

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA MARIA HRYNIEWICZ

POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DE
BIOSSENSORES PARA COVID-19, NO ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E NA
DEGRADAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE POLUENTES

CURITIBA

2022

BRUNA MARIA HRYNIEWICZ

POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DE
BIOSENSORES PARA COVID-19, NO ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E NA
DEGRADAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE POLUENTES

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Luís F. Marchesi

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Hryniewicz, Bruna Maria

Polímeros condutores aplicados no desenvolvimento de biossensores para Covid-19, no armazenamento de energia e na degradação eletrocatalítica de poluentes / Bruna Maria Hryniewicz. – Curitiba, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Coorientador: Luís F. Marchesi

1. Polímeros condutores. 2. COVID-19 (Doença). 3. Eletrocatalise. 4. Biossensor. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. IV. Marchesi, Luís F.. V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **BRUNA MARIA HRYNIEWICZ** intitulada: **Polímeros condutores aplicados no desenvolvimento de biossensores para COVID-19, no armazenamento de energia e na degradação eletrocatalítica de poluentes**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica
20/12/2022 15:40:23.0
MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
22/12/2022 10:49:14.0
FREDERICO LUIS FELIPE SOARES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
22/12/2022 12:06:03.0
TALITA MAZON
Avaliador Externo (CENTRO DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO
RENATO ARCHER)

Assinatura Eletrônica
22/12/2022 15:47:53.0
LUIZ HENRIQUE DALL' ANTONIA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Assinatura Eletrônica
22/12/2022 10:14:07.0
LAURO TATSUO KUBOTA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Dedico este trabalho à minha
família pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais Pedro e Maria Goretti. Nada disso teria sido possível sem o apoio e amor incondicional deles, que foram minha base e me deram forças para seguir em todos os momentos. Espero ser motivo de orgulho para os dois e que o esforço deles tenha sido, ao menos um pouco, recompensado neste trabalho. Agradeço aos meus avós, Tereza e João, meus tios, primos e em especial à minha madrinha Ana, por toda amizade e companheirismo.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Vidotti, pela orientação científica desde 2013, pela confiança depositada em mim, por todos os conhecimentos passados e também pela amizade. Muito obrigada por nunca ter medido esforços para me ajudar e por ter contribuído para o meu crescimento profissional e pessoal. Agradeço também ao meu coorientador Prof. Luís F. Marchesi, pelas excelentes contribuições no trabalho e discussões científicas.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná e aos funcionários e professores do programa de pós-graduação em Química, em especial aos professores Luiz Humberto Marcolino Junior e Frederico Soares, pelas contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

Agradeço ao Prof. Dr. José Mario de Aquino e Prof. Dr. Luiz H. Dall'Antonia pelas contribuições na banca de qualificação e ao Prof. Dr. Lauro T. Kubota, Prof. Dr. Frederico L. F. Soares, Dra. Talita Mazon e Prof. Dr. Luiz H. Dall'Antonia pelas contribuições na banca de defesa.

Agradeço aos colegas Alecsandra, Larissa, Stella e Andrei por toda ajuda nos experimentos de biossensores da COVID-19. As horas passadas em frente ao fluxo no calor de 30 °C jamais serão esquecidas. Agradeço em especial à Alecsandra pela amizade construída, saiba que você pode sempre contar comigo, e à Larissa, que se tornou uma das minhas melhores amigas. Muito obrigada pelo companheirismo, memes compartilhados e por ter me apoiado imensamente em momentos difíceis. Sinto muito a sua falta!

Agradeço à Ana Paula e Hellen por terem fornecido as amostras de VHH e de saliva, e por toda a ajuda nas discussões científicas. Agradeço aos professores Nilson Zanchin, Carolina C. de Oliveira, Fernanda Simas, Luciano Huergo e Dênio Souto por todo auxílio e conhecimento compartilhado no trabalho de biossensores.

Agradeço à minha amiga Renata Lima pela ajuda nos experimentos de polipirrol e também pela amizade desde 2017. Você é uma pessoa incrível que espero sempre ter por perto em minha vida.

Agradeço à minha amiga de longa data Brille, que sempre me apoiou emocionalmente e tem sido uma das minhas melhores amigas desde sempre. Tenho muito orgulho de você e da trajetória que você está trilhando!

Agradeço também aos amigos que já fizeram parte do laboratório, em especial a Letícia e Franciele. Sinto muita falta de vocês.

Um agradecimento especial aos meus amigos do GPMIn. Em especial: Vanessa, muito obrigada por toda amizade construída, confiança depositada e ajuda científica. Sua amizade é algo valioso que quero levar para sempre. Camila, não tenho palavras para descrever a sua importância na minha vida, muito obrigada por toda ajuda e amizade, principalmente no período em que estive na Alemanha. Você é uma pessoa incrível que quero ter sempre comigo. Tati, obrigada por ter essa energia maravilhosa que cativa a todos, sua amizade é muito importante para mim e espero ter você sempre por perto. Carol, obrigada por toda amizade, apoio em meus momentos de surto e por sempre estar presente. Fico muito feliz de termos nos aproximado nestes últimos períodos de doutorado e quero levar sua amizade pra sempre. Rafael, muito obrigada pela amizade e por ter me auxiliado nos primeiros dias na Alemanha, sinto muito carinho por você! Um agradecimento especial à Renata S. e Isabela, que são amigas muito queridas que levo sempre em meu coração, à Gabs que tem compartilhado a trajetória comigo e me ajudado desde o início do mestrado e à Maíra, Letícia, Renata M. e Raquel por toda amizade e por compartilhar momentos alegres.

Um agradecimento especial à Jaqueline, uma parceira muito importante na etapa de biossensores, além de ser uma amiga incrível que admiro muito. Muito obrigada pelo apoio nos momentos difíceis.

Agradeço imensamente ao meu amigo Emiliano, que é uma pessoa incrível e foi muito importante no meu período na Alemanha. Sou extremamente grata pela sua amizade, hospitalidade e por ter feito eu me sentir em casa em Chemnitz. Quero manter sua amizade para sempre em minha vida.

Agradeço aos parceiros da Resiburn, Mayara, Tati, Andrei e Thiago, por compartilharem comigo essa experiência maluca que é transferir a tecnologia da universidade para a indústria. Agradeço a amizade e espero que sempre tenhamos a coragem de seguir em frente com o projeto.

Agradeço à Prof. Julie V. Macpherson e a Dr. Alexandra Borrill, por toda orientação e auxílio durante o doutorado sanduíche na Universidade de Warwick – Inglaterra. Agradeço à Prof. Olfa Kanoun, ao Dr. Ammar Al-Hamry e ao doutorando Hussam, pela orientação e auxílio

nos experimentos durante o doutorado sanduíche na Technische Universität Chemnitz – Alemanha.

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

Aos órgãos de fomento CAPES, CAPES-Print, CNPq, Fundação Araucária e DAAD.

Por fim, Te agradeço Deus por ser o meu guia e minha luz.

*“O que me faz correr é sempre o
mesmo: uma vontade de saber mais.”*
Valter Hugo Mãe

RESUMO

Este trabalho apresenta novas possibilidades de combinar propriedades conhecidas de polímeros condutores e de entender os mecanismos que ocorrem na interface destes materiais com o eletrólito. Primeiramente, nanotubos de polipirrol (PPI-NTs) e nanopartículas de ouro (AuNPs) foram empregados para a construção de um biossensor impedimétrico para a detecção de anticorpos contra a proteína N do vírus SARS-CoV-2. O limite de quantificação obtido para este biossensor foi de $0,035 \text{ ng mL}^{-1}$ em amostras comerciais de anticorpo monoclonal anti-proteína N. Além disso, foi possível identificar a presença de anticorpos em amostras de soro pré-caracterizadas por ELISA e distinguir a resposta de amostras negativas. Em seguida, um novo biossensor de PPI-NTs e hidróxido de níquel foi desenvolvido para a detecção da proteína Spike do vírus SARS-CoV-2. O biossensor empregou anticorpos derivados de camelídeos que apresentam maior sensibilidade e menor custo de produção, apresentando um limite de quantificação de $0,01 \text{ pg mL}^{-1}$, sendo um desempenho superior ao de biossensores produzidos com anticorpos comerciais. Ademais, foi possível identificar a presença do vírus em amostras de saliva pré-caracterizadas por qRT-PCR dentro dos padrões estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde. Em uma outra etapa do trabalho, os polímeros PPI e poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) foram usados para aplicações em armazenamento de energia. Primeiramente, foi estudada a degradação de PPI-NTs ao longo de diversos ciclos de carga e descarga e uma maneira de conter a degradação por meio da deposição de AuNPs. Os materiais de PPI-NTs e PEDOT-NTs apresentaram maiores capacitâncias e estabilidade na presença das nanopartículas metálicas. Assim, foi desenvolvido um supercapacitor flexível em estado sólido com PPI-NTs/AuNPs, que apresentou estabilidade durante 2000 ciclos consecutivos de carga e descarga, elevada flexibilidade sem a perda de desempenho e um valor máximo de capacitância específica de 61 F g^{-1} . Entretanto, o dispositivo montado em malha de aço apresentou limitações, principalmente quanto à corrosão. Neste contexto, um novo substrato baseado em tecido de algodão carbonizado foi desenvolvido. A pirólise do tecido de algodão em atmosfera de N_2 e isopropanol levou a formação de um tecido carbonizado e com estrutura grafitica. Este substrato foi utilizado para a montagem de um supercapacitor sólido com PPI-NTs/AuNPs como material ativo e os resultados mostraram uma capacitância específica de 87 F g^{-1} e retenção da capacitância superior ao dispositivo montado em malha de aço, demonstrando o potencial da utilização deste substrato em novos dispositivos armazenadores de energia. Em sequência, as propriedades eletrocatalíticas do PEDOT foram exploradas. Inicialmente, a capacidade de PEDOT-NTs de eletrocatalisar as reações redox de nitrofenóis (NFs) com suas propriedades supercapacitivas foram combinadas a fim de obter um material multifuncional. Os resultados demonstraram que foi possível reduzir os isômeros de NFs a aminofenóis e a energia utilizada neste processo foi armazenada no material, aumentando a capacitância específica e estabilidade. Além disso, ao final do processo eletrocatalítico foram gerados produtos sólidos, facilitando a remoção dos poluentes do meio aquoso. Por fim, um material de PEDOT e dodecilbenzeno sulfonato de sódio foi sintetizado em eletrodos de diamante dopado com boro. Este novo material foi devidamente caracterizado e suas propriedades eletrocatalíticas nas reações redox do NF foram avaliadas. Em resumo, este trabalho se propôs a explorar diferentes aplicações de polímeros condutores nanoestruturados, apresentando novas possibilidades de modificação de eletrodos e o desenvolvimento de um novo substrato, sendo características muito importantes para o desenvolvimento futuro de dispositivos com alto desempenho, baixo custo e sustentáveis.

Palavras-chave: polímero condutor, supercapacitor, biossensor, COVID-19, eletrocatalise.

ABSTRACT

This work presents new possibilities for combining well-known properties of conducting polymers and understanding the mechanisms occurring at the interface between these materials and the electrolyte. Firstly, polypyrrole nanotubes (PPy-NTs) and gold nanoparticles (AuNPs) were employed for the construction of an impedimetric biosensor for the detection of antibodies against the SARS-CoV-2 N protein. The limit of quantitation of the developed biosensor was 0.035 ng mL^{-1} for commercial samples of anti-N protein monoclonal antibodies. It was also possible to identify the presence of antibodies in ELISA pre-characterized serum samples and distinguish the response from negative samples. Then, a new biosensor of PPy-NTs and nickel hydroxide was developed for SARS-CoV-2 Spike protein detection. The biosensor employed antibodies derived from camelids that have more sensitivity and lower production costs, obtaining a limit of quantification of 0.01 pg mL^{-1} , with a superior performance than the biosensors developed with commercial antibodies. Furthermore, it was possible to identify the presence of the virus in qRT-PCR pre-characterized saliva samples within the standards addressed by the World Health Organization. In another stage of this work, the polymers PPy and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were used for energy storage applications. Firstly, the degradation of PPy-NTs over many charge and discharge cycles was studied and a way to restrain the degradation by the deposition of AuNPs was proposed. The PPy-NTs and PEDOT-NTs materials showed higher capacitances and stability in the presence of the metallic nanoparticles. In this way, a flexible solid-state supercapacitor was developed with PPy-NTs/AuNPs, showing stability over 2000 consecutive charge and discharge cycles, high flexibility maintaining the performance and a maximum specific capacitance of 61 F g^{-1} . However, the device assembled in stainless-steel mesh has limitations, mainly due to corrosion. In this context, a new substrate based on carbonized cotton fabric was developed, where the pyrolysis under N_2 and isopropanol atmosphere led to the formation of a carbonaceous material with graphitic structure. This substrate was used for the assembly of a solid supercapacitor of PPy-NTs/AuNPs as electroactive material and the structure results showed specific capacitances of 87 F g^{-1} and capacitance retention superior to those obtained in the stainless-steel mesh device, evidencing the potential to use this substrate in new energy storage devices. After, the electrocatalytic properties of PEDOT were explored. Initially, the ability of PEDOT-NTs to electrocatalyze the nitrophenols redox reactions was combined with its supercapacitive properties to obtain a multifunctional material. The results showed that it was possible to reduce the nitrophenol isomers to aminophenols and the energy used in this process was stored in the material, increasing its specific capacitance and stability. Besides, solid products were generated during the electrocatalytic process, and the pollutant was easily removed from the aqueous medium. Lastly, a material composed of PEDOT and sodium dodecylbenzene sulfonate was synthesized in boron doped diamond electrodes. This new material was properly characterized and its electrocatalytic properties in the nitrophenols redox reactions were evaluated. In summary, this work aims to explore the different applications of nanostructured conducting polymers, showing new possibilities of electrode modifications and the development of a new substrate, which are very important characteristics for the future development of high performance, low-cost and sustainable devices.

Keywords: conducting polymer, supercapacitor, biosensor, COVID-19, electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura dos polímeros condutores mais estudados.....	18
FIGURA 2 - Mecanismo de eletropolimerização do PPI.....	19
FIGURA 3 - Estrutura do vírus SARS-CoV-2.....	25
FIGURA 4 - Representação esquemática de um anticorpo convencional e de um anticorpo derivado de camelídeos “heavy-chain e de seus fragmentos.....	27
FIGURA 5 - Etapas de construção do biossensor no eletrodo de PPI-NTs/AuNPs.....	32
FIGURA 6 - Imagens de MEV dos eletrodos modificados com PPI-NTs/AuNPs no modo de (a) elétron secundário e (b) elétron retroespalhado. (c) Imagem de MEV e espectro EDS correspondente.....	36
FIGURA 7 - Imagens de MET de PPI-NTs/AuNPs em duas ampliações diferentes.....	37
FIGURA 8 - (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) diagrama de Nyquist dos eletrodos modificados com PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs. Inserido em (b): Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS. Eletrólito= PBS.....	38
FIGURA 9 - Espectros de FTIR após cada etapa de modificação do eletrodo.	40
FIGURA 10 - (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo de PPI-NTs/AuNPs após cada etapa de construção do biossensor.....	41
FIGURA 11 - Diagramas de Nyquist obtidos com o biossensor exposto a diferentes concentrações do mAb. (b) Resposta linear obtida do ΔR_{ct} pelo log da concentração de mAb.	43
FIGURA 12 - Resposta de EIS do biossensor em um soro (a) negativo (b) positivo. (c) Reprodutibilidade ($n=4$) do ΔR_{ct} em diferentes fatores de diluição (V:V) de um soro positivo vs. negativo. (d) Resposta de diferentes soros positivos vs. negativos ($n=10$) em um fator de diluição de 1:10000.	44
FIGURA 13 - Imagens de MEV e MET, respectivamente, dos eletrodos modificados com (a,c) PPI-NTs e (b,d) PPI/Ni(OH) ₂	46
FIGURA 14 - Caracterização eletroquímica dos eletrodos usando (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) EIS em ocp. Eletrólito= PBS pH 7,4.	47
FIGURA 15 - (a) Linha de transmissão de canal simples com elementos distribuídos de impedância representando o material poroso (χ) e o acúmulo de cargas na matriz polimérica (ζ). (b) Linha de transmissão e (c) circuito equivalente usados para ajustar os dados de EIS.....	48
FIGURA 16 - Caracterização de cada passo da construção do biossensor de (a) mAb10540, (b) mAb105802 e (c) Sb#15-His6 por FTIR.....	50

FIGURA 17 - (a) Caracterização de cada etapa da construção do biossensor de Sb#15 medidas de EIS em ocp. I: PPI-NTs, II: PPI-NTs/Ni(OH) ₂ , III: PPI-NTs/Ni(OH) ₂ /Sb#15-His6, IV: PPI-NTs/Ni(OH) ₂ /Sb#15-His6/BSA. (b) Representação esquemática do biossensor construído. .51	51
FIGURA 18 - Resposta de EIS do biossensor frente a diferentes concentrações do RBD da proteína Spike em PBS para os biossensores desenvolvidos com (a) mAb10540, (b) mAb105802 e (c) Sb#15-His6. As curvas analíticas correspondentes estão inseridas nas figuras. 53	53
FIGURA 19 - Exemplo de detecção da RBD usando um biossensor construído com 1000 ng mL ⁻¹ de Sb#15 sem a cauda de histidina. 56	56
FIGURA 20 - Exemplo da detecção de uma amostra positiva Ômicron e uma amostra negativa utilizando o biossensor construído com (a,d) mAb10540, (b,e) mAb105802 e (c,f) Sb#15-His6. 57	57
FIGURA 21 - Análise estatística e determinação do <i>cut-off</i> obtidos para os biossensores nas detecções das variantes Ômicron e Delta e amostras negativas de saliva. 58	58
FIGURA 22 - Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos armazenadores de energia. .63	63
FIGURA 23 - Ilustração representando um supercapacitor do tipo EDLC e um pseudocapacitor. 65	65
FIGURA 24 - Perfil de voltametria cíclica e curva GCD de (a,d) um supercapacitor do tipo EDLC, (b,e) um pseudocapacitor e (c,f) uma bateria. 66	66
FIGURA 25 - Principais arquiteturas utilizadas para montar supercapacitores sólidos. 67	67
FIGURA 26 - Esquema do processo grafitação de biomassas por pirólise. 69	69
FIGURA 27 - Montagem do supercapacitor sólido: (a) Eletrólito posicionado sobre um dos eletrodos, (b) outro montado na forma de sanduíche e (c) é selado para diminuir evaporações. 70	70
FIGURA 28 - Passo a passo da montagem do FSSC utilizando o eletrodo de CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs e gel de PVA/Alginato de sódio. (a) O eletrodo é cortado e a fita de cobre é adicionada para aumentar a integridade nas conexões. (b) O material PPI-NTs/AuNPs é depositado. (c) Dois eletrodos idênticos são unidos em sanduíche com o gel de PVA/Alginato. (d) O dispositivo é selado com Parafilm®. 72	72
FIGURA 29 - Imagens de MEV em três magnificações distintas dos nanotubos de PPI. 73	73
FIGURA 30 - (a) Ciclos GCD a 3 A g ⁻¹ e (b) retenção da capacitância. (c) VC a 20 mV s ⁻¹ para o eletrodo de PPI-NTs em H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ durante os ciclos GCD. 74	74
FIGURA 31 - Diagramas de Nyquist das medidas de EIS obtidos durante os ciclos GCD, com seus respectivos ajustes (linha). 75	75

FIGURA 32 - (a) LT de duplo-canal com elementos distribuídos representando a solução dentro do poro (χ_1), a fase do polímero condutor (χ_2) e a interface eletrodo/eletrolito (ζ). (b) LT utilizada para ajustar os dados de EIS.	76
FIGURA 33 - Espectros Raman obtidos para o PPI-NTs durante os ciclos de carga e descarga (laser de 532 nm).	78
FIGURA 34 - Imagens de MEV representativas obtidas para o eletrodo de PPI-NTs durante os ciclos GCD.	79
FIGURA 35 - (a) Espectro UV-Vis do eletrólito durante os ciclos de carga e descarga. (b) Mudanças na absorbância da banda do AM (463 nm) (símbolo de círculo preenchido) e da queda ôhmica (símbolo de quadrado vazado) durante os ciclos GCD.	80
FIGURA 36 - Imagens de MET dos nanotubos de PPI decorados com AuNPs.	81
FIGURA 37 - (a) VC a 20 mV s ⁻¹ e (b) EIS do eletrodo modificado com PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs em H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ . Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS inserido em (b).	82
FIGURA 38 - Caracterização do FSSC o com PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs como material eletroativo por (a) VC a 20 mV s ⁻¹ e (b) GCD a 0,3 A g ⁻¹ . (c) Capacitâncias específicas calculadas usando a Equação 8.	83
FIGURA 39 - Diagrama de Ragone dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho em comparação com outros trabalhos da literatura.	85
FIGURA 40 - (a) VC a 20 mV s ⁻¹ do FSSC na posição normal e dobrada. (b) Retenção da capacitância após 200 ciclos GCD, com o FSSC sendo dobrado e desdobrado a cada 2 ciclos.	86
FIGURA 41 - (a) Retenção da capacitância após 2000 ciclos GCD consecutivos com o FSSC na posição normal e dobrada e (b) ao longo do tempo.	87
FIGURA 42 - VCs a 20 mV s ⁻¹ com (a) 2 FSSCs em série e paralelo e (b) diversos FSSCs em série. (c) GCD com 2 ou 3 FSSCs em série e paralelo.	88
FIGURA 43 - (a) Representação de três FSSCs conectados em série (a) antes de fechar o circuito e (b) fechando o circuito para acender um LED de 3 V.	89
FIGURA 44 - (a) Análise de TGA do tecido de algodão em atmosfera inerte. (b) resistência de folha do tecido tratado pelo método de pirólise e Pirólise ^{NP} . Fotografias do tecido tratado por (c) pirólise tradicional e (d) Pirólise ^{NP} , ainda dentro do reator.	91
FIGURA 45 - (a) Espalhamento da gota de água na superfície do tecido de algodão carbonizado e (b) espectro Raman do CCF.	93
FIGURA 46 - Imagens de (a,b) MEV e (c,d) MET do tecido de algodão carbonizado.	94

