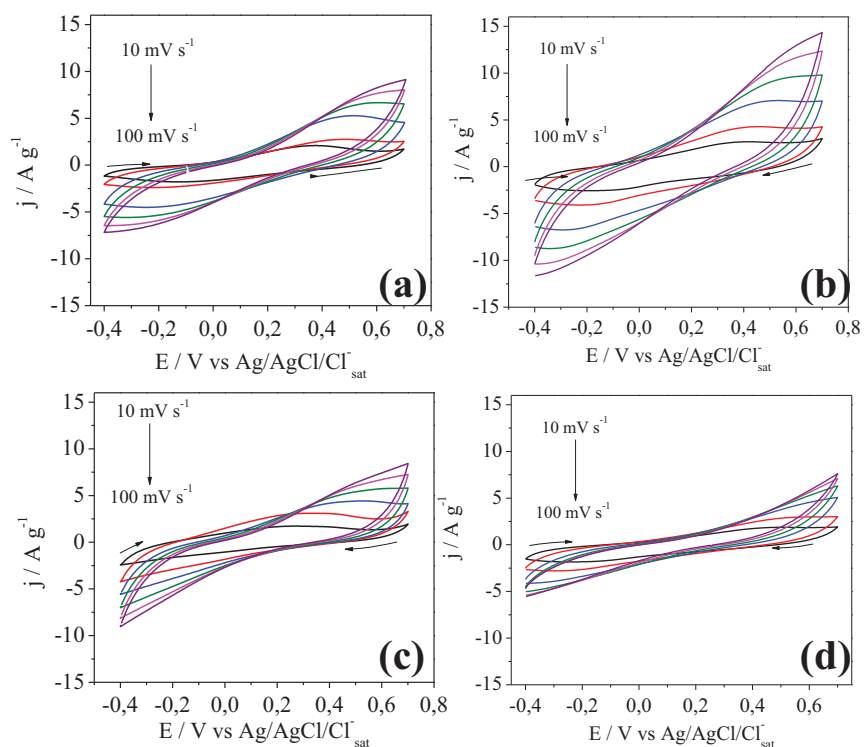


FIGURA A-1. VCs para os eletrodos (a) PPI, (b) PPINTs-pH2, (c) PPINTs-pH4, (d) PPINTs-pH7 em diferentes velocidades de varredura.

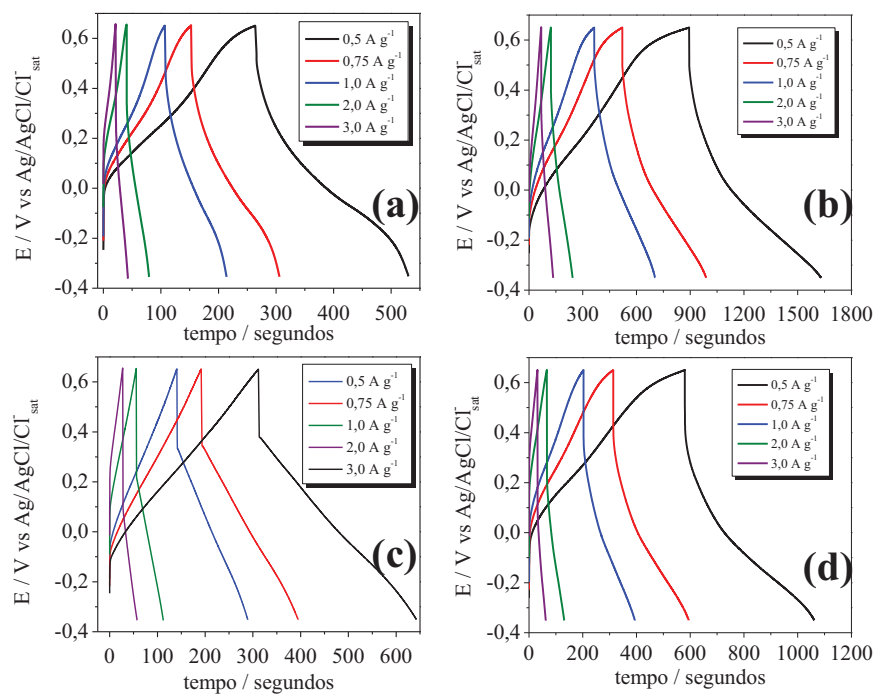


FIGURA A-2. Curvas GCD para os eletrodos (a) PPI, (b) PPINTs-pH2, (c) PPINTs-pH4, (d) PPINTs-pH7 em diferentes densidades de corrente.

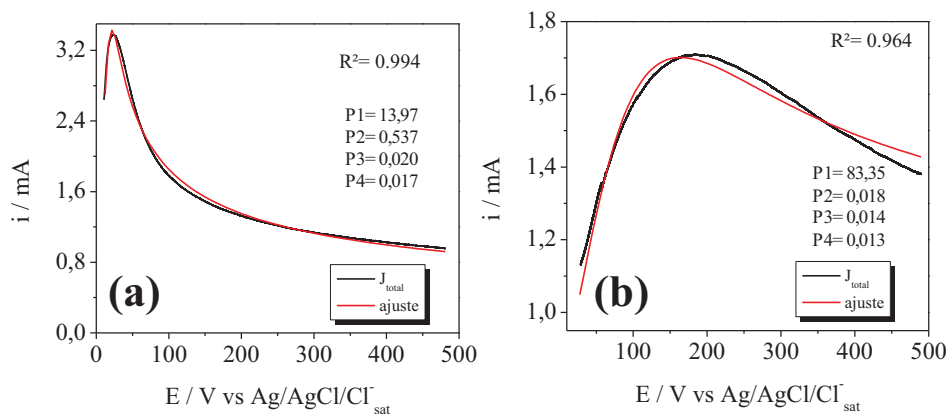


FIGURA A-2. Ajustes dos transientes de corrente vs. tempo de acordo com a EQUAÇÃO 13 para os eletrodos (a) PEDOTNTs-pH2 e (b) PEDOTNTs-pH4. Inserido: valores de $P1$, $P2$, $P3$ e $P4$ obtidos através dos ajustes.