FIGURA 47 - Fotos do CCF mostrando sua (a) flexibilidade e (b) possibilidade de ser cortado na geometria desejada.....	94
FIGURA 48 - Imagens de MEV no modo (a) elétron secundário e (b) elétron retroespalhado do CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs.....	95
FIGURA 49 - Mapeamento EDS do CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs.	96
FIGURA 50 - Espectro Raman do CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs.	97
FIGURA 51 - (a) VC a 20 mV s^{-1} do CCF em comparação ao CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs e (b) curvas GCD em diferentes densidades de corrente do eletrodo de CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . (c) Capacitâncias específicas calculadas através dos dados de curvas GCD.	98
FIGURA 52 - (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) GCD em diferentes densidades de corrente do FSSC montado. (c) Capacitâncias específicas calculadas através dos dados de curvas GCD e (d) diagrama de Ragone para o dispositivo montado em comparação com o dispositivo de malha de aço e outros trabalhos da literatura.	99
FIGURA 53 - (a) Retenção da capacitância após 1600 ciclos GCD e (b) VC a 20 mV s^{-1} do FSSC recém-construído e após 25 dias de fabricação. (c) VC a 20 mV s^{-1} do FSSC normal e dobrado.	101
FIGURA 54 - Imagens representativas de MET do (a) PEDOT-NTs e (b) PEDOT-NTs/AuNPs.	102
FIGURA 55 - (a) VCs a 20 mV s^{-1} e (b) diagramas de Nyquist obtidos para o PEDOT-NTs e PEDOT-NTs/AuNPs em 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4	103
FIGURA 56 - (a) Curvas GCD para PEDOT-NTs e PEDOT-NTs/AuNPs, a uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$. (b) Capacitâncias específicas calculadas em diferentes densidades de corrente e (c) diagrama de para PEDOT-NTs o PEDOT-NTs/AuNPs, em comparação com outros trabalhos encontrados na literatura. (c) Retenção da capacitância para PEDOT-NTs e PEDOT-NTs/AuNPs após 3000 ciclos GCD $3,0 \text{ A g}^{-1}$	105
FIGURA 57 - Etapas envolvidas em um processo eletrocatalítico.	108
FIGURA 58 - Estrutura dos isômeros do nitrofenol.....	110
FIGURA 59 - Mecanismo de redução dos isômeros do nitrofenol.	111
FIGURA 60 - Imagens representativas de MEV de PEDOT-NTs depositados eletroquimicamente.	114
FIGURA 61 – VC a 20 mV s^{-1} em NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença dos isômeros de nitrofenol (linhas coloridas). Concentração individual dos isômeros $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e no mix de $0,83 \text{ mmol L}^{-1}$ (de cada um).....	116

FIGURA 62 - Retenção da capacitância de PEDOT-NTs na ausência e presença de isômeros de NF. Concentração individual dos isômeros $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e no mix de $0,83 \text{ mmol L}^{-1}$ (de cada um); NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	117
FIGURA 63 – VC a 20 mV s^{-1} em NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos de PEDOT-NTs antes e após 1000 ciclos GCD em (a) eletrólito puro; (b) mix de NF; (c) isômero 2-NF; (d) isômero 3-NF; (e) isômero 4-NF.	118
FIGURA 64 - Espectros UV-Vis da solução contendo (a) 2-NF; (b) 3-NF; (c) 4-NF; (d) mix de NF, antes (linhas pretas) e após os 1000 ciclos GCD (linhas coloridas).....	119
FIGURA 65 - Representação esquemática dos processos ocorrendo na superfície dos eletrodos modificados por PEDOT-NTs.	121
FIGURA 66 - Espectros FTIR dos PEDOT-NTs antes e depois dos 1000 ciclos GCD em (a) NaCl e 2-NF, (b) 3-NF, (c) 4-NF, juntamente o espectro dos precipitados formados com 3- e 4-NF.	122
FIGURA 67 - Imagens de MEV obtidas para (a) PEDOT-NTs sintetizados, e PEDOT-NTs após 1000 ciclos GCD em (b) NaCl, (c) 2-NF, (d) 3-NF, (e) 4-NF e (f) mix dos isômeros de NF.	124
FIGURA 68 - Crescimento do PEDOT em diferentes concentrações de DBS: (a) 1 mmol L^{-1} e (b) 20 mmol L^{-1} . (c) Comparação do primeiro ciclo de crescimento do PEDOT nas diferentes concentrações de DBS. Velocidade de varredura= 25 mV s^{-1}	126
FIGURA 69 - Imagens de MEV dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT e 1 mmol L^{-1} de DBS com (a) 3 ciclos, (b) 5 ciclos, (c) 10 ciclos e (d) 15 ciclos de VC.....	128
FIGURA 70 - Imagem de MEV do eletrodo de BDD modificado com PEDOT e 1 mmol L^{-1} de DBS com 15 ciclos de VC, com enfoque na estrutura porosa.....	129
FIGURA 71 - Imagens de MEV dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT e 20 mmol L^{-1} de DBS com (a) 3 ciclos, (b) 5 ciclos, (c) 10 ciclos e (d) 15 ciclos de VC.	130
FIGURA 72 - Imagens de MEV do eletrodo de BDD modificado com PEDOT e 20 mmol L^{-1} de DBS com 15 ciclos de deposição, com enfoque no recobrimento do PEDOT nos agregados.	131
FIGURA 73 - VCs dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT com diferentes ciclos de deposição e (a) 1 mmol L^{-1} de DBS e (b) 20 mmol L^{-1} de DBS. Eletrólito= tampão biftalato pH 4,0, velocidade de varredura= 25 mV s^{-1}	132
FIGURA 74 - VCs dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT e diferentes concentrações de DBS sintetizados com (a) 3 ciclos, (b) 10 ciclos e (c) 15 ciclos de deposição. Eletrólito= tampão biftalato pH 4,0, velocidade de varredura= 25 mV s^{-1}	133

FIGURA 75 - Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS-20 sintetizado com diferentes números de ciclo. As medidas foram feitas em ocp.	134
FIGURA 76 - Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS-1 sintetizado com diferentes números de ciclo. Medidas feitas em ocp. (b) Primeiro modelo de circuito equivalente usado para ajustar os dados presentes em (a).	136
FIGURA 77 - Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS-1 sintetizado com 3 ciclos. A medida foi feita usando um potencial dc de -1,1 V. (b) Modelo de circuito equivalente utilizado para ajustar os dados em (a). A resistência (R) foi empregada apenas por problemas de ajuste. ..	137
FIGURA 78 - VCs do PEDOT:DBS-20 depositado com 5 ciclos em diferentes concentrações de 4-NF, velocidade de varredura= 25 mV s ⁻¹ . Voltametria linear do (b) PEDOT:DBS-1 e (c) PEDOT:DBS-20 sintetizados com diferentes números de ciclo, na presença de 0,8 mmol L ⁻¹ de 4-NF. Velocidade de varredura= 10 mV s ⁻¹ , eletrólito suporte= tampão biftalato pH 4.0.	138
FIGURA 79 - Voltametria linear do (a) PEDOT:DBS-1 e (b) PEDOT:DBS-20 sintetizados com 15 ciclos, na presença de diferentes concentrações de <i>p</i> -NF. Velocidade de varredura= 10 mV s ⁻¹ , eletrólito suporte= tampão biftalato pH 4.0.	139
FIGURA 80 - (a) Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS modifica com 15 ciclos nas diferentes concentrações de DBS. A medida foi feita na presença de 0,8 mmol L ⁻¹ de 4-NF e usando um potencial dc de -1,1 V. (b) Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados em (a).	140

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 8 (b).	39
TABELA 2 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 10 (b).	42
TABELA 3 - Parâmetros calculados por meio do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 14 (b).	49
TABELA 4 - Parâmetros calculados a partir do ajuste dos dados de EIS da FIGURA 17 (a). ..	52
TABELA 5 - Comparação do desempenho analítico do biossensor construído neste trabalho com outros trabalho.	55
TABELA 6 - Valores para acurácia, sensibilidade e especificidade dos biossensores com amostras de saliva.	59
TABELA 7 - Parâmetros de EIS calculados usando o modelo de linha de transmissão da FIGURA 32 em função dos ciclos GCD.	77
TABELA 8 - Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 55 (b).	103
TABELA 9 - Parâmetros calculados por meio do ajuste dos dados de EIS da FIGURA 75.	135
TABELA 10 - Parâmetros calculados por meio do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 80.	141

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AM – Alaranjado de metila
AuNPs – Nanopartículas de ouro
ATR – Reflectância total atenuada
BDD – Diamante dopado com boro
CCF – Tecido de algodão carbonizado
 C_m – Capacitância específica
CMC – Concentração micelar crítica
COVID-19 – Doença do coronavírus de 2019
CPE – Elemento de fase constante
DE – Densidade de energia
DBS - Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
DP – Densidade de potência
EDLC – Capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica
EDOT - 3,4-etilenodioxitiofeno
EDS – Espectroscopia de raio x por energia dispersiva
EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica
Fab – Fragmento de ligação ao antígeno
FSSC – Supercapacitor flexível no estado sólido
FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
GCD – Curvas galvanostáticas de carga e descarga
His-tag – Cauda de histidina
Ig – Imunoglobulina
LPCVD – Deposição química de fase vapor em baixa pressão
mAb – Anticorpo monoclonal
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NTs – Nanotubos
NF – Nitrofenol
VC – Voltametria cíclica
VHH – Região variável da cadeia pesada de anticorpos de camélídeos
VL – Voltametria linear
ocp – Potencial de circuito aberto

OMS – Organização Mundial da Saúde
PANI - Polianilina
PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PET – Politereftalato de etileno
PMDS – Polidimetilsiloxano
PPI – Polipirrol
PSS – Poliestireno sulfonato de sódio
 Q_{dl} – Capacitância de dupla camada elétrica
 Q_f – Capacitância do filme
 Q_{lf} – Capacitância de baixa frequência
RBD – Domínio de ligação ao receptor
 R_{ct} – Resistência de transferência de carga
 r_f – Resistência do filme
 r_{pol} – Resistência do transporte eletrônico no polímero
 R_s – Resistência em série
SAM – Monocamada autoorganizada
scFv – Fragmentos variáveis de cadeia única
SDS – Dodecil sulfato de sódio
SPCE – Eletrodo impresso de carbono
TGA – Análise termogravimétrica
UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 POLÍMEROS CONDUTORES.....	17
1.1.1 Síntese de polímeros condutores	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 REAGENTES E MATERIAIS.....	22
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	22
CAPÍTULO 1	24
4 REVISÃO DE LITERATURA.....	25
4.1 COVID-19	25
4.2 BIOSSENSORES ELETROQUÍMICOS	29
5 MATERIAL E MÉTODOS	31
5.1 CONSTRUÇÃO DO BIOSSENSOR PARA A DETECÇÃO DE ANTICORPOS.....	31
5.1.1 Síntese de PPI-NTs/AuNPs	31
5.1.2. Construção do biossensor	31
5.2 CONSTRUÇÃO DOS BIOSSENSORES PARA A DETECÇÃO DO VÍRUS SARS-COV-2 ...	33
5.2.1 Síntese de PPI-NTs/Ni(OH) ₂	33
5.2.2 Construção do biossensor	34
5.3.4. Detecção do RBD amostras de saliva.....	35
5.3.5. Análises Estatísticas	35
6 RESULTADOS	35
6.1 BIOSSENSOR PARA DETECÇÃO DE ANTICORPOS DO COVID-19	35
6.2 BIOSSENSORES PARA OS ANTÍGENOS DO SARS-COV-2	45
7 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	60
CAPÍTULO 2	62
DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES E NANOPARTÍCULAS DE OURO	62
8 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	63
8.1 SUPERCAPACITORES	63

8.1.1. Supercapacitores flexíveis em estado sólido	66
9 MATERIAIS E MÉTODOS	69
9.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPI-NTS/AUNPS EM MALHA DE AÇO.....	69
9.2 CONSTRUÇÃO DO SUPERCAPACITOR SÓLIDO FLEXÍVEL	70
9.3 DESENVOLVIMENTO DOS ELETRODOS DE TECIDO DE ALGODÃO CARBONIZADO	71
9.3.1 Pirólise do tecido de algodão.....	71
9.3.2. Síntese de PPI-NTs/AuNPs em eletrodos de CCF e construção do supercapacitor sólido.....	71
9.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT-NTS/AUNPS EM MALHA DE AÇO .	72
10 RESULTADOS	73
10.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPI-NTS EM MALHA DE AÇO E ESTUDO IMPEDIMÉTRICO DA DEGRADAÇÃO DURANTE CICLOS GCD	73
10.2 SÍNTESE DE PPI-NTS/AUNPS E APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	81
10.3 CONSTRUÇÃO DO SUPERCAPACITOR FLEXÍVEL EM ESTADO SÓLIDO.....	83
10.4 DESENVOLVIMENTO DE TECIDO DE ALGODÃO CARBONIZADO	89
10.5 SÍNTESE DE PPI-NTS/AUNPS EM ELETRODOS DE TECIDO DE ALGODÃO CARBONIZADO E APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	95
10.6 DESENVOLVIMENTO DO SUPERCAPACITOR SÓLIDO USANDO ELETRODOS DE CCF MODIFICADOS COM PPI-NTS/AUNPS	99
10.7 SÍNTESE DE PEDOT-NTS/AUNPS E APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	101
11 CONCLUSÕES PARCIAIS	106
CAPÍTULO 3	107
ELETROCATÁLISE DE NITROFENÓIS EMPREGANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT	107
12 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	108
12.1 ELETROCATÁLISE	108
12.2 ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO	111
13 MATERIAIS E MÉTODOS	113
13.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT-NTS, APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES E ELETROCATÁLISE COM NITROFENÓIS	113
13.2 SÍNTESE DE PEDOT:DBS EM ELETRODOS DE BDD	113

14 RESULTADOS E DISCUSSÕES	114
14.1 ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT-NTS E APLICAÇÃO SIMULTÂNEA EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E ELETROCATÁLISE DE NITROFENÓIS...	114
14.2 DEPOSIÇÃO DE PEDOT:DBS EM ELETRODOS DE BDD	125
15 CONCLUSÕES PARCIAIS	141
16 CONCLUSÕES FINAIS	142
REFERÊNCIAS	145
ANEXO 1 – FIGURAS SUPLEMENTARES	167

1 INTRODUÇÃO

Polímeros condutores são materiais com excelentes propriedades elétricas combinadas com as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais. Estes materiais apresentam alta condutividade, fácil síntese, reversibilidade nos processos de oxidação/redução e estabilidade térmica e ambiental. Estas características os tornaram promissores para diferentes aplicações, como em sensores e biossensores, armazenamento de energia, catálise e eletrocatalise, liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos e medicina regenerativa e diodos emissores de luz.(ALHASHMI ALAMER, 2017; MENG et al., 2017; SNOOK; KAO; BEST, 2011; XIE; DU; XIA, 2015; ZHANG et al., 2016) Anteriormente em nosso grupo de pesquisa, foi relatada a síntese de nanotubos (NTs) de poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e polipirrol (PPI) utilizando o alaranjado de metila (AM) como *hard template* para a polimerização eletroquímica em eletrodos de malha de aço. (HRYNIEWICZ et al., 2019; HRYNIEWICZ; VIDOTTI, 2018)

O material de PEDOT-NTs foi testado para a aplicação em supercapacitores e os resultados mostraram um alto valor de capacitância, sendo superior a diversos trabalhos encontrados na literatura contendo PEDOT como material ativo. Além disso, o mesmo material apresentou capacidade de realizar a redução eletrocatalítica do nitrofenol (NF) a aminofenol. Diante do exposto, o presente trabalho se propôs a explorar a capacidade de eletrocatalisar a reação de redução dos isômeros do NF simultaneamente com o armazenamento de energia no material, a fim de obter um material multifuncional.

O material de PPI-NTs, desenvolvido anteriormente em nosso grupo de pesquisa,(HRYNIEWICZ et al., 2019) também obteve um alto valor de capacitância específica, entretanto, mesmo se tratando de um material nanoestruturado, houve uma perda significativa na capacitância após vários ciclos galvanostáticos de carga e descarga (GCD), nos quais o polímero passa por diversos processos de redução/oxidação. Apesar de existirem justificativas para esta baixa capacidade de retenção dos polímeros condutores, não existem trabalhos detalhando quais são os verdadeiros danos que ocorrem no polímero durante a ciclagem. Sendo assim, outra proposta deste trabalho é o estudo da degradação de nanotubos de PPI e uma alternativa para solucionar este problema com a adição de nanopartículas de ouro.

Ademais, no trabalho realizado anteriormente, a capacidade de armazenamento de energia dos nanotubos de PPI foi testada na configuração de célula de três eletrodos e com a utilização de eletrólitos aquosos, o que limita a utilização deste material para a construção de dispositivos de armazenamento de energia. Desta forma, faz-se necessária a ampliação deste

estudo para a fabricação de supercapacitores flexíveis em estado sólido com a configuração de dois eletrodos e a utilização de eletrólito em gel, aumentando a aplicabilidade do material em dispositivos miniaturizados e flexíveis. Ademais, novos substratos condutores foram desenvolvidos por meio da pirólise de tecido de algodão em atmosfera de N_2 e isopropanol, sendo um material sustentável e com excelente desempenho na aplicação de supercapacitores sólidos.

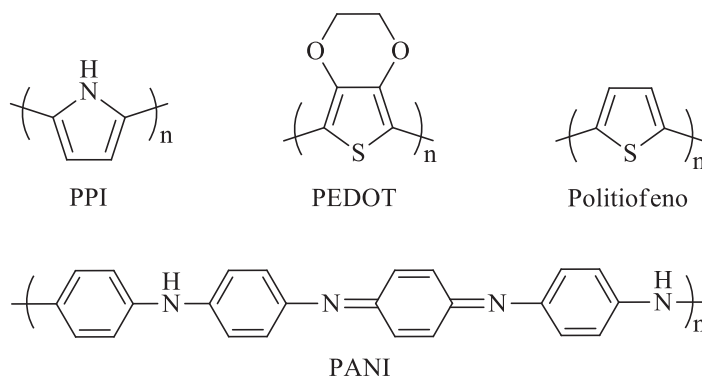
Polímeros condutores também têm sido muito aplicados em biossensores. Com o surgimento da pandemia da COVID-19, a demanda de sistemas que pudessem detectar a presença do vírus ou de anticorpos se tornou bastante expressiva. Assim, este trabalho se propôs a fabricar um imunossensor impedimétrico para detectar a soroconversão da SARS-CoV-2 em humanos, utilizando PPI-NTs e nanopartículas de ouro, e a presença do vírus SARS-CoV-2 em amostras de saliva, utilizando PPI-NTs e hidróxido de níquel.

Sendo assim, inicialmente este trabalho apresenta uma introdução geral sobre polímeros condutores. Em seguida, o trabalho é separado por capítulos de acordo com a aplicação estudada, contando com a revisão bibliográfica, materiais e métodos e resultados correspondentes a cada tópico.

1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Desde a descoberta de que polímeros orgânicos podem exibir elevada condutividade elétrica, em 1977 por Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, (SHIRAKAWA et al., 1977) fato que rendeu um Prêmio Nobel de Química ao trio em 2000, esta classe de material tem sido amplamente estudada. Os polímeros chamados de condutores apresentam propriedades mecânicas derivadas de polímeros convencionais e a capacidade de conduzir eletricidade, possuindo campo de aplicação nas mais diversas áreas, como baterias, supercapacitores, sensores e biossensores, dispositivos eletrocromáticos, eletrocatalisadores, diodos emissores de luz, etc. (DE SANTANA, 2012; MORTIMER; DYER; REYNOLDS, 2006; PODLOVCHENKO; ANDREEV, 2002). Dentre os polímeros condutores, destacam-se o PPI, a polianilina (PANI), o politiofeno e o PEDOT (FIGURA 1).

FIGURA 1 - Estrutura dos polímeros condutores mais estudados.



FONTE: O autor (2022).

A descoberta mais importante feita em 1977 no trabalho de MacDiarmid e colaboradores é de que polímeros, que possuem um *bandgap* acima de 1,5 V (portanto, são isolantes), poderiam ser tornar condutores quando expostos a agentes oxidantes ou redutores. Este processo é usualmente chamado de dopagem, em analogia ao processo de dopagem em semicondutores, sendo que o processo de oxidação da cadeia é chamado de dopagem do tipo “p” e a redução, dopagem do tipo “n”. Um critério importante para que polímeros possam se tornar condutores é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da estrutura. Estes polímeros apresentam baixa energia de ionização e/ou uma alta afinidade eletrônica e elétrons π podem ser facilmente removidos (ou adicionados) para formar um íon polimérico sem a ruptura das ligações sigma. (BREDAS; STREET, 1985)

Quando ocorre o processo de dopagem em um polímero condutor, ao contrário do que ocorre para um semicondutor do tipo “p” com a formação de um buraco na banda de valência ou do tipo “n” com elétrons excedentes na banda de condução, é energeticamente favorável localizar a carga formada e fazer uma relaxação da rede em torno da carga. Este processo causa o aparecimento de estados eletrônicos no *bandgap* e dos carregadores de carga pólarons e bipólarons (exceto para o poliacetileno). (BREDAS; STREET, 1985)

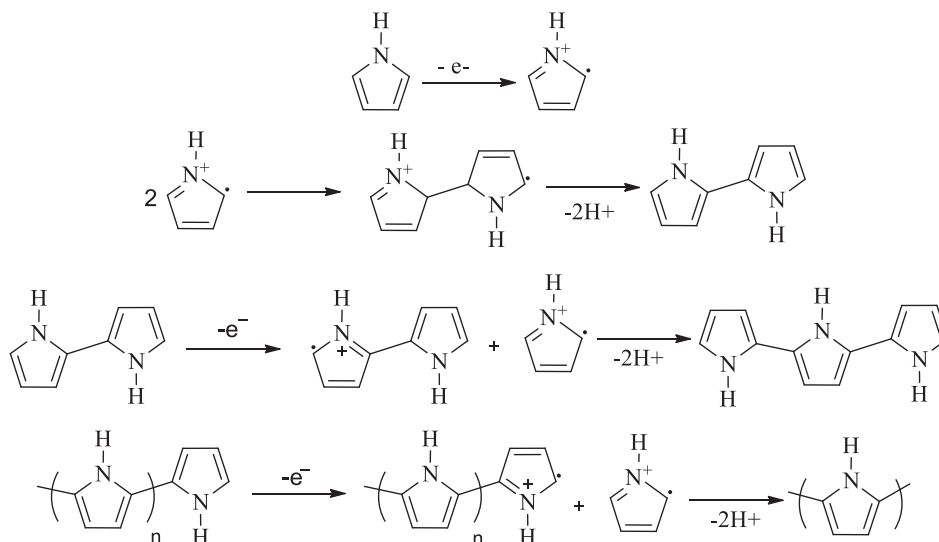
O pólaron é um cátion radical com spin $\frac{1}{2}$ e o bipólaron é um dicátion sem spin associado a uma forte distorção na rede. É mais favorável energeticamente remover um elétron de um pólaron para formar um bipólaron, do que remover um elétron em qualquer outro lugar da cadeia para a formação de dois pólarons, uma vez que a energia ganha com o relaxamento da rede é maior que a repulsão das duas cargas confinadas em um mesmo local. Em elevados estados de oxidação, ocorre a sobreposição de níveis bipolarônicos levando a formação de duas bandas bipolarônicas no *bandgap*. Os pólarons e bipólarons podem se mover ao longo da cadeia do polímero condutor causando mudanças geométricas localizadas, sendo então considerados portadores de carga e responsáveis ao caráter metálico destes materiais. (BREDAS; STREET,

1985; FURUKAWA, 1996) Na forma dopada, a cadeia polimérica adquire cargas, cuja eletroneutralidade é proporcionada pela presença de contra íons, também conhecidos como dopantes. (MEDEIROS et al., 2012) Alguns autores reportam a síntese de polímeros condutores utilizando surfactantes iônicos como dopantes. Estas moléculas são presas na cadeia polimérica e não são intercambiadas durante as reações redox devido ao seu tamanho e a interação da parte hidrofílica com a cadeia carregada do polímero e a parte hidrofóbica com a matriz neutra. (CASTAGNO; DALMORO; AZAMBUJA, 2011; PAISAL et al., 2011; SAKMECHE et al., 1999)

1.1.1 Síntese de polímeros condutores

Os polímeros condutores geralmente são formados por meio da oxidação química ou eletroquímica dos monômeros. Cada um apresenta vantagens, sendo que a síntese química é preferível para a produção de polímeros em larga escala e a eletroquímica para formação de filmes finos em eletrodos. Além disso, a síntese eletroquímica permite um controle maior da espessura do filme e da velocidade de polimerização, sendo bastante empregada na construção de eletrodos modificados para diferentes aplicações. Na síntese por meio da oxidação do monômero, ocorre a formação de cátions radicais e o acoplamento destes para formação de oligômeros e, enfim, do polímero. O mecanismo de síntese eletroquímica mais aceito do PPI está apresentado na FIGURA 2. (GENIES; BIDAN; DIAZ, 1983)

FIGURA 2 - Mecanismo de eletropolimerização do PPI.



Fonte: Adaptado de (GENIES; BIDAN; DIAZ, 1983).

Este mecanismo consiste na formação de cátions radicais do pirrol durante a oxidação do monômero, seguido do acoplamento entre radicais de pirrol e a perda de dois prótons. Então, é energeticamente favorável remover elétrons dos dímeros formados do que do monômero, sendo estes oxidados e combinados a outros radicais de pirrol, aumentando o tamanho do oligômero. A repetição deste processo de oxidação, acoplamento e desprotonação, faz com que seja aumentada a cadeia do oligômero, até que esta atinja um tamanho crítico e seja precipitada na superfície do eletrodo, gerando sítios de crescimento do polímero. Então, o processo de oxidação e crescimento do polímero continua na superfície do eletrodo.

Várias estratégias têm sido adotadas para modular a síntese dos polímeros, gerando materiais com novas morfologias e propriedades. Um exemplo é a formação de nanoestruturas na forma de tubos ou fibras, que são de extrema importância visando aplicações eletroquímicas, como transistores na escala nano, sensores e dispositivos de armazenamento de energia. A síntese desses nanotubos e nanofibras normalmente é realizada com a utilização de *hard* e *soft templates*, (HAN; FOULGER, 2017; LIN et al., 2012) na presença de ânions não-ácidos e ácidos fracos, (DEBIEMME-CHOUVY, 2009) polimerização interfacial (OUEINY; BERLIOZ; PERRIN, 2016) ou electrospinning. (CETINER; KALAOGLU; KARAKAS, 2010)

Um método bem-sucedido de síntese de nanotubos de polipirrol foi reportado por YANG et al., 2005. 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 em concentração acima de 5 mmol L^{-1} , contendo de cinco a sete unidades de monômero. (DAI; LU, 2007) Acima do pH 4,4 o AM é encontrado na sua forma salina, possuindo a coloração amarela. Entretanto, na faixa de pH de 4,4 a 3,1, as moléculas de AM são protonadas formando estruturas zwitteriônicas e a solução torna-se avermelhada. Estas cargas promovem interações intramoleculares, (KOPECKÁ et al., 2014) gerando um precipitado que pode ser usado como *hard template* para a polimerização. Os agregados formados podem possuir estruturas cilíndricas ou retangulares. (DAI; LU, 2007; KOPECKÁ et al., 2014; LI et al., 2017)

Nanotubos de PPI, PANI e PEDOT foram produzidos por meio da síntese química utilizando AM (DAI; LU, 2007) e a síntese eletroquímica de nanotubos de PEDOT (PEDOT-NTs) e PPI (PPI-NTs) em eletrodos de malha de aço utilizando o AM como *template* foi estudada previamente em nosso grupo de pesquisa. (HRYNIEWICZ et al., 2019; HRYNIEWICZ; VIDOTTI, 2018) Foi verificado que o pH do meio reacional é capaz de alterar a morfologia final do material, sendo que, quando a síntese é realizada em pH 2, nanotubos do polímero são formados extensivamente em toda a superfície do eletrodo devido à formação dos

agregados de AM antes do início do processo de polimerização. Além disso, o AM atua como dopante da cadeia polimérica. Os eletrodos modificados com nanotubos de PEDOT e PPI exibiram excelente desempenho no desenvolvimento de supercapacitores, sendo superior a diversos eletrodos similares publicados na literatura recentemente e os nanotubos de PEDOT mostraram elevado potencial na eletrocatalise de nitrofenóis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a multifuncionalidade dos polímeros condutores nanoestruturados polipirrol e PEDOT modificados com nanopartículas metálicas ou hidróxidos metálicos nas aplicações em biossensores para anticorpos e antígenos do SARS-CoV-2, supercapacitores flexíveis no estado sólido e nas reações eletrocatalíticas de nitrofenóis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Desenvolver imunossensores impedimétricos baseados em PPI-NTs/AuNPs para a detecção de anticorpos da SARS-CoV-2; avaliar a resposta dos biossensores frente à anticorpo purificado e em amostras de soro pré-caracterizadas;
- ii) Desenvolver imunossensores impedimétricos baseados em PPI-NTs/Ni(OH)₂ para a detecção do vírus SARS-CoV-2; avaliar a resposta dos biossensores frente ao antígeno purificado e em amostras pré-caracterizadas de saliva;
- iii) Eletrossintetizar PPI-NTs em eletrodos de malha de aço e estudar a degradação do material durante curvas GCD por meio de ensaios eletroquímicos, espectroscópicos e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- iv) Avaliar as propriedades supercapacitivas de PPI-NTs e PEDOT-NTs na presença de AuNPs;
- v) Desenvolver supercapacitores flexíveis no estado sólido baseados em PPI-NTs/AuNPs e avaliar a estabilidade, flexibilidade e funcionalidade do dispositivo;
- vi) Desenvolver eletrodos de tecido de algodão carbonizado por meio de pirólise para fabricar supercapacitores flexíveis no estado sólido de alto desempenho;

- vii) Estudar a propriedade eletrocatalítica de PEDOT-NTs nas reações redox de NFs e avaliar a influência nas propriedades supercapacitivas visando um material multifuncional;
- viii) Sintetizar um novo material de PEDOT e DBS em eletrodos de diamante dopado com boro e estudar a propriedade eletrocatalítica do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E MATERIAIS

Os monômeros 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e pirrol foram previamente purificados por meio de destilação simples e armazenados em frasco âmbar e mantidos no congelador. Os reagentes biológicos foram fracionados e mantidos no congelador e descongelados momentos antes das análises. Os demais reagentes, de grau analítico de pureza, foram utilizados como recebidos. Para o preparo das soluções foi utilizado água ultra-pura, com resistividade de 18 MΩ cm a 25°C. A malha de aço utilizada para diversas sínteses é de aço 316 e 400 mesh.

Para as medidas com célula de três eletrodos, o eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} e o contra eletrodo de platina. Para as medidas em eletrodos impressos, foi utilizado o eletrodo impresso da Metrohm Brasil, contendo eletrodo de trabalho e contra eletrodo de carbono e um eletrodo de pseudo-referência de prata.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os equipamentos utilizados neste trabalho para a síntese dos materiais, caracterizações e aplicações estão listados abaixo:

- i) Medidas eletroquímicas: As medidas eletroquímicas foram feitas nos equipamentos IviumStat, Autolab PGSTAT 20 e no potenciostato portátil Metrohm DropSens STAT-I-400.
- ii) Microscopia eletrônica de varredura: as imagens de MEV foram obtidas por diferentes microscópios eletrônicos: TESCAN VEGA3 LMU (CME-UFPR), TESCAN VEGA3 LMU (LACTEC), TESCAN MIRA3 (CTI Renato Archer) e microscópio Zeiss Gemini (SEM), na Plataforma de Tecnologia de Pesquisa em Microscopia da Universidade de Warwick.

- iii) EDS: Os espectros foram obtidos em um microscópio TESCAN MIRA3, com detector SSD de 80 mm² no CTI Renato Archer.
- iv) Microscopia eletrônica de transmissão (MET): As imagens de MET foram obtidas por um microscópio JEOL JEM 1200EX-II em grids de carbono revestidos.
- v) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR): a caracterização por FTIR foi feita com pastilhas de KBr no equipamento Bruker Vertex 70 do departamento de química – UFPR.
- vi) Espectroscopia Raman: Os espectros Raman foram obtidos em um Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R (CME-UFPR).
- vii) Balança analítica: Todas as pesagens do material eletroativo depositado foram realizadas em uma balança analítica Shimadzu AUW-220D, com precisão de $\pm 0,01$ mg.
- viii) Espectroscopia na região do UV-Vis: Os espectros UV-Vis foram coletados em um espectrofotômetro Agilent Cary 60, com caminho óptico de 1 cm (cubeta de quartzo).
- ix) Análises termogravimétricas: As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento DTA-50H Shimadzu do Laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR.
- x) Resistência de folha: As análises de resistência de folha utilizando o método de 4 pontas foram realizadas em um SourceMeter Keithley 2602 do laboratório Measurements and Sensor Technology da Technische Universität Chemnitz.
- xi) Ângulo de contato: As medidas de ângulo de contato foram realizadas utilizando 10 μ L de água destilada na superfície do material. Foram obtidas imagens no momento exato do contato da gota com a água com a superfície, e a medida dos ângulos foi feita utilizando o software ImageJ. A medida foi feita em 10 replicatas e o ângulo foi medido dos dois lados, totalizando 20 medidas.
- xii) Área superficial: As análises de área superficial e volume de poro por adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas em um equipamento NOVA 2000e com uma etapa de secagem da amostra a vácuo a 90 °C durante 5 horas, seguido da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ na temperatura de N₂ líquido.

CAPÍTULO 1

BIOSENSORES IMPEDIMÉTRICOS PARA A DETECÇÃO DE ANTICORPOS E ANTÍGENOS DO SARS-COV-2

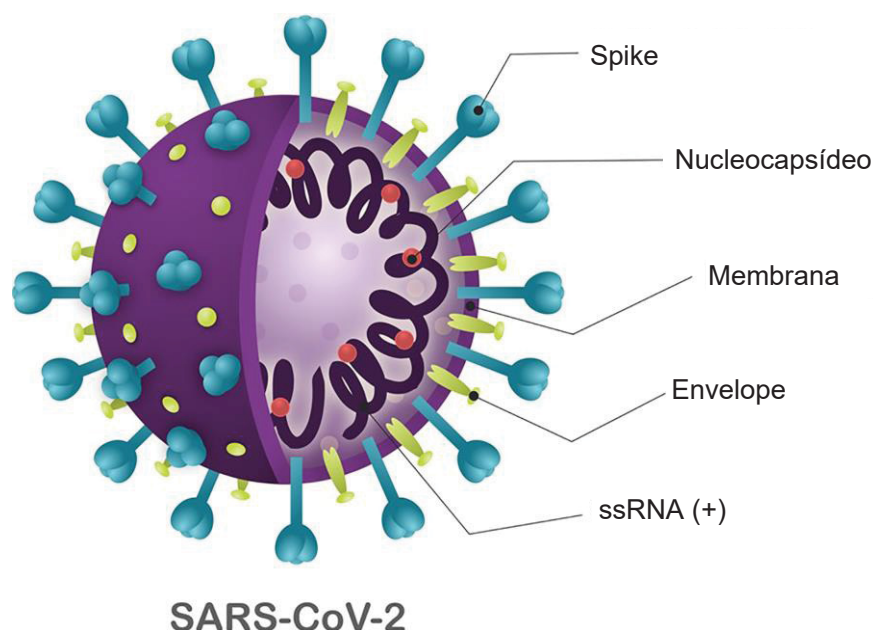
4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 COVID-19

Em dezembro de 2019, um grupo de pacientes em Wuhan na China foi diagnosticado com uma doença até então desconhecida, apresentando sintomas severos no trato respiratório. Mais tarde, esta doença foi associada a um novo coronavírus, SARS-CoV-2, que se espalhou rapidamente a todos os continentes.(MCFEE, 2020) Após apenas três meses, a Organização Mundial da Saúde (OMS) declarou a pandemia da Doença do Coronavírus de 2019 (COVID-19). Três anos depois (dezembro/2022), aproximadamente 636 milhões de casos e 6,6 milhões de mortes em decorrência de COVID-19 foram confirmadas. Apesar dos elevados índices de vacinação, a COVID-19 ainda é preocupante devido ao surgimento de novas variantes, que algumas vezes podem escapar da imunidade adquirida pela vacinação ou infecções prévias. (GRUELL et al., 2022; WILHELM et al., 2022; YAO et al., 2022) Sendo assim, o desenvolvimento de novos sistemas de monitoramento de anticorpos e do diagnóstico de COVID-19 é essencial para auxiliar no controle da infecção e da produção de anticorpos pela população vacinada.

A estrutura do vírus SARS-CoV-2 está demonstrada na FIGURA 3, sendo formada pelas proteínas Spike (S), de membrana (M), do envelope (E) e do nucleocapsídeo viral (N).

FIGURA 3 - Estrutura do vírus SARS-CoV-2.



FONTE: Adaptado de SANTOS et al., 2020.

As proteínas S, M e E estão embutidas na membrana lipídica do envelope viral, enquanto a proteína N interage com o RNA do vírus. O vírus completo ou suas proteínas estruturais podem ser utilizadas como antígenos para o diagnóstico de COVID-19, sendo que a proteína Spike é uma das mais utilizadas, por ser uma das mais expostas e se ligar ao receptor humano ACE2 por meio do domínio de ligação ao receptor (RBD, do inglês “*receptor binding domain*”), iniciando a invasão celular.

Anticorpos ou imunoglobulinas (Igs) são produzidos em animais vertebrados como parte de sua resposta imunológica, sendo proteínas compostas por duas cadeias leves e duas cadeias pesadas, contendo domínios variáveis (que se ligam aos antígenos) e domínios constantes, como ilustra a FIGURA 4. Os diferentes tipos de anticorpos, como o IgM, IgA, IgG, etc, possuem diferenças estruturais na cadeia pesada da região constante. (SCHROEDER; CAVACINI, 2010) A proteína N é a mais abundante no vírus SARS-CoV-2 e induz uma resposta elevada de anticorpos, porém estes não são neutralizantes, (SURJIT; LAL, 2008) ou seja, não são capazes de bloquear a entrada do vírus na célula. O principal alvo dos anticorpos neutralizantes é a proteína S. (WALLS et al., 2020) Muitos estudos têm documentado que os indivíduos infectados desenvolvem anticorpos IgG, IgA e IgM contra a proteína S e N dentro de duas semanas após o início dos sintomas da COVID-19. (STERLIN et al., 2021)

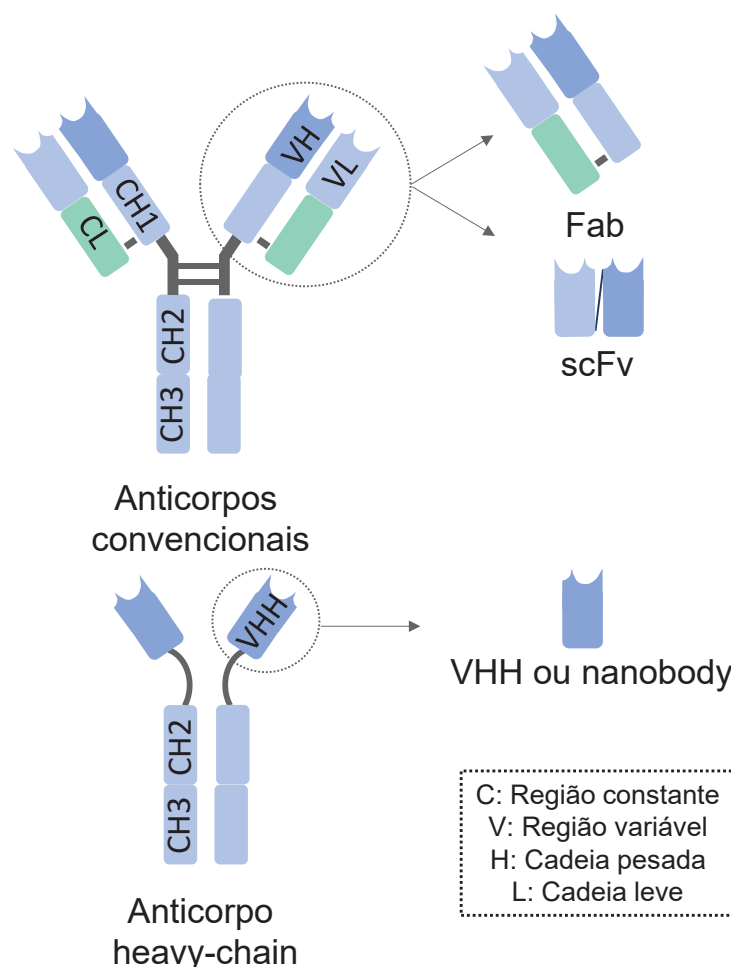
Os anticorpos podem ser mapeados para avaliar a resposta imunológica por conta da infecção por SARS-CoV-2 ou por conta da vacinação utilizando antígenos como elementos de biorreconhecimento em sistemas de detecção. Porém, os anticorpos também podem ser empregados para quantificar a presença do vírus em pessoas infectadas. Anticorpos de elevada qualidade podem ser obtidos por meio da engenharia genética para serem empregados em sistemas de detecção.

Anticorpos monoclonais (mAb) são específicos para um antígeno e são produzidos em hibridomas. Apesar de serem importantes ferramentas no tratamento e diagnóstico de doenças, o tamanho elevado dos mAbs (~150 kDa) diminui sua eficácia de interação com antígenos. Assim, anticorpos de “segunda geração” foram desenvolvidos, (YANG, Emily Y.; SHAH, 2020) como o fragmento Fab (do inglês “*antigen-binding fragment*”), com aproximadamente 50 kDa e fragmentos variáveis de cadeia única (scFv) de aproximadamente 30 kDa, conforme ilustra a FIGURA 4. (ZENG, Xiangqun; SHEN; MERNAUGH, 2012) Entretanto, estes apresentaram algumas desvantagens, como curto tempo de meia vida e agregação. (SCHROEDER; CAVACINI, 2010; WOOD, 2004)

Em 1993, foi descoberto que os camelídeos, como lhamas e dromedários, produzem tipos diferentes de anticorpos com a presença apenas da cadeia pesada, chamados de “*heavy-*

chain only antibodies”. Estes anticorpos possuem cerca de 80 kDa, contendo um domínio variável único (chamado de VHH) como a região que se liga ao antígeno. Os VHHs, também chamados de “*nanobodies*”, foram isolados conseguindo manter o potencial máximo de interação com o antígeno (FIGURA 4). (HAMERS-CASTERMAN et al., 1993) Devido à ausência de glicosilação e seu tamanho pequeno, os VHHs podem ser produzidos em sistemas de expressão de bactérias *Escherichia coli*, sendo mais fácil, rápido e muito mais barato que os sistemas de expressão de células de mamíferos. (SANDOMENICO; SIVACCUMAR; RUVO, 2020) Além disso, os VHHs possuem outras vantagens, como alta solubilidade mesmo em altas concentrações, alta resistência a desnaturação, estabilidade em alta temperatura e diferentes pHs e alta especificidade, sendo de grande interesse para aplicação em sistemas de detecção de antígenos. (DUMOULIN et al., 2009; HUSSACK et al., 2011; MUYLDERMANS, 2013; YANG et al., 2022).

FIGURA 4 - Representação esquemática de um anticorpo convencional e de um anticorpo derivado de camelídeos “heavy-chain e de seus fragmentos.



4.1.1.1 Detecção de anticorpos e antígenos do SARS-CoV-2

Com o surgimento da pandemia da COVID-19, houve a necessidade da criação de novos sistemas que pudessem detectar os anticorpos e antígenos do SARS-CoV-2 para um controle da infecção, monitoramento da produção de anticorpos pela população vacinada e realizar a testagem em massa da população para isolar os pacientes infectados e prevenir o espalhamento do vírus. (FILIZTEKIN; OZKAYA, 2021; POKHREL; HU; MAO, 2020)

Atualmente, os principais métodos disponíveis para a detecção de anticorpos são os testes imunocromatográficos que, apesar de serem testes rápidos, apresentam altos índices de resultados falso positivos/negativos e o método de ELISA (do inglês: “*enzyme-linked immunosorbent assay*”), que é o método mais preciso para a detecção dos anticorpos, mas geralmente demanda bastante tempo para ser realizado. Em relação ao teste de antígenos, o qRT-PCR é considerado o padrão ouro para a detecção do vírus SARS-CoV-2. Este teste, apesar de ser extremamente sensível e confiável, é bastante complexo, de elevado custo, e requer uma equipe especializada para a sua realização. Além disso, o tempo mínimo entre a coleta da amostra e a obtenção do resultado é de 3 horas, se tornando difícil a análise em tempo real da população. (CUI; ZHOU, 2020; HU et al., 2020; OROOJI et al., 2021) Devido à essas limitações, testes rápidos também têm sido amplamente empregados para o diagnóstico de COVID-19. Estes testes, apesar de possuírem uma menor sensibilidade e maior chance de resultados falso negativos, são mais práticos, uma vez que podem ser realizados fora do laboratório e geram resultados dentro de 20 minutos. (PEELING et al., 2021) As análises para os testes de antígenos do SARS-CoV-2 são realizadas com amostras nasofaríngeas coletadas por *swab* nasal e saliva, sendo a última preferível devido ao menos desconforto e a possibilidade da autocoleta correta.(GENELHOUD et al., 2022), enquanto para os testes de anticorpos, geralmente é realizada a detecção no sangue ou soro dos indivíduos.