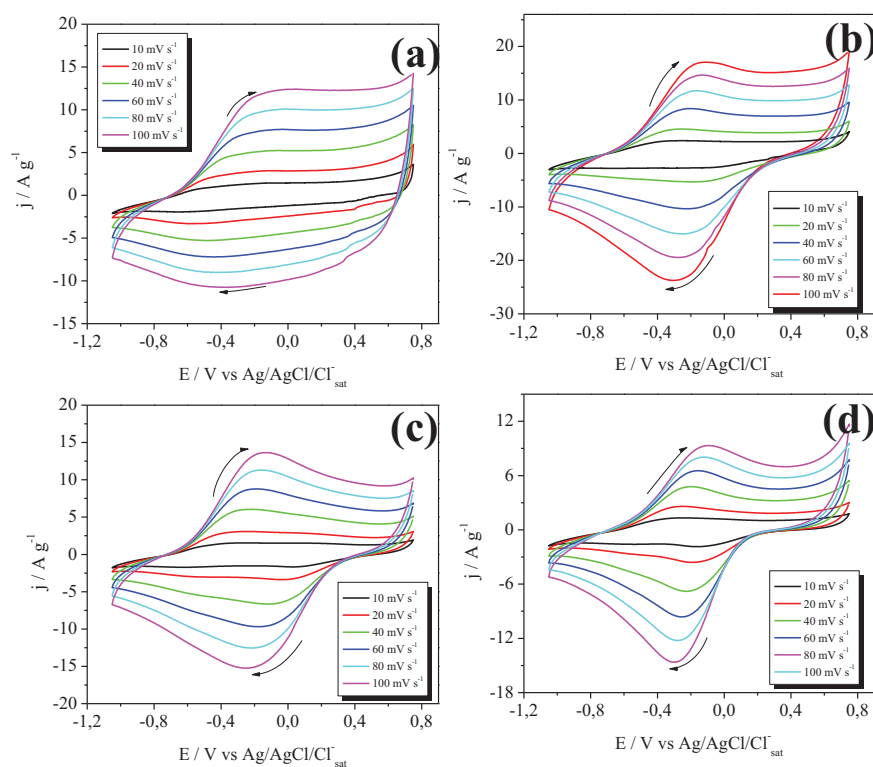


FIGURA A-4. VCs para os eletrodos (a) PEDOT, (b) PEDOTNTs-pH2, (c) PEDOTNTs-pH4, (d) PEDOTNTs-pH7 em diferentes velocidades de varredura.

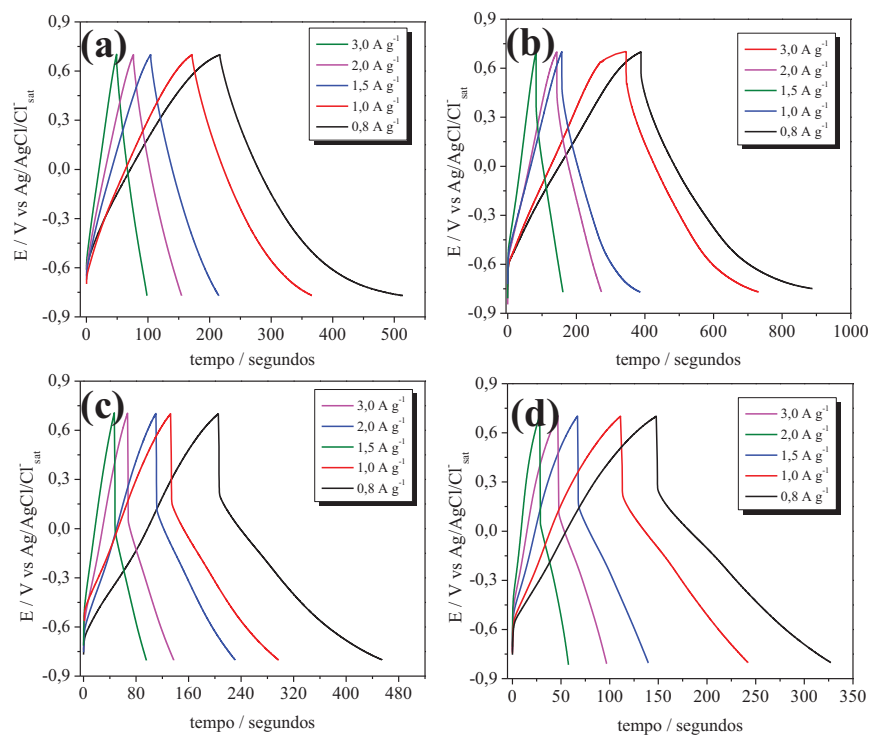


FIGURA A-4. Curvas GCD para os eletrodos (a) PEDOT, (b) PEDOTNTs-pH2, (c) PEDOTNTs-pH4, (d) PEDOTNTs-pH7 em diferentes densidades de corrente.