Neste contexto, biossensores impedimétricos apresentam elevado potencial para serem empregados em testes rápidos para a detecção de anticorpos e antígenos do SARS-CoV-2, apresentando tempo curto de resposta, facilidade de aplicação, alta sensibilidade e baixos custos. (AVELINO et al., 2021; MEHMANDOUST et al., 2022; SOUF, 2016)

4.2 BIOSSENSORES ELETROQUÍMICOS

Biossensores são formados pela combinação de um elemento de biorreconhecimento (ou biorreceptor), que interage seletivamente com o analito, e um transdutor, que traduz a informação química em um sinal mensurável.(CESEWSKI; JOHNSON, 2020) Polímeros condutores apresentam características notáveis tanto na transdução quanto na possibilidade de ancorar os biorreceptores, que podem ser enzimas, antígenos/anticorpos (imunossensores) ou oligonucleotídeos.(WALLACE et al., 2009) A detecção, por sua vez, pode ser realizada por técnicas potenciométricas, amperométricas, voltamétricas, impedimétricas ou mudanças ópticas e de massa no sistema. Dentre os métodos citados, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) se destaca por conseguir detectar pequenas variações no sistema, inclusive interações de espécies isolantes, e operar em estado de equilíbrio, sendo menos destrutivo que as outras técnicas eletroquímicas.(BOGOMOLOVA et al., 2009)

Os biossensores impedimétricos podem detectar variações nas capacitâncias e/ou resistências do sistema, sendo bastante utilizada a resistência de transferência de carga (R_{ct}), que está relacionada com os processos de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Assim, quando o analito, que geralmente é uma biomolécula isolante, se liga na superfície do eletrodo por alguma interação específica, o processo de transferência de carga é dificultado e ocorre um aumento no valor do R_{ct} , sendo proporcional à quantidade de interações antígeno/anticorpo.(BAHADIR; SEZGINTÜRK, 2016) Os elementos de reconhecimento mais utilizados são os anticorpos, que se ligam especificamente a antígenos para formar o imunocomplexo.(ZENG; SHEN; MERNAUGH, 2012)

Em biossensores impedimétricos, geralmente são utilizadas sondas eletroquímicas redox para que ocorram as reações faradaicas na superfície do eletrodo e as mudanças no valor de R_{ct} sejam detectadas.(PRODRONIDIS, 2010) Contudo, polímeros condutores sofrem reações redox por si só, apresentando um valor de R_{ct} , tornando desnecessária a utilização de sondas eletroquímicas (SARGENT; SADIK, 1999). Assim, polímeros condutores são materiais excelentes para a construção de biossensores possuindo, além das vantagens citadas acima, elevada condutividade, estabilidade, custo-benefício e biocompatibilidade. (ARSHAK et al., 2009; GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT, 2007). Dentre os CPs, o PPI se destaca para aplicações em biossensores devido à sua facilidade de síntese e estabilidade.(JAIN; JADON; PAWAIYA, 2017)

Até o presente momento, poucos biossensores eletroquímicos foram desenvolvidos para detectar anticorpos do SARS-CoV-2 (LORENZEN, Ana Luiza et al., 2022; RASHED et al.,

2021; TORRENTE-RODRÍGUEZ et al., 2020; ZENG, Jie et al., 2022), surgindo a necessidade de desenvolver novos biossensores que possam diminuir o limite de detecção e quantificação e providenciar resultados confiáveis. Em contrapartida, existe um elevado número de biossensores desenvolvidos para a detecção de antígenos do SARS-CoV-2,(ANTIOCHIA, 2022) entretanto, a criação de um sistema sensível, com pequena quantidade de biorreceptor imobilizado e que seja capaz de identificar diferentes variantes do vírus ainda é um desafio.

A imobilização do biorreceptor no eletrodo é uma etapa crucial para a fabricação dos biossensores, influenciando diretamente na sensibilidade e estabilidade do sistema. (AYDIN, Muhammet; AYDIN; SEZGINTÜRK, 2018) Um dos métodos que permite a imobilização dos biorreceptores na superfície do eletrodo é a criação de uma monocamada auto-organizada (SAM, do inglês: “*self-assembly monolayer*”), que são formadas espontaneamente por interações específicas, como a interação entre o grupo tiol e ouro. Esta monocamada possui a habilidade de imobilizar biomoléculas covalentemente após uma etapa de ativação nos grupamentos terminais.(SINGH; KAUR; COMINI, 2020) Ademais, a SAM confere uma alta estabilidade ao dispositivo devido à forte interação entre o grupamento tiol/ouro e a ligação covalente com o biorreceptor, e requer apenas uma pequena quantidade de reagente para ser formada.(SAMANTA; SARKAR, 2011) Neste trabalho, a imobilização da proteína N em PPI-NTs/nanopartículas de ouro foi realizada por meio da formação de uma SAM para a detecção de anticorpos da COVID-19.

Além do método citado, é possível imobilizar os biorreceptores no eletrodo por meio de interações com a cauda de histidina (His-tag) presente nas proteínas. Esse método de imobilização é muito relevante pois permite a orientação da proteína no eletrodo, facilitando a interação com o analito. A posição da His-tag pode ser controlada pela engenharia genética, resultando na orientação correta e uniforme durante a imobilização. (LEY et al., 2011; MADDOZ-GÚRPIDE et al., 2000) A His-tag possui afinidade por metais de transição bivalentes, como Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , imobilizando a proteína por meio de uma ligação de coordenação com o íon metálico. (CHEBIL et al., 2013; GRAHAM; SPICCIA; HEARN, 2011)

Geralmente, compostos de coordenação são utilizados para interagir com a His-tag das proteínas. Entretanto, neste trabalho foi utilizado o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sendo uma estratégia inovadora. Este material foi utilizado anteriormente para a construção de biossensores por meio da interação do Ni^{2+} com as porções $-\text{NH}_2$ da proteína, (RAHMATI et al., 2021a) porém essa interação tende a ser mais fraca e menos orientada do que a interação com a His-tag. Além disso, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ possui algumas vantagens na construção de biossensores, como propriedades

eletrocatalíticas, custo-benefício, alta porosidade e estabilidade em soluções de pH fisiológico. (GANESANA et al., 2011; NOORBAKHS; SALIMI, 2009)

Neste trabalho, foram desenvolvidos biossensores impedimétricos para a detecção de anticorpos anti proteína N do SARS-CoV-2 em amostras de soro e para a detecção da proteína Spike no diagnóstico de infecções ativas em amostras de saliva.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 CONSTRUÇÃO DO BIOSENSOR PARA A DETECÇÃO DE ANTICORPOS

5.1.1 Síntese de PPI-NTs/AuNPs

Eletrodos de malha de aço foram modificados com PPI-NTs de acordo com o método previamente desenvolvido em nosso laboratório. (HRYNIEWICZ et al., 2019) A eletrodeposição foi realizada em uma solução contendo 50 mmol L⁻¹ de pirrol, 5 mmol L⁻¹ de AM e 8 mmol L⁻¹ de KNO₃ e o pH da solução de síntese foi ajustado em 2 por meio da adição de HNO₃ 1 mol L⁻¹. A síntese eletroquímica foi realizada diretamente na superfície do eletrodo de trabalho de malha de aço com a aplicação de 0,8 V, com corte de carga em 500 mC cm⁻².

A área utilizada para síntese é de 1,2 cm × 0,5 cm, sendo fabricados quatro biossensores de 0,3 cm × 0,5 cm. A parte inferior dos quatro eletrodos é cortada antes da síntese do polímero e das AuNPs e, após a síntese dos materiais, os eletrodos são cortados completamente para fabricar os quatro biossensores.

As nanopartículas de ouro foram eletrodepositadas no eletrodo de malha de aço modificado com PPI-NTs aplicando um potencial de -1,1 V com controle de carga de 300 mC cm⁻², em uma solução contendo HAuCl₄·3H₂O 1,0 mmol L⁻¹, K₂HPO₄, 0,17 mol L⁻¹, Na₂SO₃ 36 mmol L⁻¹ e EDTA 0,48 mmol L⁻¹ com o ajuste do pH para 8,0 com KOH Os reagentes foram adicionados nesta ordem para evitar a precipitação do ouro. (COLOMBO et al., 2015; SOARES et al., 2019)

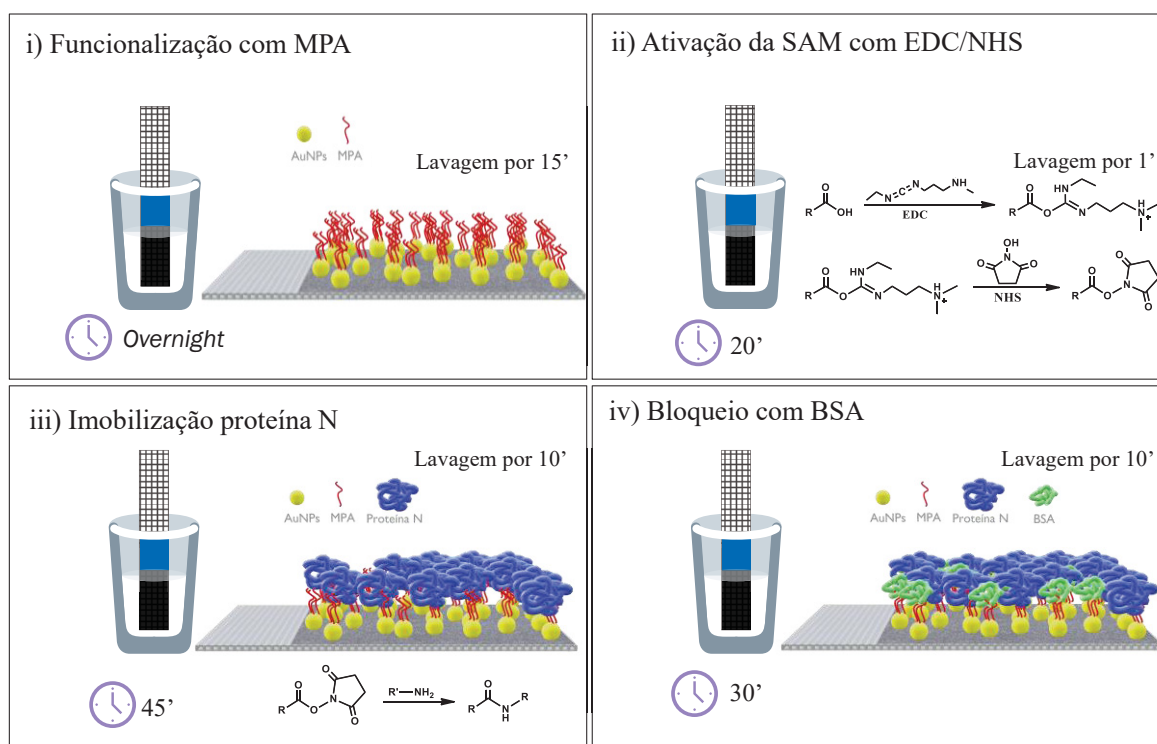
5.1.2. Construção do biossensor

A proteína N foi fornecida pelo Prof. Luciano Huergo e as informações sobre a sua obtenção podem ser acessadas em seu trabalho. (HUERGO et al., 2021) O soro de pacientes com histórico recente de contaminação pelo vírus SARS-CoV-2 e de indivíduos saudáveis

foram testados no biossensor. Este projeto está albergado em um Projeto de Pesquisa mais amplo coordenado pela Dra. Janine Marie Nardin, farmacêutica assessora científica do Hospital Erasto Gaertner, a qual está responsável pela coleta do soro dos pacientes. Os pacientes envolvidos assinaram termo de consentimento livre e esclarecido e o projeto foi aprovado na PLATAFORMA BRASIL, sistema utilizado para aprovar e gerenciar pesquisas que envolvam seres humanos nos Comitês de Ética do Brasil (número do parecer 4.287.113, número do Certificado de Apresentação de Apreciação Ética 3159260.4.1001.0098). O anticorpo monoclonal contra a proteína N do SARS-CoV-2 foi obtido do FAPON Biotech (Dongguan, China).

A construção do biossensor é feita a partir de várias etapas de modificação. Cada etapa está sumarizada na FIGURA 5. No caso dos experimentos do biossensor, o PBS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,4) é o eletrólito utilizado.

FIGURA 5 - Etapas de construção do biossensor no eletrodo de PPI-NTs/AuNPs.



FONTE: O autor (2022).

Cada etapa foi realizada da seguinte maneira:

- Funcionalização:** As AuNPs depositadas no PPI-NTs são funcionalizadas a partir da imersão do eletrodo em solução de MPA 1 mmol L^{-1} em água recém preparada por

pelo menos 12 horas. Após esta etapa, o eletrodo é lavado com água cuidadosamente por 15 minutos.

- ii) Ativação: Os grupamentos carboxílicos terminais do MPA são ativados com EDC:NHS (10:15 mmol L⁻¹) por 20 minutos e são cuidadosamente lavados por 1 minuto com água.
- iii) Imobilização do biorreceptor: O eletrodo é, então, imerso em uma dispersão de 200 ng mL⁻¹ de proteína N em PBS por 45 minutos. Após esta etapa, o eletrodo é lavado por 10 minutos em PBS.
- iv) Bloqueio: O eletrodo é imerso em uma dispersão de 1% de BSA em PBS por 30 minutos para garantir que os grupos reativos que não ligaram na proteína N sejam desativados. Então, o biossensor é lavado por 10 min em PBS e está pronto para ser utilizado para a detecção dos anticorpos.

Todas as etapas da modificação são realizadas em temperatura ambiente constante (23 °C), para evitar modificações nas cinéticas das reações acima.

Cada etapa da construção do biossensor foi caracterizada por voltametria cíclica (VC), EIS e FTIR, exceto a etapa de ativação, devido à alta instabilidade dos grupamentos. Para a detecção dos anticorpos monoclonais (mAb), o biossensor é imerso na solução mais diluída de anticorpo por 30 minutos. Então, é lavado com PBS por 5 minutos e é transferido para uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo PBS para ser feita a medida de EIS. Este procedimento se repete para as demais concentrações, sempre no sentido da menor para a maior concentração. O mesmo procedimento também é utilizado para a detecção nos soros, iniciando sempre nas maiores diluições.

5.2 CONSTRUÇÃO DOS BIOSSENSORES PARA A DETECÇÃO DO VÍRUS SARS-COV-2

5.2.1 Síntese de PPI-NTs/Ni(OH)₂

Antes da modificação, os eletrodos impressos de carbono (SPCEs – do inglês “*screen-printed carbon electrodes*”) foram polidos com dispersão de alumina e submetidos a ativação em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ com a aplicação de 1.5 V por 150 s para remover as impurezas.

A síntese dos PPI-NTs foi realizada conforme o item 5.1.1, exceto pela concentração do monômero pirrol (100 mmol L⁻¹) e a área do eletrodo de trabalho (0,1256 cm²). A eletrodeposição de Ni(OH)₂ foi feita no eletrodo modificado com PPI-NTs com adaptação do

método proposto por RAHMATI et al., 2021. Os eletrodos de SPCE modificados com PPI-NTs foram inseridos em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} e o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi depositado por voltametria cíclica (FIGURA S1) em uma janela de potencial de 0 a -1,5 V, por 20 ciclos e uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados foi realizada por EIS em ocp, com amplitude de 10 mV e a frequência variando de 10 kHz a 0.1 Hz, e por VC em uma janela de -0.5 a 0.5 V e uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A morfologia do material foi analisada por MEV e MET.

5.2.2 Construção do biossensor

A produção do VHH Sb#15-His6 foi realizada pelo Laboratório de Biologia Estrutural e Engenharia de Proteínas – Instituto Carlos Chagas (Fiocruz Paraná), sob orientação do Prof. Nilson I. T. Zanchin. Os anticorpos IgG comerciais utilizados são o mAb10540 e mAb105802 (R&D Systems), específicos para o RBD da subunidade S1 da proteína Spike. A imobilização dos anticorpos foi realizada adicionando 15 μL da solução de anticorpo diluído em tampão no eletrodo de trabalho. A incubação foi realizada por 45 minutos. Para os anticorpos comerciais IgG, a concentração utilizada foi de 500 ng mL^{-1} , diluído em PBS pH 7,4; para o Sb#15-His6, foi utilizado 100 ng mL^{-1} preparado em tampão Tris-HCl 20 mmol L^{-1} pH 8 e NaCl 150 mmol L^{-1} . Após a imobilização dos anticorpos, os eletrodos foram lavados por imersão em PBS por 10 minutos para remover os anticorpos em excesso. Em sequência, 15 μL de BSA 1% diluído em PBS foi adicionado ao biossensor e imobilizado por 30 minutos para bloquear os sítios ativos remanescentes e minimizar as interações inespecíficas. Após essa etapa, o eletrodo foi lavado por imersão em PBS por 10 minutos, estando pronto para realizar a detecção do RBD da proteína Spike.

Para avaliar a habilidade dos biossensores na detecção do RBD da proteína Spike, os eletrodos foram expostos a diferentes concentrações de RBD comercial (cat no. AB275986, Abcam Plc) diluídas em PBS. Antes da detecção, o biossensor foi caracterizado por EIS para a obtenção do branco, então, 15 μL da solução de RBD foi adicionada no eletrodo e incubada por 15 minutos. Após, o eletrodo foi lavado por imersão em PBS por 5 minutos e a medida de EIS foi realizada em tampão PBS limpo.

5.3.4. Detecção do RBD amostras de saliva

As amostras de saliva foram coletadas no serviço de detecção de COVID-19 do Laboratório de Imunogenética e Histocompatibilidade da UFPR. Os termos de consentimento foram assinados por todos os participantes e foi aprovado pelo comitê de ética da UFPR (CAAE: 43945121.4.0000.0102). As salivas foram pré-caracterizadas por RT-PCR. Um total de 22 amostras de saliva foram analisadas, incluindo 7 negativas e 15 positivas para SARS-CoV-2. Dentre as positivas, 5 são da variante Delta e 10 da Variante Ômicron (sendo 7 da subvariante BA.1.1 e 3 da subvariante BA.2). As amostras foram diluídas em PBS (1:100) e 15 µL foram adicionados no biossensor e incubados por 15 minutos. Após, os eletrodos foram lavados por imersão em PBS por 5 minutos e a leitura de EIS foi efetuada.

5.3.5. Análises Estatísticas

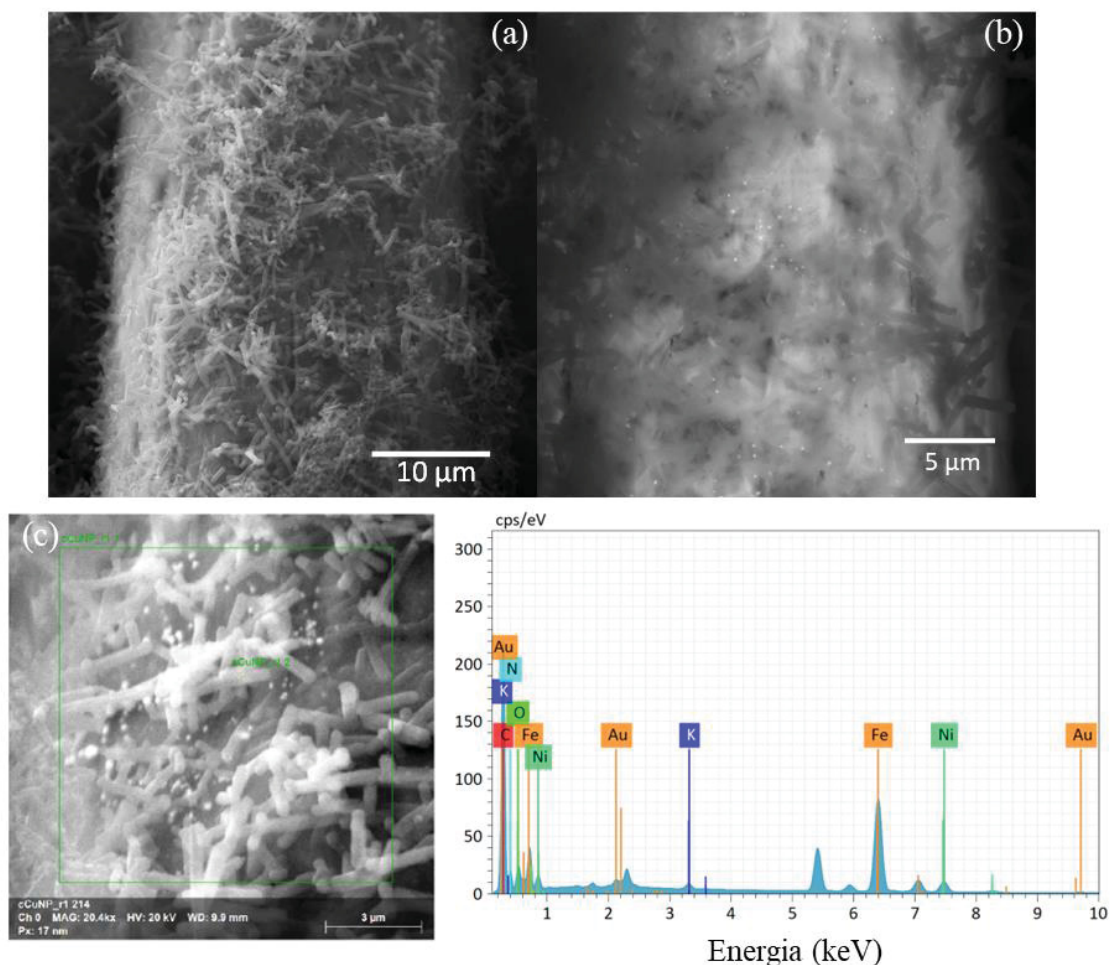
As análises estatísticas e determinação do *cut-off* para distinguir as amostras entre positivas e negativas para SARS-CoV-2 foram realizadas pelo Prof. Dr. Frederico Soares da UFPR. As análises foram realizadas em *script codes* escritos no software MATLAB R2018a Mathworks, Natick, MA. USA). O *cut-off* assume que cada valor de R_{ct} representa uma distribuição populacional de amostras futuras, tanto positivas quanto negativas. O *cut-off* é então selecionado pelo cruzamento entre as duas distribuições estimadas.(MARQUETTI et al., 2016) O método proposto também foi avaliado por acurácia, sensibilidade e especificidade. Acurácia corresponde ao desempenho global do método, isto é, a razão entre a classificação correta das análises pelo número total de amostras; a sensibilidade é a razão entre as amostras positivas corretamente classificadas como positiva; e especificidade corresponde a razão entre as amostras negativas corretamente classificadas como negativas.(MARCELO et al., 2019)

6 RESULTADOS

6.1 BIOSSENSOR PARA DETECÇÃO DE ANTICORPOS DO COVID-19

Eletrodos modificados com PPI-NTs/AuNPs foram caracterizados por imagens de MEV, como mostra a FIGURA 6 (a,b), em que é possível visualizar a presença dos nanotubos de PPI aleatoriamente depositados no eletrodo de malha de aço, conforme obtido em trabalhos anteriores.(HRYNIEWICZ et al., 2019)

FIGURA 6 - Imagens de MEV dos eletrodos modificados com PPI-NTs/AuNPs no modo de (a) elétron secundário e (b) elétron retroespalhado. (c) Imagem de MEV e espectro EDS correspondente.

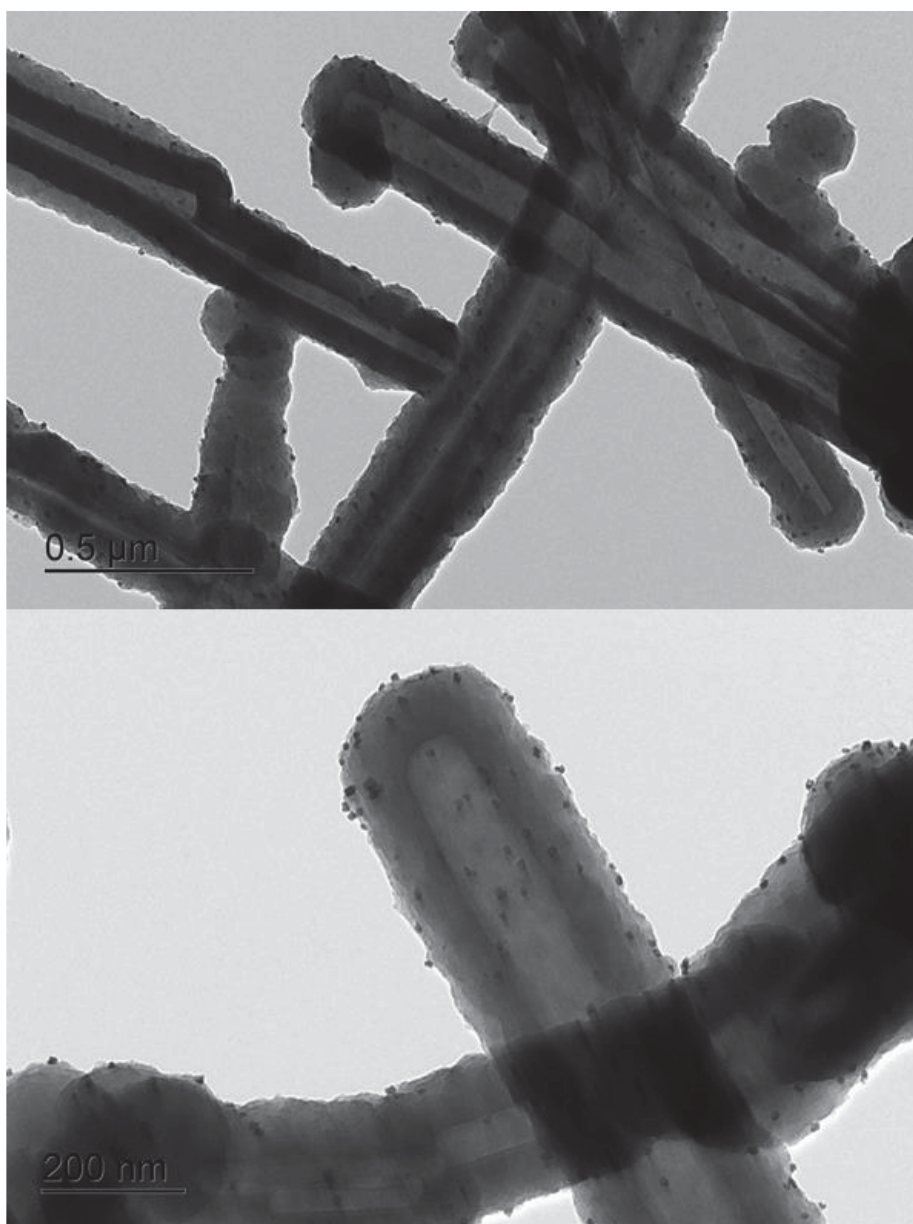


FONTE: O autor (2022).

As AuNPs não estão aparentes na imagem de elétrons secundários (FIGURA 6 (a)), entretanto, na imagem de elétrons retroespalhados é possível verificar alguns pontos brilhantes sobre os nanotubos, indicando a presença das nanopartículas metálicas. Para confirmar a presença das AuNPs, foram realizados espectros EDS do material, da respectiva imagem de MEV mostrada na FIGURA 6 (c), evidenciando a presença de Au no material.

As imagens de MET dos nanotubos de PPI contendo as AuNPs são mostradas na FIGURA 7, em que é possível identificar a estrutura nanotubular do polímero e a presença de nanopartículas espalhadas nos nanotubos, sendo os pontos de maior contraste. Os nanotubos apresentaram um diâmetro médio de 336 ± 107 nm e as nanopartículas de 11 ± 3 nm.

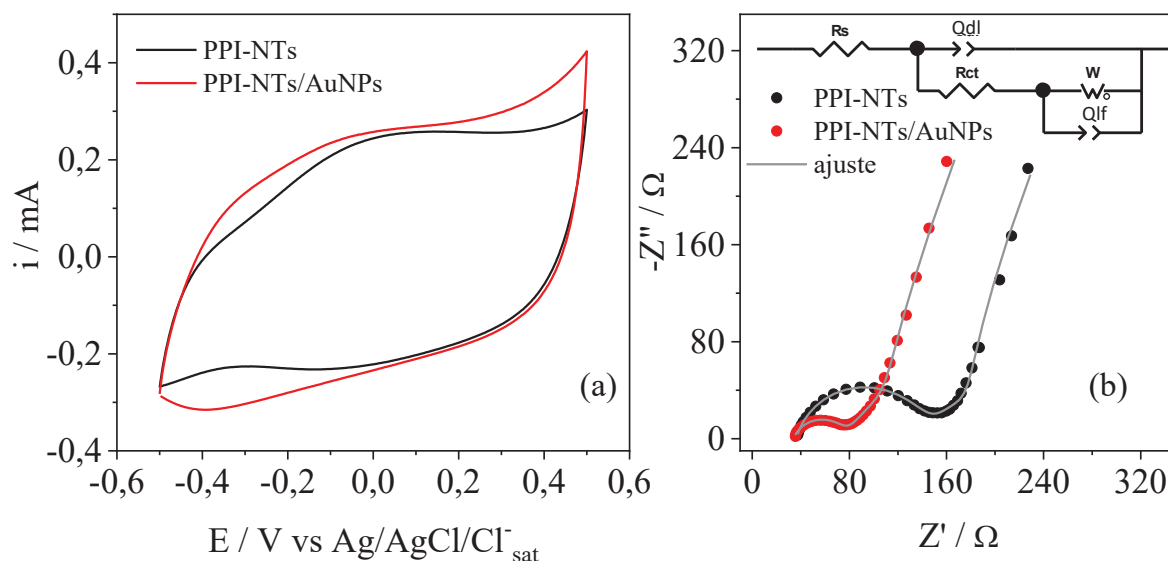
FIGURA 7 - Imagens de MET de PPI-NTs/AuNPs em duas magnificações diferentes.



FONTE: O autor (2022).

Os eletrodos modificados com PPI-NTs e AuNPs foram caracterizados por VC em PBS, que é o tampão que será utilizado na detecção das biomoléculas (FIGURA 8 (a)). Os processos característicos do PPI podem ser facilmente identificados e, na presença das AuNPs, ocorreu um aumento da corrente do voltamograma. Para entender melhor este comportamento, os materiais também foram caracterizados por EIS (FIGURA 8 (b)).

FIGURA 8 - (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) diagrama de Nyquist dos eletrodos modificados com PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs. Inserido em (b): Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS. Eletrólito= PBS.



FONTE: O autor (2022).

Os dados de EIS foram ajustados utilizando o circuito equivalente inserido na FIGURA 8 (b). Neste circuito, estão presentes a resistência em série (R_s), relacionada com a resistência do eletrólito, das conexões e dos eletrodos e o R_{ct} , relacionado com a resistência para transferir cargas na interface eletrodo/eletrólito. Usualmente, o acúmulo de cargas é representado por uma capacitância, entretanto, considerando a não idealidade do sistema, todas as capacitâncias neste estudo serão consideradas um elemento de fase constante (CPE – do inglês “*constant phase element*”). (BISQUERT et al., 1998; GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002) Assim, o circuito apresenta um CPE, representando o acúmulo de cargas não ideal na interface eletrodo/eletrólito, com um n_{dl} variando de 0 a 1, sendo que 1 é a representação de um sistema ideal (eletrodo plano), e outro CPE representando o processo de intercalação de cargas na matriz polimérica para eletroneutralizar as cargas formadas durante os processos redox, com um n_{lf} variando de 0 a 1, sendo uma unidade a representação de uma intercalação de cargas homogênea. Para o ajuste dos dados, foi necessário inserir um elemento de Warburg no circuito equivalente, que está relacionado com a difusão iônica no polímero. (GAZOTTI; MATENCIO; DE PAOLI, 1997; JOHNSON et al., 1994) Este processo foi limitante em frequências intermediárias no diagrama de Nyquist, provavelmente devido à concentração baixa do eletrólito, fazendo com que a difusão dos íons seja lenta. Os parâmetros calculados são mostrados na TABELA 1.

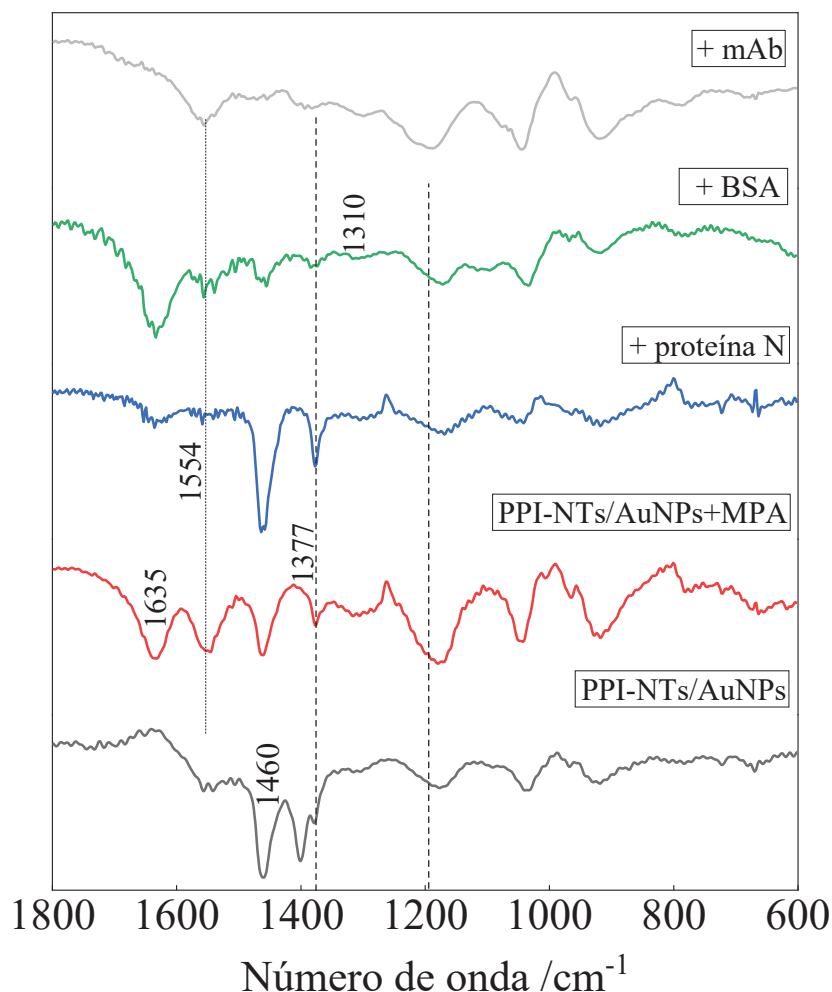
TABELA 1 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 8 (b).

Material	R_s / Ω	$Q_{dl} / \mu F s^{n-1}$	n_{dl}	R_{ct} / Ω	$Q_{lf} / mF s^{n-1}$	n_{lf}	$\sigma / \Omega s^{-1/2}$
PPI-NTs	36,30	24,50	0,84	106,8	6,60	0,85	111,6
PPI-NTs/AuNPs	34,05	54,95	0,77	43,80	5,97	0,78	91,41

Neste trabalho, as alterações nos valores dos parâmetros de EIS só serão considerados relevantes quando maiores que 10%, devido ao erro inerente ao *fitting* dos dados. As mudanças no valor de R_s não podem ser facilmente interpretadas, como discutido anteriormente. Com a deposição das AuNPs, houve um aumento nos valores de Q_{dl} , indicando uma maior área superficial, o que leva a um maior acúmulo de cargas na interface eletrodo/eletrólito. Além disso, o menor valor de n_{dl} na presença das AuNPs, indica uma superfície menos homogênea neste caso. O valor do R_{ct} diminuiu significativamente na presença das AuNPs devido à maior eletroatividade na interface eletrodo/eletrólito. Além disso, o Q_{lf} manteve-se praticamente constante na presença das AuNPs, indicando que uma quantidade similar de íons é intercalada na matriz polimérica na ausência e presença das nanopartículas metálicas, entretanto, o valor de n_{lf} sofreu uma pequena diminuição, evidenciando que a presença das AuNPs leva a uma intercalação de cargas menos homogênea no material. O coeficiente de Warburg (σ), que está relacionado com a resistência à difusão iônica, diminuiu na presença das AuNPs, provavelmente devido à melhoria dos processos redox do polímero e, consequentemente, da difusão iônica na presença das nanopartículas

Após a caracterização inicial do material, o biossensor foi construído utilizando a proteína N como biorreceptor. Esta proteína foi escolhida por ser a mais abundante no vírus, apresentar uma boa sensibilidade e seletividade em testes em soros e pode ser facilmente produzida em sistemas de expressão em *Escherichia coli*.(TOZETTO-MENDOZA et al., 2021) Cada etapa de modificação do eletrodo foi caracterizada por FTIR, conforme apresenta a FIGURA 9. O espectro do eletrodo contendo apenas PPI-NTs/AuNPs apresentou as bandas características do PPI, como em 1554 e 1460 cm^{-1} que são bandas correlacionadas com as vibrações de estiramento da ligação C-H, do anel de pirrol e da ligação C-N, respectivamente(JANG; YOON, 2003) e em 1180 e 924 cm^{-1} , indicando o estado de dopagem do PPI.(ZHANG et al., 2004)

FIGURA 9 - Espectros de FTIR após cada etapa de modificação do eletrodo.



FONTE: O autor (2022).

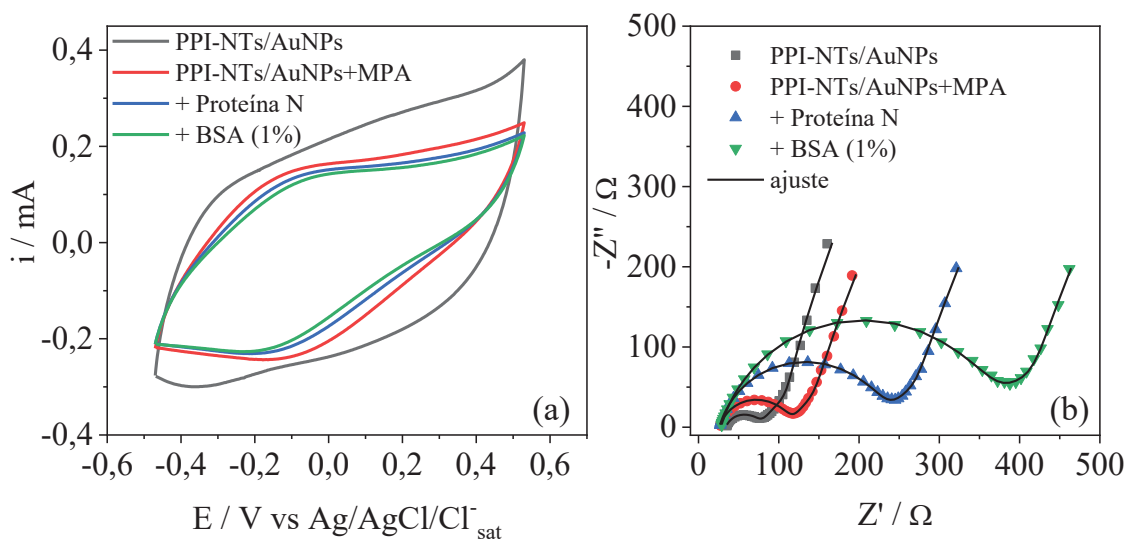
A presença do MPA no eletrodo contendo PPI-NTs/AuNPs pode ser evidenciada pelo aumento das bandas em 3450 (FIGURA S2) e 1635 cm^{-1} , relacionadas com a vibração COOH e da ligação C=O do MPA, respectivamente (ANKIREDDY; KIM, 2015) e o aparecimento das bandas em 1377 e 1554 cm^{-1} , relativas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupamento carboxilato, respectivamente (ITTEBOINA et al., 2018). A ausência da banda em 2600-2500 cm^{-1} no espectro do material contendo MPA (FIGURA S2) pode indicar que o grupamento tiol está ligado na superfície do ouro (DE BETTENCOURT-DIAS; TIGAA, 2018).

A presença da proteína N no eletrodo pode ser verificada pelo desaparecimento da banda em 1550 cm^{-1} , que evidencia que a ligação covalente por meio da ativação com EDC/NHS no grupamento carboxilato foi eficiente. Por sua vez, a presença do BSA no eletrodo é difícil de ser visualizada devido à sobreposição de bandas, mas alguns sinais podem ser encontrados, como em 1398 cm^{-1} relacionado com os grupos carboxilatos e em 1310 cm^{-1} , relativos à

vibração da amida-III.(BOCKER et al., 2017) Os eletrodos foram imersos em uma solução contendo mAb para verificar a formação do complexo antígeno-anticorpo. Após a interação com o mAb, a banda em 1554 cm^{-1} reapareceu. Esta banda foi observada anteriormente para outros complexos antígenos-anticorpos,(BARBUCCI et al., 1991) indicando que o mAb possivelmente se ligou ao antígeno no biossensor. Além disso, a banda em 1635 cm^{-1} relacionada com a ligação C=O desapareceu após a interação com o mAb, sugerindo que este se liga no grupamento carbonila do antígeno.

A construção do biossensor foi caracterizada eletroquimicamente por VC (FIGURA 10 (a)) onde uma diminuição da corrente total do voltamograma foi observada após cada etapa de modificação, evidenciando que os processos de intercalação e/ou transferência de carga são dificultados na presença das macromoléculas. Para melhor compreender as mudanças verificadas por VC, experimentos de EIS foram realizados e os diagramas de Nyquist obtidos são mostrados na FIGURA 10 (b). Os dados de EIS foram ajustados com o circuito equivalente presente na FIGURA 8 (b)) e os parâmetros obtidos estão mostrados na TABELA 2.

FIGURA 10 - (a) VC a 20 mVs^{-1} e (b) diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo de PPI-NTs/AuNPs após cada etapa de construção do biossensor.



FONTE: O autor (2022).

Os valores de R_s não podem ser propriamente discutidos devido a pequenas variações na constante de célula em cada medida. Houve uma diminuição no valor de Q_{dl} e um aumento expressivo do R_{ct} com as etapas de modificação e, provavelmente devido ao bloqueio da interface eletrodo/eletrolito na presença das espécies modificantes. O valor de σ também sofreu um aumento com as etapas de modificação, indicando que as espécies estão bloqueando a

superfície do eletrodo, dificultando a difusão iônica dentro do polímero. Os valores de Q_{lf} e n_{lf} não sofreram grandes modificações, indicando que a intercalação de cargas não sofre mudanças drásticas com a presença das macromoléculas.

TABELA 2 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 10 (b).

Eletrodo	R_s/Ω	$Q_{dl}/\mu F$ s^{-n-1}	n_{dl}	R_{ct}/Ω	Q_{lf}/mF s^{n-1}	n_{lf}	$\sigma / \Omega s^{-1/2}$
PPI-NTs/AuNPs	34,05	54,95	0,77	43,8	5,97	0,78	91,41
PPI-NTs/AuNPs+MPA	26,28	32,91	0,82	89,35	6,93	0,75	104,6
PPI-NTs/AuNPs+MPA +Proteína N	26,04	27,37	0,83	209,5	6,55	0,75	212,8
PPI-NTs/AuNPs+MPA +Proteína N+BSA	28,00	29,41	0,83	345,3	6,47	0,73	337,3

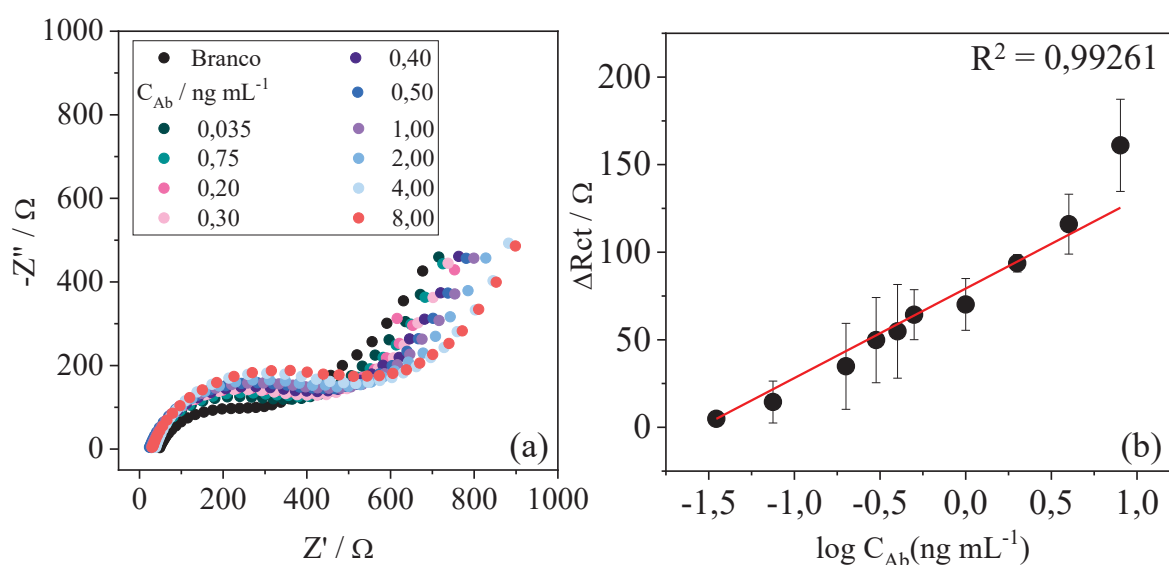
A resposta do biossensor para diferentes concentrações de mAb purificado foi estudada por EIS (FIGURA 11(a) e a respectiva curva analítica é mostrada na FIGURA 11 (b). Os dados de EIS foram ajustados conforme o circuito equivalente presente na FIGURA 8 (b). O parâmetro que apresentou maiores variações com o aumento da concentração de mAb foi o R_{ct} devido à adição de espécies isolantes na superfície do eletrodo por meio da interação antígeno-anticorpo. Assim, a curva analítica foi construída com os valores de ΔR_{ct} , que são os valores de R_{ct} obtidos para cada concentração descontados do valor do R_{ct} do branco. (BONANNI; DEL VALLE, 2010) Os experimentos foram realizados utilizando o mesmo biossensor para as diferentes concentrações de mAb. Uma relação linear do ΔR_{ct} e logaritmo da concentração de mAb foi obtida, conforme mostra a FIGURA 11 (b), em duplicata. Cabe destacar que o intuito deste estudo foi apenas estudar a potencialidade do biossensor de detectar o anticorpo e a curva não será utilizada posteriormente para quantificar a concentração de anticorpo em amostras desconhecidas. A faixa linear obtida foi de $0,035 \text{ ng mL}^{-1}$ a $8,0 \text{ ng mL}^{-1}$ e O limite de quantificação (LOQ) foi determinado como o primeiro ponto da faixa linear, sendo $0,035 \text{ ng mL}^{-1}$. A equação da regressão linear obtida foi:

$$\Delta R_{ct} = 51,11 \log [C_{Ab}] (\text{nmol L}^{-1}) + 79,24 \text{ (Equação 1)}$$

$$(R^2 = 0,99261)$$

É importante salientar que a técnica de EIS é extremamente sensível a quaisquer mudanças na configuração do experimento, bem como na superfície do material e composição do eletrólito. Este fato somado ao próprio erro do *fitting* dos dados leva a maiores valores de desvio padrão dos parâmetros calculados para as replicatas, principalmente quando realizadas com eletrodos diferentes.

FIGURA 11 - Diagramas de Nyquist obtidos com o biossensor exposto a diferentes concentrações do mAb. (b) Resposta linear obtida do ΔR_{ct} pelo log da concentração de mAb.



FONTE: O autor (2022).

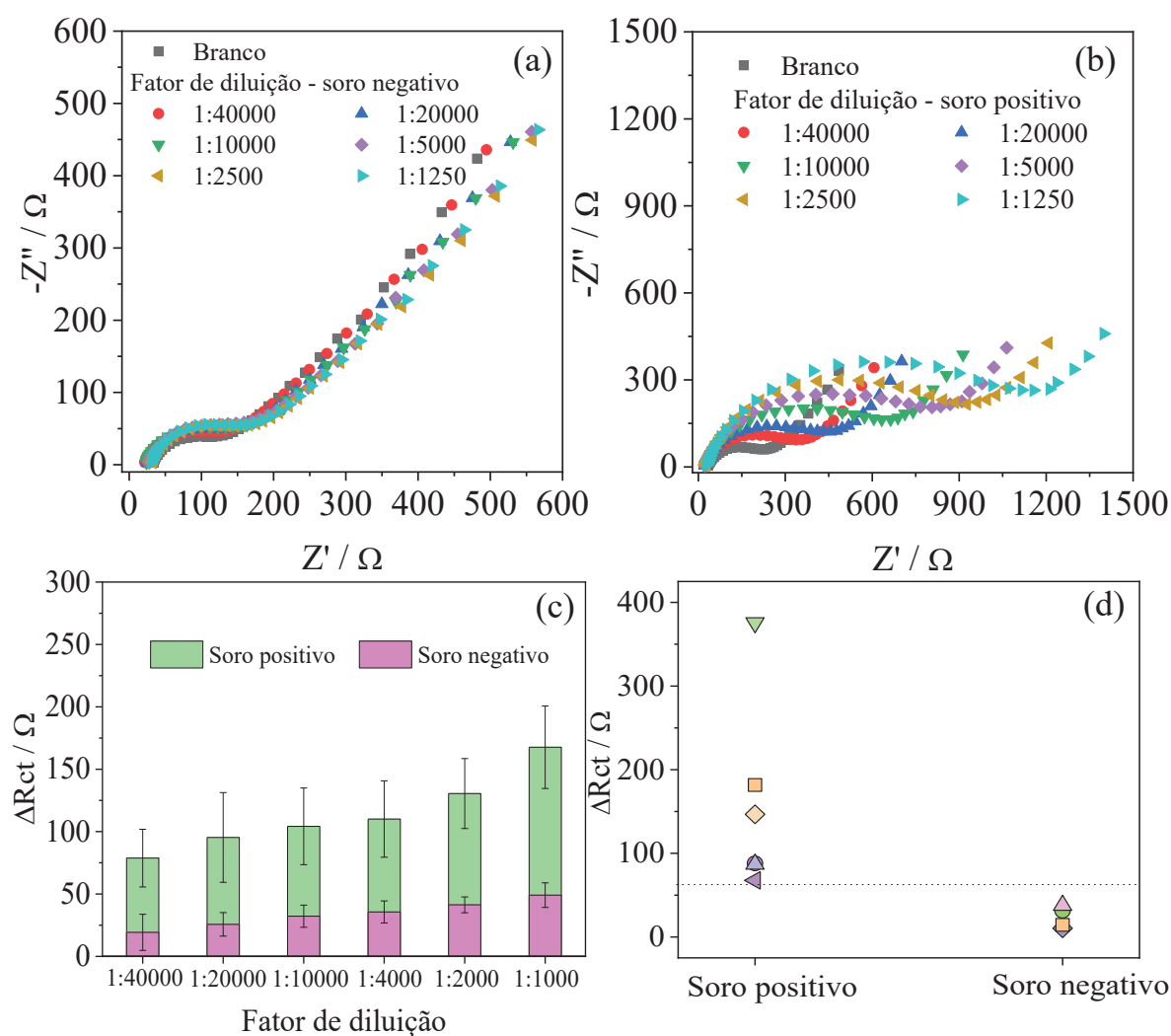
Atualmente, há poucos trabalhos na literatura utilizando a técnica de EIS para detectar anticorpos do SARS-CoV-2, (LORENZEN et al., 2022; RASHED et al., 2021; TORRENTE-RODRÍGUEZ et al., 2020; ZENG et al., 2022), sendo que a maioria emprega a proteína Spike como o biorreceptor, utiliza uma elevada concentração de antígeno (entre 0,025 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e emprega sondas redox para a detecção. O trabalho de RASHED et. al, 2021 apresentou um LOQ de 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e o trabalho de ZENG et al. 2022, um limite de detecção (LOD) de 200 ng mL^{-1} e os demais trabalhos não mostraram os valores de LOQ e LOD. Sendo assim, o biossensor construído neste trabalho é capaz de identificar concentrações muito menores de anticorpos IgG, utilizando uma menor concentração de antígeno durante a incubação e não necessita da utilização de uma sonda redox para realizar a detecção, além de ser construído em eletrodos baratos e descartáveis.

A resposta do biossensor desenvolvido neste trabalho foi avaliada frente a diferentes diluições de soros positivos (de indivíduos que tiveram COVID-19) e negativos. A FIGURA

12 mostra um exemplo da detecção em soro negativo (a) e soro positivo (b), onde se observa que a alteração do R_{ct} em diferentes diluições do soro negativo é baixa, enquanto para o soro positivo a variação é bastante expressiva.

A resposta do ΔR_{ct} para diferentes diluições de um mesmo soro positivo e negativo foi avaliada usando quatro eletrodos distintos para obter a reprodutibilidade do sistema e da técnica em geral, como pode ser verificado na FIGURA 12 (c). É possível verificar a resposta superior do soro positivo em relação ao negativo em todas as diluições, mesmo em amostras muito diluídas (1:40000), mostrando a possibilidade de detecção de anticorpos com alta confiabilidade.

FIGURA 12 - Resposta de EIS do biossensor em um soro (a) negativo (b) positivo. (c) Reprodutibilidade ($n=4$) do ΔR_{ct} em diferentes fatores de diluição (V:V) de um soro positivo vs. negativo. (d) Resposta de diferentes soros positivos vs. negativos ($n=10$) em um fator de diluição de 1:10000.



FONTE: O autor (2022).

A resposta imunológica é individual e varia de acordo com o intervalo de tempo decorrido após a infecção, assim, espera-se que cada amostra de soro tenha um comportamento diferente. Por esta razão, 10 amostras de soro foram testadas (4 negativas e 6 positivas), usando o fator de diluição de 1:10000, conforme mostra a FIGURA 12 (d). Para discriminar os resultados, foi calculado o valor de *cut-off* de acordo com a seguinte equação:(ELLEIDGE et al., 2021; JACOBSON, 1998)

$$Cut-off = \bar{x} + 3 \times STD \text{ (Equação 2)}$$

onde $\bar{x}$ é a média e *STD* é o desvio padrão da resposta dos soros negativos individuais.

Foi possível separar todos os soros positivos dos negativos utilizando o *cut-off* estabelecido na Equação 2, exceto um soro que obteve uma resposta no limite do *cut-off*, podendo ser o indício de baixas concentrações de anticorpo. Entretanto, utilizando a Equação 2 com um fator de $2 \times STD$, utilizado por alguns biossensores da literatura,(OKAFOR et al., 2014; RAMOS-JESUS et al., 2011) é possível separar todos os soros positivos dos negativos. Assim, os resultados demonstram o grande potencial de utilizar o biossensor desenvolvido em amostras reais, com baixas possibilidades de falsos positivos/negativos.

6.2 BIOSSENSORES PARA OS ANTÍGENOS DO SARS-COV-2

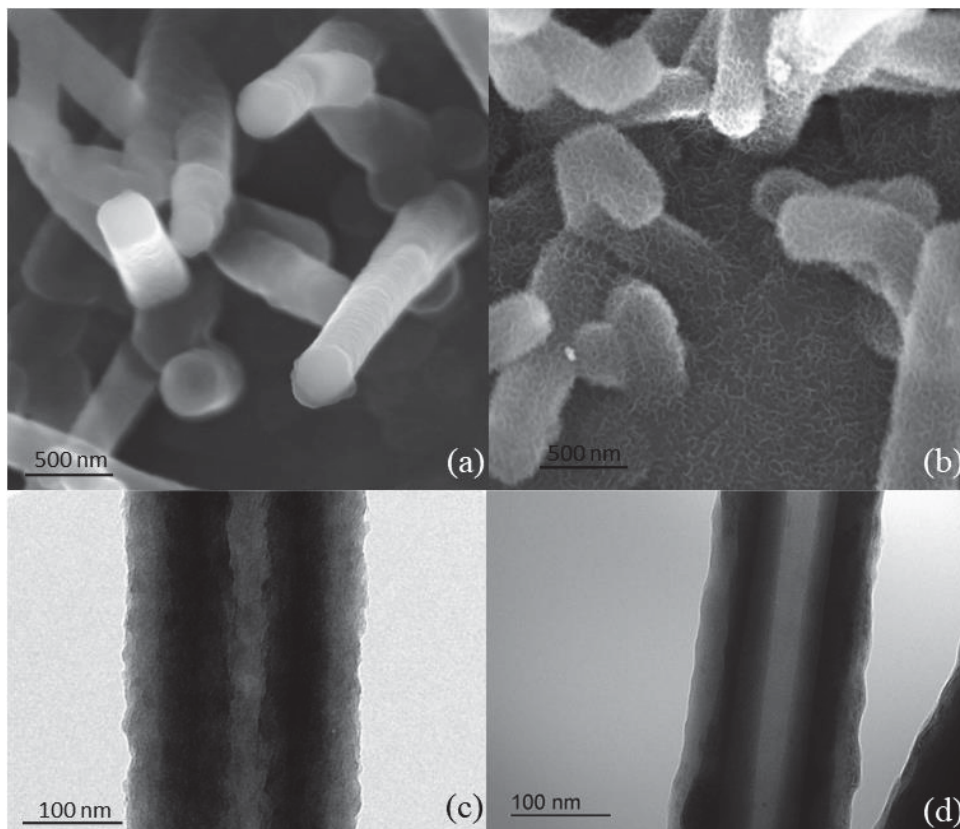
PPI-NTs e PPI-NTs/Ni(OH)₂ foram depositados eletroquimicamente em eletrodos SPCE e caracterizados por imagens de MEV e MET, como mostra a FIGURA 13. A reação de deposição do Ni(OH)₂ está presente nas equações 3 e 4. Nesta reação, ocorre a redução eletroquímica do íon nitrato, aumentando o pH do meio próximo a superfície do eletrodo e precipitando o Ni(OH)₂.



Na imagem de MEV (FIGURA 13 (a)) é possível visualizar que os eletrodos modificados com PPI-NTs apresentam a estrutura nanotubular, conforme obtido nos eletrodos de malha de aço. Na presença de Ni(OH)₂ (FIGURA 9 (b)), os nanotubos são recobertos com um filme fino de nanoflocos de Ni(OH)₂, característico deste material.(JIANG et al., 2011; WOLFART et al., 2016) As imagens de MET (FIGURA 13 (c,d)) são bastante similares para os eletrodos de PPI-NTs e PPI-NTs/Ni(OH)₂, mostrando a cavidade do nanotubo e a superfície

rugosa do material. Isto evidencia que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi depositado como um filme muito fino nos nanotubos, sem apresentar diferenças nas imagens de MET.

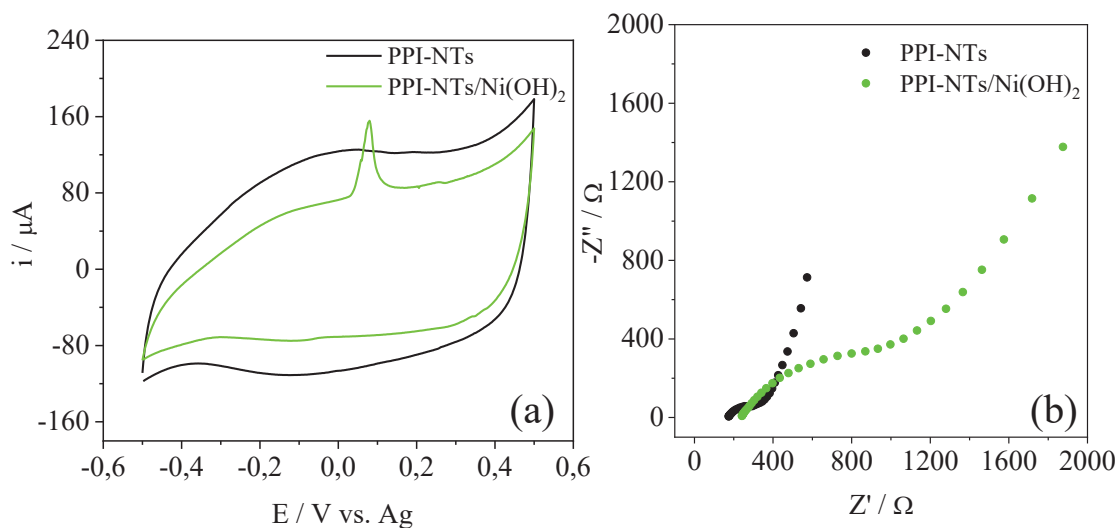
FIGURA 13 - Imagens de MEV e MET, respectivamente, dos eletrodos modificados com (a,c) PPI-NTs e (b,d) PPI/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



FONTE: O autor (2022).

Os eletrodos modificados foram caracterizados por VC, como mostra a FIGURA 14 (a). Ambos os eletrodos apresentam um perfil voltamétrico com uma corrente capacitiva elevada e processos redox discretos, característicos dos PPI-NTs. Na presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, houve a diminuição da corrente do voltamograma- e o surgimento de um pequeno pico de oxidação em 80 mV, relacionado ao par $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$. O pico de redução não é visível no voltamograma, provavelmente por conta da corrente capacitiva elevada dos PPI-NTs. O pico de oxidação bem definido e distante da evolução de oxigênio indica a presença da fase α do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. (GAO et al., 2014; LORENZEN et al., 2018)

FIGURA 14 - Caracterização eletroquímica dos eletrodos usando (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) EIS em ocp. Eletrólito= PBS pH 7,4.



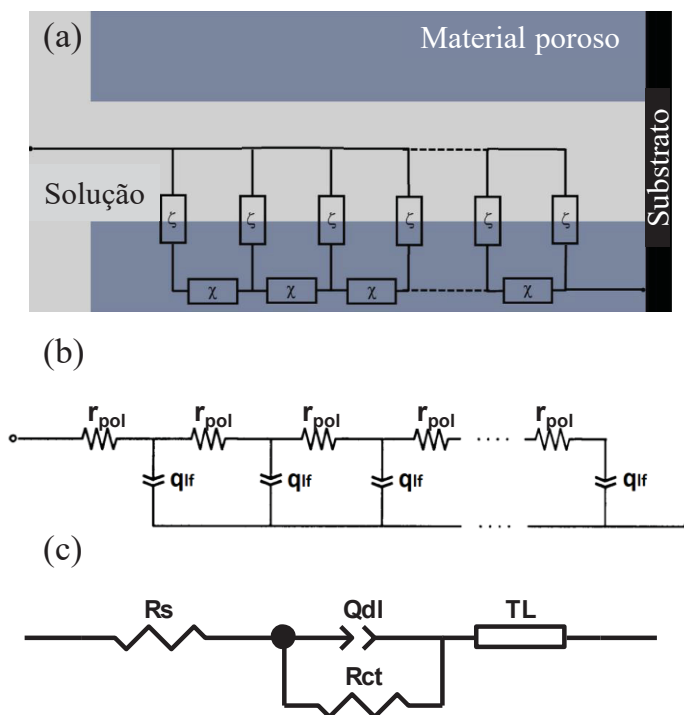
FONTE: O autor (2022).

Os materiais também foram caracterizados por EIS, como mostra a FIGURA 14 (b). O diagrama de Nyquist apresenta duas linhas retas, a primeira, aproximando-se de 45° em altas frequências, está relacionada com o transporte eletrônico no polímero condutor e se torna presente devido à queda ôhmica de potencial dentro dos poros do material.(BISQUERT, 2002) A segunda reta, aproximando-se de 90° em baixas frequências, está relacionada ao acúmulo de cargas na matriz polimérica para manter a eletroneutralidade das cargas durante o processo de oxidação.(WOLFART et al., 2017) O semicírculo entre as duas retas está relacionado aos processos de transferência de carga e a dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito.(SOARES et al., 2019; WOLFART et al., 2017)

Usualmente, os dados de EIS podem ser representados por um modelo de circuito equivalente, formado por uma combinação de resistores, capacitores e indutores. A proposta do modelo de circuito equivalente depende principalmente do entendimento do sistema. O sistema contendo eletrodos modificados por polímeros condutores é muito estudado na literatura.(FERLONI; MASTRAGOSTINO; MENEGHELLO, 1996; GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002; GAZOTTI; MATENCIO; DE PAOLI, 1997; MARCHESI et al., 2015) Entretanto, dependendo do material em estudo, um modelo mais complexo pode ser utilizado para representar a natureza porosa do filme, onde uma queda de potencial dentro dos poros é significativa. Neste caso, o modelo de linha de transmissão é mais adequado.(CHRISTINELLI; GONÇALVES; PEREIRA, 2016; GARCIA-BELMONTE et al., 2001; GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002)

Assim, considerando a natureza porosa dos materiais, um circuito equivalente contendo linha de transmissão (TL, do inglês “*transmission line*”) foi utilizado para ajustar os dados de EIS.(GARCIA-BELMONTE et al., 2001; GAZOTTI; MATENCIO; DE PAOLI, 1997; PESQUEIRA et al., 2022) Um modelo de canal único foi usado para ajustar os dados e calcular os parâmetros da impedância, como mostra a FIGURA 15 (a). O elemento distribuído χ é uma impedância por unidade de comprimento ($\Omega \text{ m}^{-1}$), transversal à superfície externa macroscópica, isto é, representa a possível queda de potencial no filme polimérico.

FIGURA 15 - (a) Linha de transmissão de canal simples com elementos distribuídos de impedância representando o material poroso (χ) e o acúmulo de cargas na matriz polimérica (ζ). (b) Linha de transmissão e (c) circuito equivalente usados para ajustar os dados de EIS.



FONTE: O autor (2022).

O elemento distribuído ζ é um comprimento de impedância ($\Omega \text{ m}$), paralelo à superfície macroscópica, onde é considerado um acúmulo de cargas no filme polimérico para manter a neutralidade de cargas durante o processo de oxidação.

Levando em consideração o modelo de difusão e acúmulo de carga proposto por Bisquert et al.(CUI; ZHOU, 2020; GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002) uma resistência (r_{pol}) foi considerada como o elemento distribuído χ , relacionada com o transporte eletrônico no

polímero e um elemento de fase constante (q_{lf}) foi considerado como o elemento distribuído ζ , relacionado com o acúmulo de carga na matriz polimérica (FIGURA 15 (b)).

Uma resistência em série (R_s) representando os cabos, coletores de corrente e resistências do eletrólito foi adicionada em série ao elemento de linha de transmissão, bem como uma resistência em paralelo com um CPE, relacionados com a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a capacitância de dupla camada elétrica (Q_{dl}) na interface eletrodo/eletrólito (FIGURA 15 (c)). Os parâmetros de EIS calculados são mostrados na TABELA 3.

TABELA 3 - Parâmetros calculados por meio do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 14 (b).

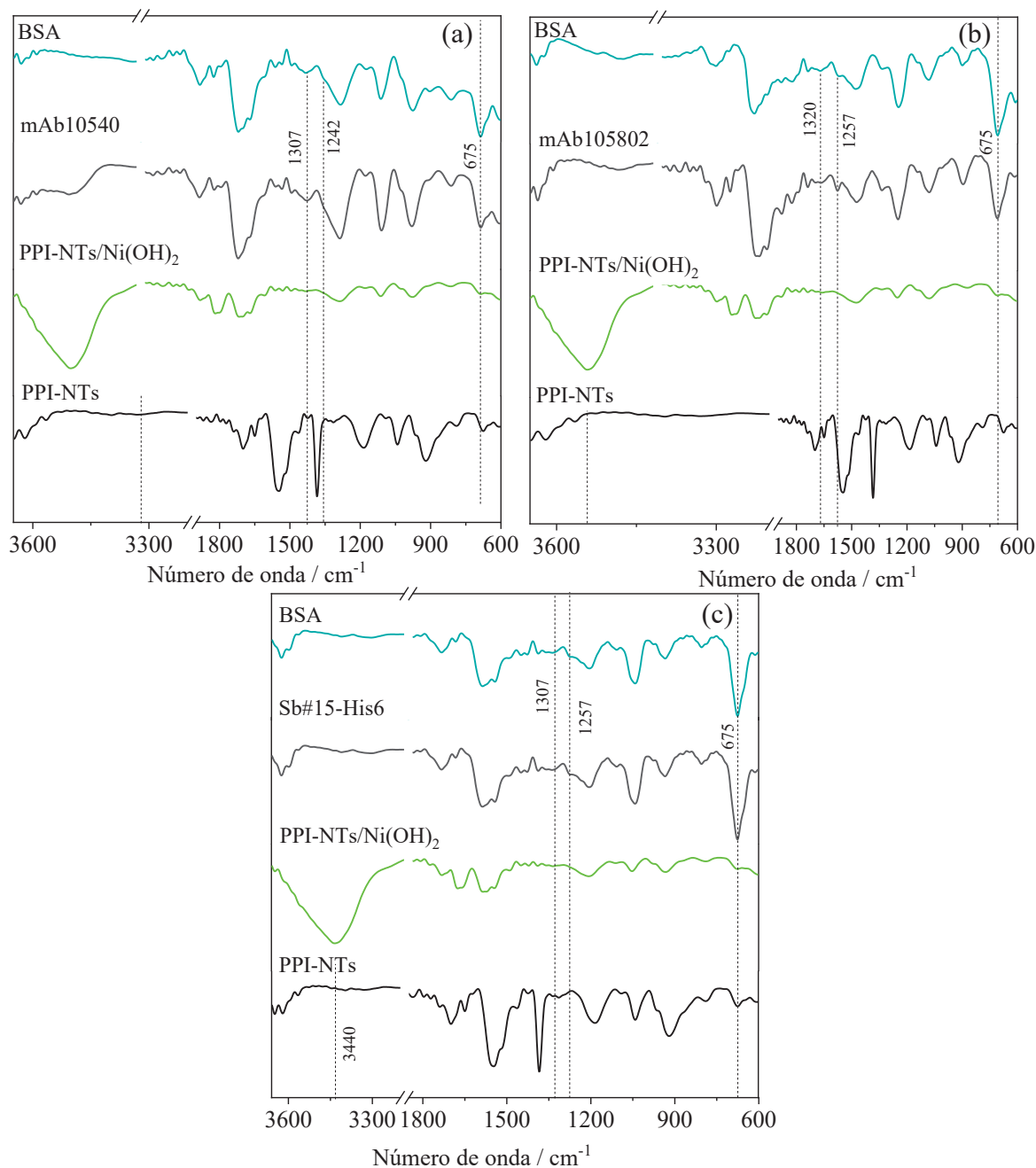
Parâmetro	PPI-NTs	PPI-NTs/Ni(OH) ₂
R_s/Ω	168,3	224
$Q_{dl}/mF\ s^{-1}$	0,10	0,06
n_{dl}	0,82	0,83
R_{ct}/Ω	73,4	345,6
r_{pol}/Ω	419,7	2606
$q_{lf}/mF\ s^{-1}$	1,93	1,10
n_{lf}	0,81	0,82

As variações nos valores de R_s estão relacionadas a mudanças na constante de célula a cada novo experimento realizado, não podendo ser discutidas. Após a deposição de Ni(OH)₂, houve uma pequena diminuição no Q_{dl} e um grande incremento no R_{ct} , indicando que a interface do material se tornou menos eletroativa e com uma área eletroativa ligeiramente menor na presença do Ni(OH)₂. Os valores de r_{pol} aumentaram significativamente na presença do Ni(OH)₂, indicando um aumento da dificuldade no transporte eletrônico neste material. O aumento de R_{ct} e r_{pol} na presença de Ni(OH)₂ é esperado uma vez que a EIS foi realizada em ocp (em torno de 10 mV), onde a forma isolante do material Ni(OH)₂ está presente, (BARRAL; MAXIMOVITCH; NJANJO-EYOKE, 1996) dificultando não apenas o transporte eletrônico no material, mas também bloqueando alguns sítios eletroativos do polímero na interface/eletrodo eletrólito. Como comentado acima na VC, o Ni(OH)₂ pode ser oxidado ao material condutor e eletroativo NiOOH em 80 mV. O parâmetro q_{lf} diminuiu na presença de Ni(OH)₂, o que também pode estar relacionado ao bloqueio dos sítios eletroativos do polímero, dificultando a intercalação iônica na matriz do PPI, além disso, as partículas de Ni(OH)₂ possuem uma carga superficial negativa (LORENZEN et al., 2018) sendo possível contribuir para a neutralidade de

cargas do PPI durante a sua oxidação, precisando de menos íons para fazer este contrabalanceamento.

Cada etapa de construção do biossensor foi caracterizada por FTIR, como mostra a FIGURA 16.

FIGURA 16 - Caracterização de cada passo da construção do biossensor de (a) mAb10540, (b) mAb105802 e (c) Sb#15-His6 por FTIR.



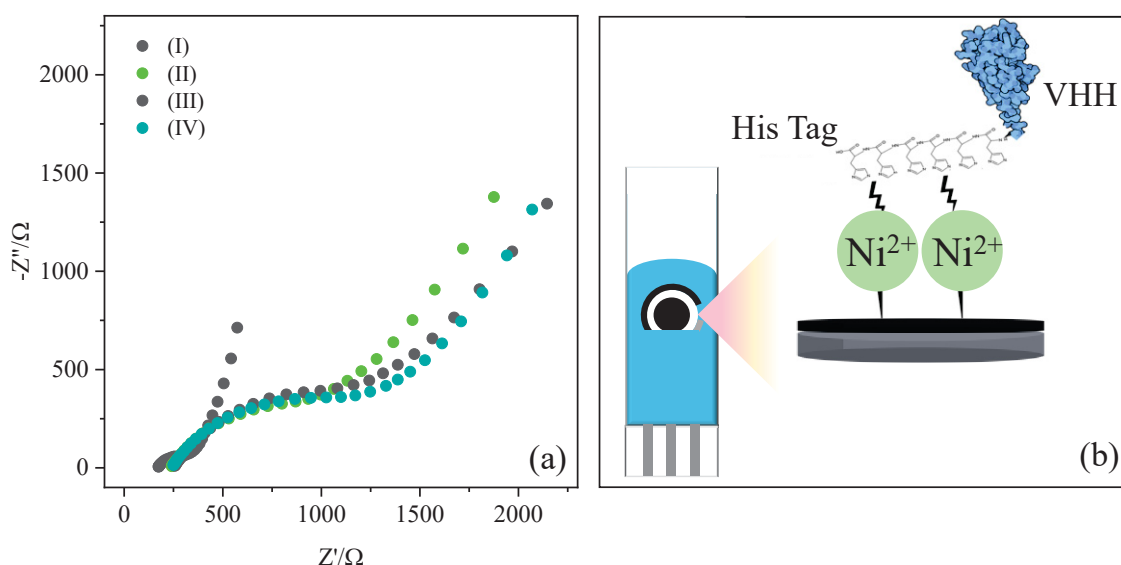
FONTE: O autor (2022).

O espectro do PPI mostra bandas características deste polímero, como e 920 e 1186 cm^{-1} , indicando a dopagem do PPI,(ZHANG et al., 2004) em 1042 cm^{-1} relacionada com a vibração C-H no plano e em 1552 e 1472 cm^{-1} , referentes às vibrações dos anéis de pirrol.(YANG et al., 2005) Após a deposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, houve o aparecimento de uma banda em 3440 cm^{-1} , relacionadas às vibrações O-H das ligações de hidrogênio das moléculas de água presentes no espaço interlamelar do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e aos grupamentos -OH que não estão comprometidos com ligações de hidrogênio.(RAMESH; KAMATH, 2006; XU et al., 2008)

Após a imobilização do mAb10540 (FIGURA 16 (a)), mAb105802 (FIGURA 16 (b)) e Sb#15-His6 (FIGURA 16 (c)), ocorreu o aparecimento das bandas em 1307 cm^{-1} (1320 cm^{-1} para o mAb105802) e 1257 cm^{-1} (1242 cm^{-1} para o mAb10540), que estão relacionadas ao α -hélice e folha β das amidas III, respectivamente, (BARBUCCI et al., 1991) e em 675 cm^{-1} , atribuído à vibração do tipo *wagging* dos grupamentos $-\text{NH}_2$ e $-\text{NH}$.(AHMAD et al., 2016) evidenciando que as proteínas foram imobilizadas nos eletrodos. Além disso, a banda em 3440 cm^{-1} desapareceu após a imobilização dos anticorpos, mostrando que as vibrações -OH do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram dificultadas por conta da interação com as biomoléculas. Não foi possível verificar mudanças nos espectros após a imobilização do BSA devido à sobreposição com as bandas referentes aos anticorpos.

A construção dos biossensores foi monitorada por EIS, como mostra a FIGURA 17 (a) para o Sb#15-His6, a FIGURA S3 (a) para o mAb10540 e FIGURA S3 (b) para o mAb105802.

FIGURA 17 - (a) Caracterização de cada etapa da construção do biossensor de Sb#15 medidas de EIS em ocp. I: PPI-NTs, II: PPI-NTs/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$, III: PPI-NTs/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Sb#15-His6, IV: PPI-NTs/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Sb#15-His6/BSA. (b) Representação esquemática do biossensor construído.



Os dados de EIS da FIGURA 17 (a) foram ajustados de acordo com o circuito equivalente presente na FIGURA 15 e os resultados obtidos são mostrados na TABELA 4.

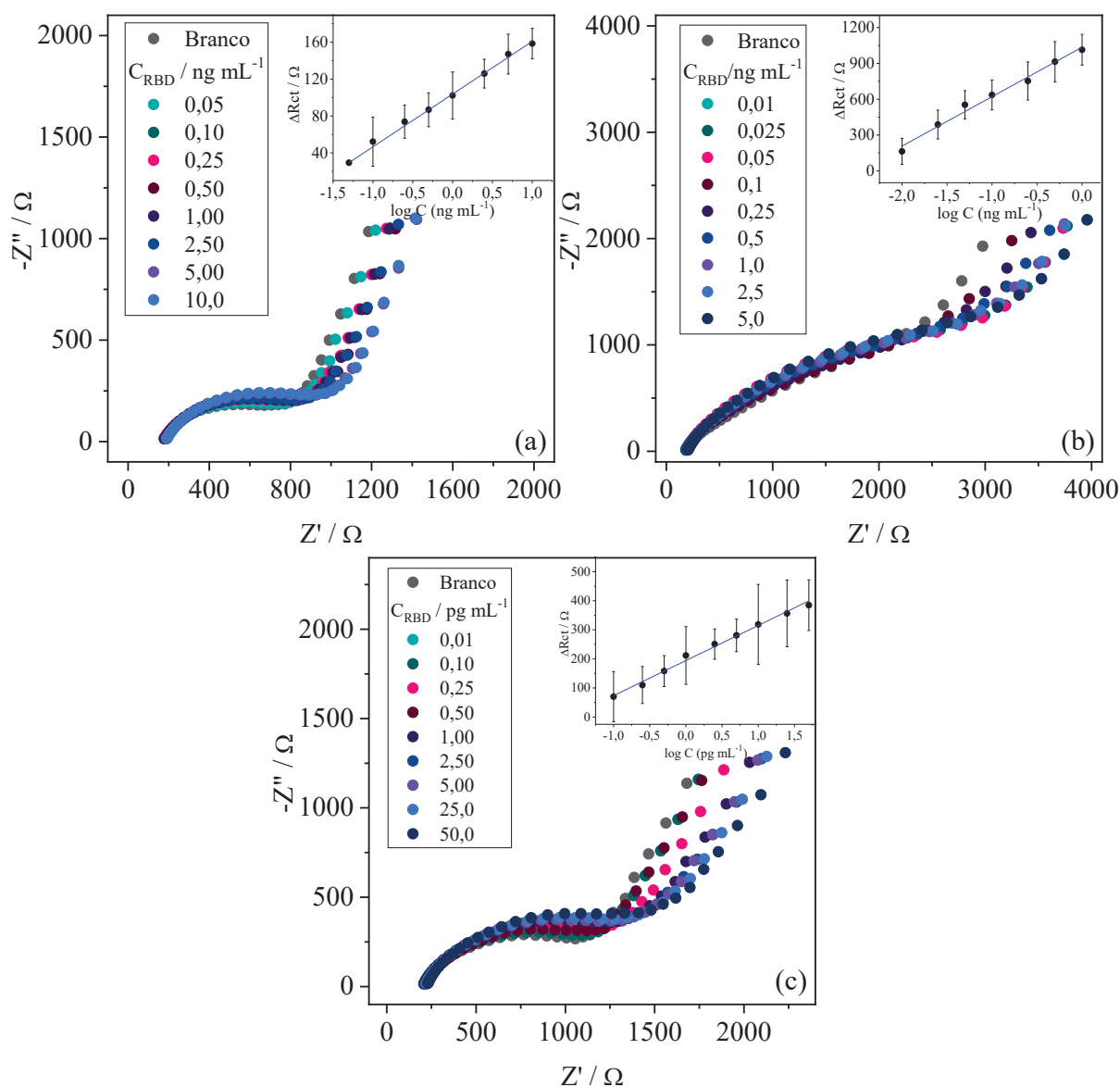
TABELA 4 - Parâmetros calculados a partir do ajuste dos dados de EIS da FIGURA 17 (a).

Parâmetro	PPI-NTs/Ni(OH) ₂	PPI-NTs/Ni(OH) ₂ /Sb#15-His6	PPI-NTs/Ni(OH) ₂ /Sb#15-His6/BSA
R_s/Ω	224	238,1	228,3
$Q_{dl}/mF\ s^{-1}$	0,06	0,06	0,04
n_{dl}	0,83	0,79	0,73
R_{ct}/Ω	345,6	496,6	612,0
r_{pol}/Ω	2606	2979	2392
$q_{lf}/mF\ s^{-1}$	1,10	1,18	1,10
n_{lf}	0,82	0,81	0,79

Alguns parâmetros da EIS mostraram mudanças significativas após cada etapa de construção do biossensor. A principal alteração foi no R_{ct} , que aumentou significativamente após a adição dos anticorpos e do BSA. Isto indica que as biomoléculas foram imobilizadas nos eletrodos com sucesso, bloqueando parcialmente os sítios eletroativos do material, o que levou ao aumento da resistência de transferência de carga. Além disso, a diminuição de aproximadamente 30% no valor de Q_{dl} foi observada após a imobilização de BSA, indicando que a área eletroativa do material sofreu uma diminuição na presença das biomoléculas isolantes. Por fim, os valores de r_{pol} , q_{lf} e n_{lf} não sofreram mudanças significativas após a imobilização dos anticorpos e do BSA, sugerindo que o transporte eletrônico e os processos de intercalação de carga no material não foram afetados pela presença das biomoléculas. A FIGURA 17 (b) mostra uma representação do biossensor construído.

Primeiramente, os biossensores foram empregados para a detecção do RBD da proteína Spike comercial, para a comparação do desempenho analítico dos anticorpos. Diferentes concentrações de RBD foram detectadas utilizando os biossensores construídos com mAb10540 (FIGURA 18 (a)), mAb105802 (FIGURA 18 (b)) e Sb#15-His6 (FIGURA 18 (c)).

FIGURA 18 - Resposta de EIS do biossensor frente a diferentes concentrações do RBD da proteína Spike em PBS para os biossensores desenvolvidos com (a) mAb10540, (b) mAb105802 e (c) Sb#15-His6. As curvas analíticas correspondentes estão inseridas nas figuras.



FONTE: O autor (2022).

Os diagramas de Nyquist evidenciam a tendência do aumento do diâmetro do semicírculo com o aumento da concentração de RBD, indicando que a EIS é uma boa técnica para detectar o RBD por meio do monitoramento das variações no R_{ct} . Os dados de EIS foram ajustados de acordo com o circuito equivalente presente na FIGURA 15 e os valores de ΔR_{ct} , que é a diferença entre o R_{ct} de cada concentração e o R_{ct} do branco, foram plotados vs. o log da concentração para cada anticorpo a fim de construir as curvas analíticas (inseridas nas FIGURA 18 (a-c)). Novamente, o intuito da construção da curva analítica é verificar a potencialidade do biossensor de detectar as amostras de RBD da proteína Spike e comparar os

diferentes biossensores produzidos, sendo que não será utilizada posteriormente para a quantificação de concentrações desconhecidas desta proteína.

A faixa de trabalho linear para detecção do RBD usando os biossensores contendo mAb10540, mAb105802 e Sb#15-His6 foi 0,05 a 10 ng mL⁻¹, 0,01 a 5,0 ng mL⁻¹ e 0,01 a 50 pg mL⁻¹, respectivamente. Sendo assim, o Sb#15-His6 apresentou o menor valor de limite de quantificação (LOQ) entre os diferentes anticorpos, conseguindo quantificar 10 fg mL⁻¹ de RBD. A equação da regressão para os biossensores contendo mAb10540, mAb105802 e Sb#15-His6 são apresentadas nas Equações 5, 6 e 7, respectivamente.

$$\Delta R_{ct}(\Omega) = 15,18 \log [\text{RBD}] (\text{ng mL}^{-1}) + 103,74 (R^2 = 0,9989) \quad \text{Equação (5)}$$

$$\Delta R_{ct}(\Omega) = 414,77 \log [\text{RBD}] (\text{ng mL}^{-1}) + 1035,99 (R^2 = 0,9853) \quad \text{Equação (6)}$$

$$\Delta R_{ct}(\Omega) = 120,79 \log [\text{RBD}] (\text{ng mL}^{-1}) + 556,71 (R^2 = 0,9911) \quad \text{Equação (7)}$$

As regressões evidenciam que a sensibilidade do Sb#15-His6 foi maior do que o mAb10540 e menor que o mAb105802. Apesar disto, o menor valor de LOQ para o biossensor contendo Sb#15-His6 mostra o potencial de utilizar o VHH para detectar pequenas concentrações de RBD, o que significa a identificação da infecção precoce por SARS-CoV-2.

O biossensor proposto utilizando VHH foi comparado a outros biossensores reportados em literatura para a detecção de antígenos do SARS-CoV-2 por EIS, como mostra a TABELA 5. O biossensor de Sb#15-His6 mostrou ótimos resultados quando comparado aos demais trabalhos, especialmente em relação a concentração do elemento de biorreconhecimento imobilizado e o tempo de detecção. Por exemplo, EHSAN et al. 2021 construiu um biossensor baseado em grafeno/eletrodos de carbono e anticorpos IgG para detectar a RBD da proteína Spike. O LOQ obtido foi de 0,25 fg mL⁻¹, que é menor que o obtido neste trabalho, porém foi utilizado 30 mg mL⁻¹ de anticorpo na etapa de imobilização, muito maior que o utilizado neste trabalho (100 ng mL⁻¹). O mesmo pode ser discutido com o trabalho de RAHMATI et al., 2021b, que obteve uma faixa linear de trabalho de 0,25 fg mL⁻¹ – 1 µg mL⁻¹. AYDIN et al. 2021 propuseram um biossensor baseado em eletrodos de ITO modificados com AuNPs para a detecção da RBD, usando apenas 4,4 ng mL⁻¹ de anticorpo imobilizado. Os resultados mostraram uma faixa linear de 0,002 - 100 pg mL⁻¹, que é maior que o obtido com o biossensor de Sb#15-His6, porém utilizando o tempo de detecção de 60 min, em contraste com 15 minutos deste trabalho. Além disso, o biossensor de Sb#15-His6 é montado em um SPCE sendo um sistema portátil e miniaturizado, em contraste ao eletrodo de ITO e a utilização de uma célula de 3 eletrodos.

TABELA 5 - Comparação do desempenho analítico do biossensor construído neste trabalho com outros trabalho.

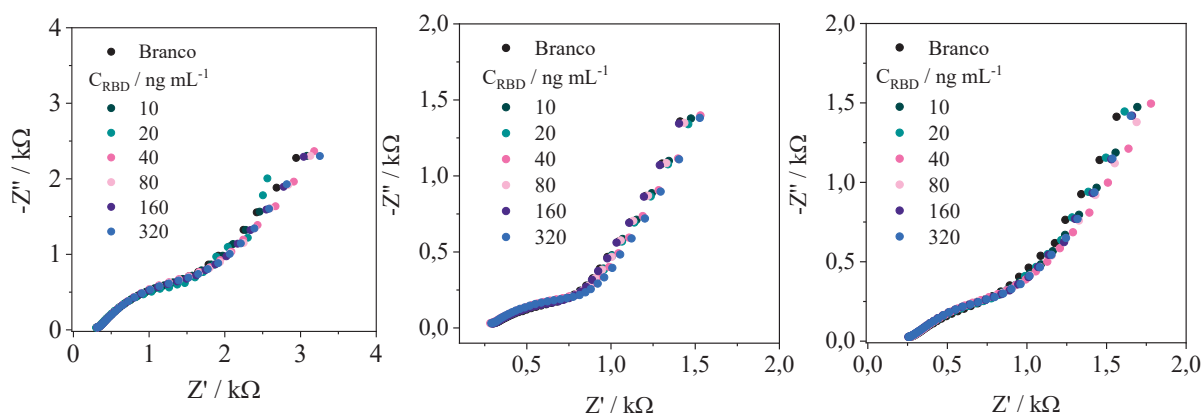
Eletrodo	Elemento de biorreconhecimento (conc./ ng mL ⁻¹)	Amostra	Tempo de detecção/ min	Faixa linear / pg mL ⁻¹	LOQ / pg mL ⁻¹	Obs.	Ref.
SPCE ¹ / Grafeno/ Carbono	Anticorpo IgG/ (30×10 ⁹) Anticorpo IgG anti Spike S1 + Proteína A (30×10 ⁹)	Amostra nasofaríngea enriquecida com RBD e [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	5	25×10 ⁻⁵ - 1×10 ³ 25×10 ⁻⁵ - 1×10 ⁶	25×10 ⁻⁵	Portátil	(EHSAN; KHAN, 2021)
SPCE/ nanocubos de Cu ₂ O	Anticorpo IgG (30×10 ⁶)	Proteína Spike em PB e [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	20	25×10 ⁻⁵ - 1×10 ⁶	-	Portátil	(RAHMA TI et al., 2021b)
SPCE	ACE2 (0,32×10 ⁶)	Proteína Spike em PBS ou saliva com [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	4	20×10 ⁻⁵ - 1×10 ⁵ (PBS) 0,1 - 1×10 ⁵ (saliva)	7,26 10 ⁻³ (PBS) 463 (saliva)	Portátil	(TORRES et al., 2021)
SPCE	Anticorpo anti proteína N (50×10 ⁶)	Proteína N em PBS e [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	30	1 - 1×10 ⁴	-	Portátil	(SALAHANISH et al., 2022)
SPCE/AuNP	Anticorpo anti proteína N (2×10 ⁶)	Proteína N em PBS e [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	40	10 - 1×10 ⁵	-	Portátil	(WU; CHIANG; CHIANG, 2022)
Eletrodo de carbono vítreo/rGO ₄	Anticorpo anti Spike S1 (2,5 ×10 ⁶)	RBD da proteína Spike em PBS e [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	-	1,6×10 ⁵ – 1,25×10 ⁶ 2,5×10 ⁶ - 40×10 ⁶	-	Célula de 3 eletrodos	(ZACCAR IOTTO et al., 2021)
ITO/ AuNPs	Anticorpo anti RBD (4,4 ×10 ³)	RBD da proteína Spike em KCl e [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-}	60	0,002 – 100,0	-	Célula de 3 eletrodos	(AYDIN; AYDIN; SEZGINT ÜRK, 2021)
Eletrodo de carbono vítreo/Bi ₂ WO ₆ /Bi ₂ S ₃	Anticorpo anti proteína N (20 ×10 ⁶)	Proteína N em saliva e H ₂ O ₂	30	0,01 – 1,00	-	Célula de 3 eletrodos	(KARAM AN et al., 2021)
SPCE/ PPI-NTs/Ni(OH) ₂	VHH Sb#15-His6 anti RBD da proteína Spike (100)	RBD da proteína Spike em PBS	15	0,01 – 50,0	0,01	Portátil	Este trabalho

O VHH possui uma massa molecular 10 vezes menor que o os IgGs e, portanto, um maior número de moléculas em solução é necessário para a imobilização no biossensor. Entretanto, seu tamanho menor é vantajoso, sendo possível imobilizar mais moléculas em uma

mesma área de eletrodo, aumentando a superfície de interação com o antígeno e, consequentemente, a sensibilidade. Por isso, é necessário aumentar a concentração do IgG para obter a mesma sensibilidade que o Sb#15-His6, levando ao aumento do custo de produção. Isso se torna ainda mais significativo quando levado em consideração que os anticorpos IgG são produzidos em sistemas de expressão de células de mamíferos, que são mais caros e complexos. Em contrapartida, o VHH Sb#15-His6 é produzido com um grande rendimento em um sistema de expressão em bactéria, sendo muito mais simples e tendo um custo menor de produção. Assim, o biossensor é construído com uma pequena massa de VHH e sem precisar da utilização de uma sonda redox para a detecção do analito, tornando o sistema mais barato, além de ser um método rápido, sensível, seletivo e portátil para detecção de pequenas concentrações de RBD.

Uma versão de controle do biossensor foi construída seguindo o mesmo procedimento mas utilizando o Sb#15 sem a cauda de histidina para avaliar se o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pode efetivamente se ligar ao Sb#15 por meio de interações com o grupamento $-\text{NH}_2$, como relatado anteriormente para outros biorreceptores. (RAHMATI et al., 2021a; RAHMATI; ROUSHANI; HOSSEINI, 2022) Os diagramas de Nyquist de biossensores construídos com 1000 ng mL^{-1} de Sb#15 na presença de RBD são mostrados na FIGURA 19.

FIGURA 19 - Exemplo de detecção da RBD usando um biossensor construído com 1000 ng mL^{-1} de Sb#15 sem a cauda de histidina.



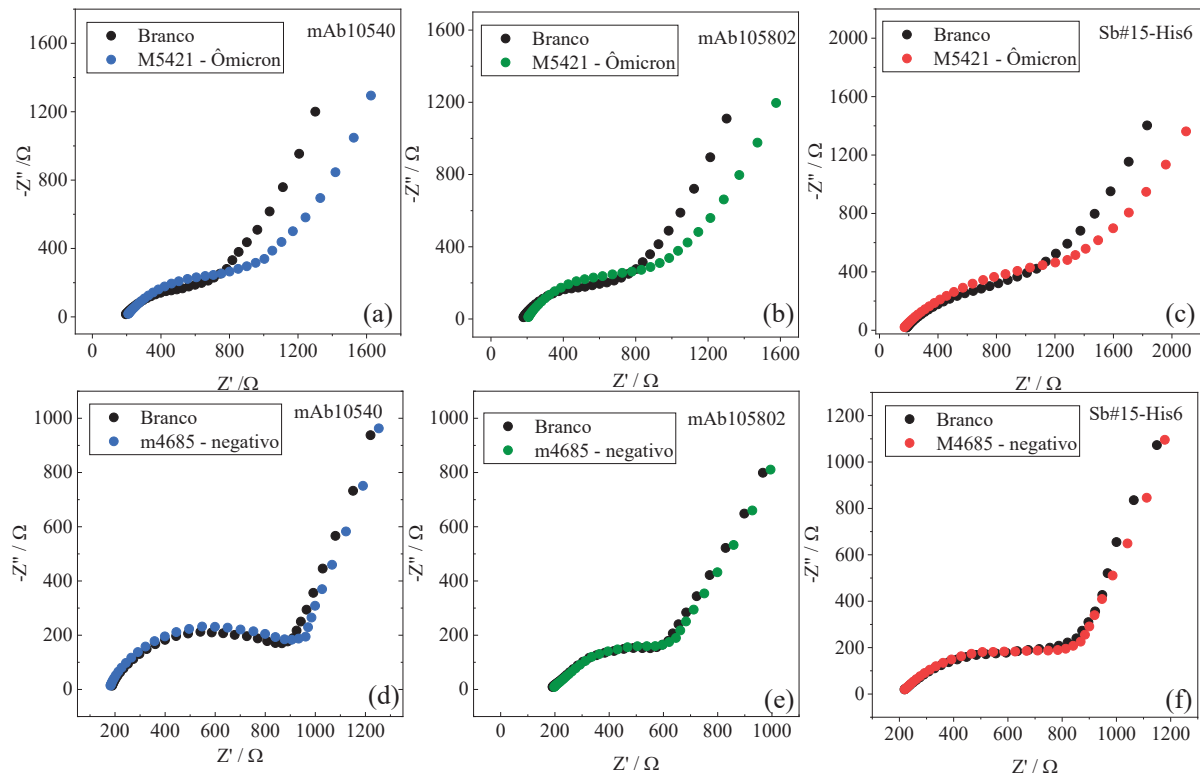
FONTE: O autor (2022).

Os resultados indicam que o biossensor não detectou o RBD mesmo em altas concentrações (320 ng mL^{-1}) e usando uma alta concentração de VHH, evidenciando a importância da cauda de histidina para imobilizar unidades de VHH na orientação correta, resultando em maiores sensibilidades e menores limites de quantificação.

A análise de RBD da proteína Spike do SARS-CoV-2 em amostras de saliva foram realizadas para avaliar a acurácia, sensibilidade e especificidade dos biossensores para as diferentes variantes do vírus. Para isto, 22 amostras de salivas pré-caracterizadas por RT-qPCR foram selecionadas, sendo 7 negativas e 15 positivas (5 da variante Delta e 10 da variante Ômicron). As amostras selecionadas foram caracterizadas anteriormente por meio de análises de genotipagem pelo Laboratório de Imunogenética e Histocompatibilidade da UFPR.

Os valores de R_{ct} após a incubação do biossensor nas amostras positivas aumentou significativamente em comparação às amostras negativas, com mostra um exemplo na FIGURA 20 para uma amostra positiva Ômicron (FIGURA 20 (a-c)) e uma amostra negativa (FIGURA 20 (d-f)), indicando que houve a interação entre a proteína Spike do vírus presente nas salivas e os anticorpos imobilizados na superfície do eletrodo.

FIGURA 20 - Exemplo da detecção de uma amostra positiva Ômicron e uma amostra negativa utilizando o biossensor construído com (a,d) mAb10540, (b,e) mAb105802 e (c,f) Sb#15-His6.

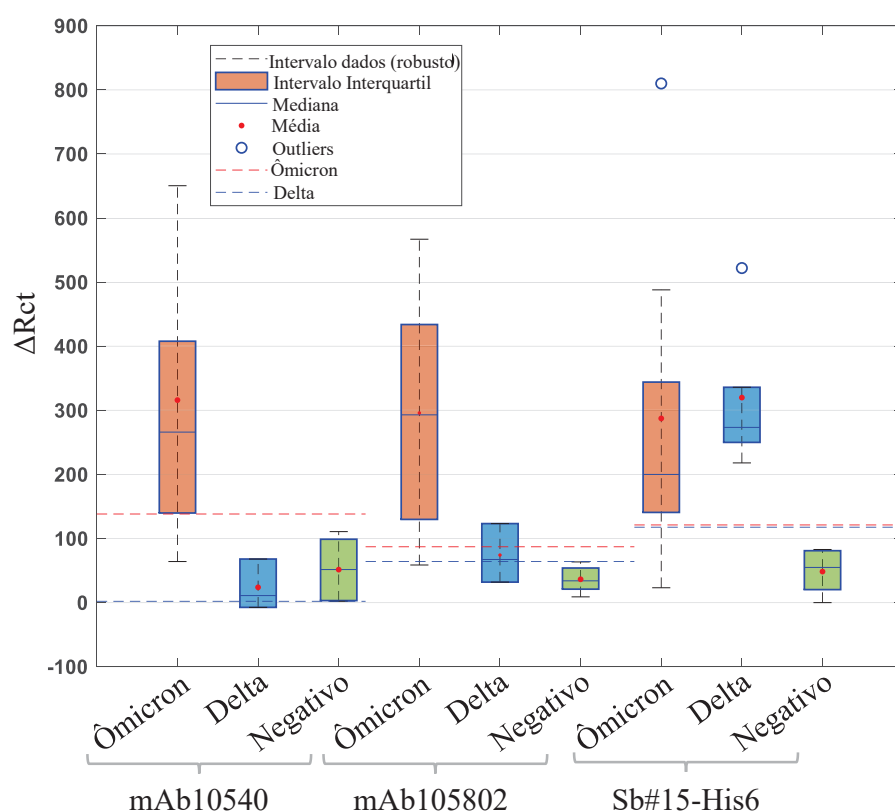


FONTE: O autor (2022).

Os valores de R_{ct} para as amostras positivas e negativas foram submetidas a análises estatísticas utilizando o Teorema de Bayes. Para a determinação do *cut-off* Bayesiano, assume-se que os valores de y previstos, neste caso ΔR_{ct} , seguem uma distribuição similar ao que será

observado para amostras futuras. Usando as distribuições estimadas, o *cut-off* é obtido no ponto em que duas distribuições estimadas (neste caso, para as amostras positivas e negativas) se cruzam, isto é, no valor de y em que o número de falso positivos e negativos é minimizado para predições futuras. (MARQUETTI et al., 2016) Os valores de média, mediana, intervalo de dados, intervalo interquartil (que representa a dispersão dos dados), *outliers* (valores discrepantes) e *cut-off* são mostrados em um gráfico de *box plot* para cada anticorpo (FIGURA 21), sendo que as amostras que apresentam um valor de ΔR_{ct} abaixo do *cut-off* são consideradas negativas. Os valores de *cut-off* obtidos foram 131 Ω , 81,5 Ω e 130 Ω para os biossensores fabricados com mAb10540, mAb105802 e Sb#15-His6, respectivamente. A FIGURA S4 mostra o valor de ΔR_{ct} para cada uma das amostras Ômicron, Delta e negativas testadas utilizando os três anticorpos.

FIGURA 21 - Análise estatística e determinação do *cut-off* obtidos para os biossensores nas detecções das variantes Ômicron e Delta e amostras negativas de saliva.



Fonte: O autor em colaboração com Prof. Frederico L.F. Soares (2022).

De acordo com o fabricante dos anticorpos comerciais (R & D Systems), estes anticorpos são específicos para a variante Ômicron, o que justifica o ΔR_{ct} abaixo do *cut-off* obtido para os biossensores de mAb10540, e mAb105802 para a variante Delta. Em

contrapartida, para o biossensor de Sb#15-His6, todas as amostras da variante Delta foram detectadas com sucesso, com valores de ΔR_{ct} acima do *cut-off*. Para a variante Ômicron, o mesmo resultado foi obtido para todos os biossensores desenvolvidos, sendo que de 10 amostras positivas, 9 foram detectadas. A única amostra positiva não detectada para todos os biossensores é da subvariante BA.1.1.

Os parâmetros de sensibilidade e especificidade são extremamente importantes para avaliar o desempenho de um teste rápido. De acordo com a OMS, os testes rápidos devem possuir no mínimo 80% de sensibilidade e 97% de especificidade quando comparados ao teste molecular (padrão ouro).(WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021) Os valores de acurácia, sensibilidade e especificidade calculados estão presentes na TABELA 6. Para a variante Ômicron, todos os biossensores produzidos apresentaram valores acima de 89% em todos os parâmetros; entretanto, para a variante Delta, apenas o Sb#15-His6 apresentou valores acima do recomendado pela OMS. Quando avaliadas todas as amostras positivas, o Sb#15-His6 foi o único biossensor que cumpriu as exigências da OMS com uma acurácia de 95%. A OMS reconhece que, apesar da menor sensibilidade dos testes rápidos em relação aos testes moleculares, estes podem oferecer uma forma mais rápida e barata de diagnosticar infecções ativas por SARS-CoV-2, ajudando na prevenção da transmissão do vírus.(WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021) Em relação à especificidade dos testes, é importante mencionar que, apesar do biossensor desenvolvido apresentar um valor acima do recomendado pela OMS, é necessário determinar este parâmetro utilizando uma população maior de amostras e também avaliar a reatividade cruzada com outros coronavírus, como o SARS-CoV-1.

TABELA 6 - Valores para acurácia, sensibilidade e especificidade dos biossensores com amostras de saliva.

Variante Ômicron			
	mAb10540	mAb105802	Sb#15-His6
Acurácia	94%	94%	94%
Sensibilidade	90%	90%	89%
Especificidade	100%	100%	100%
Variante Delta			
	mAb10540	mAb105802	Sb#15-His6
Acurácia	22%	90%	100%
Sensibilidade	67%	67%	100%
Especificidade	0%	100%	100%
Todas amostras positivas			
	mAb10540	mAb105802	Sb#15-His6
Acurácia	85%	85%	95%
Sensibilidade	77%	77%	93%
Especificidade	100%	100%	100%

Os resultados obtidos demonstram que o biossensor desenvolvido com Sb#15-His6 é mais promissor para detectar o vírus SARS-CoV-2 em amostras de saliva do que os desenvolvidos com anticorpos comerciais do tipo IgG. Além disso, é importante destacar que a massa de Sb#15-His6 utilizada para imobilização é 5 vezes menor que a dos IgGs, mostrando a elevada especificidade e sensibilidade do VHH.

7 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Neste trabalho, foi montada uma plataforma de biossensoriamento para a detecção de anticorpos contra a proteína N do SARS-CoV-2 baseada em nanotubos de PPI e nanopartículas de ouro. A estratégia de construção do biossensor foi por meio da formação de uma SAM e imobilização da proteína N no eletrodo. A construção do biossensor foi caracterizada etapa por etapa e a resposta do sistema foi obtida por meio da técnica de EIS. Na detecção do anticorpo monoclonal purificado, foi possível quantificar $0,035 \text{ ng mL}^{-1}$ utilizando apenas 200 ng mL^{-1} do antígeno. Por fim, foi possível avaliar a soroconversão da SARS-CoV-2 em humanos, conflitando soros de pacientes que tiveram a COVID-19 e de indivíduos saudáveis. Assim, os resultados demonstram que o biossensor produzido é bastante promissor para o monitoramento e diagnóstico da infecção da COVID-19 por um método barato e na ausência de sondas eletroquímicas adicionais.

Nesta etapa do trabalho, também foi possível desenvolver uma plataforma simples, portátil e confiável para a detecção do vírus SARS-CoV-2 utilizando anticorpos comerciais IgGs e VHH, produzido pelo Instituto Carlos Chagas. Para isto, eletrodos impressos foram modificados com PPI-NTs e Ni(OH)_2 para a imobilização de anticorpos. Primeiramente, o biossensor foi empregado para a detecção do RBD da proteína Spike em PBS para comparar o desempenho analíticos dos diferentes anticorpos. O VHH Sb#15-His6 apresentou menores limites de quantificação para a detecção da RBD da proteína Spike comercial, sendo possível quantificar 10 fg mL^{-1} , mesmo utilizando uma massa 5 vezes menor na imobilização do que os IgGs, mostrando que a interação da cauda de histidina presente no VHH Sb#15-His6 e o Ni(OH)_2 depositado no eletrodo foi extremamente importante para a imobilização orientada do elemento de biorreconhecimento.

Os biossensores foram utilizados para detectar o SARS-CoV-2 em amostras pré-caracterizadas de saliva, utilizando apenas $1 \text{ }\mu\text{L}$ de saliva por análise e um tempo de detecção de 15 minutos. Os resultados mostraram que o biossensor VHH Sb#15-His conseguiu detectar amostras positivas da variante Ômicron e Delta, apresentando todos as exigências estabelecidas

pela OMS. Sendo assim, esse biossensor é promissor para o desenvolvimento de novos testes rápidos para o diagnóstico de COVID-19, sendo possível a detecção precoce da doença e que necessita de atenção médica imediata.

Por fim, as plataformas de biossensoriamento aqui desenvolvidas podem ser utilizadas futuramente em outros sistemas de interação antígeno/anticorpo, mostrando potencial para identificar muitas outras doenças.

CAPÍTULO 2

DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES E NANOPARTÍCULAS DE OURO

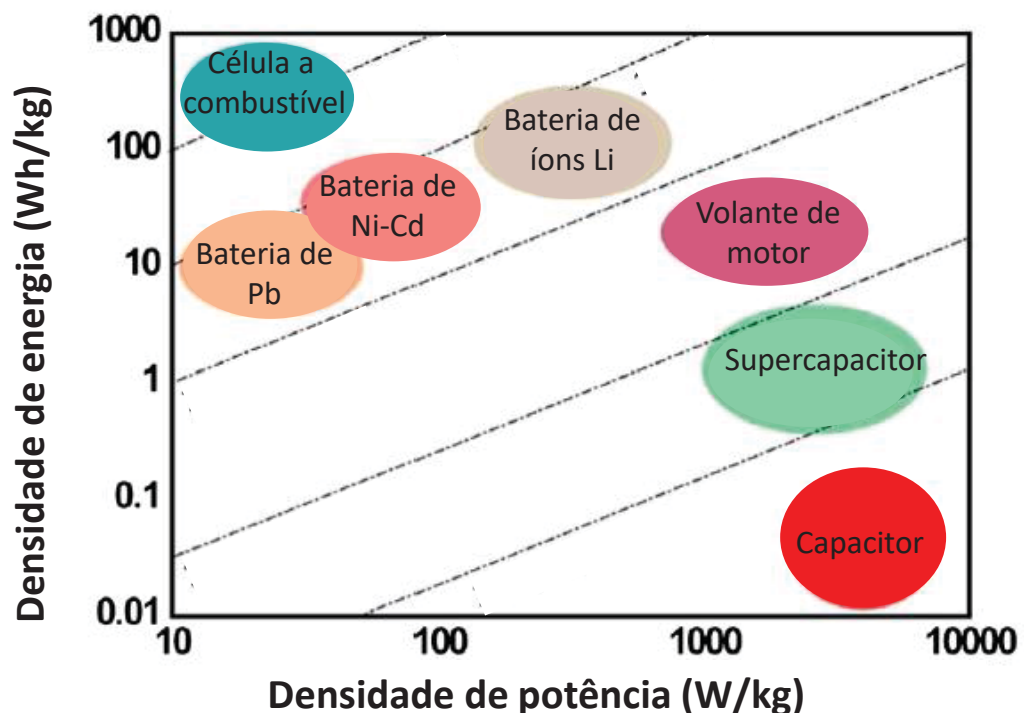
8 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

8.1 SUPERCAPACITORES

O desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia é de extrema importância para auxiliar no atendimento da demanda energética do mundo moderno. A energia gerada por quaisquer fontes, com destaque às renováveis, precisa ser armazenada em dispositivos seguros e confiáveis. Diferentes tipos de tecnologias para o armazenamento de energia têm sido explorados, dentre eles, as baterias, capacitores e supercapacitores são de longe os mais estudados.(DUBAL; AYYAD; RUIZ, 2015; MOURA et al., 2010) O diagrama de Ragone (

FIGURA 22) fornece uma visão geral da relação entre a densidade de energia e densidade de potência dos principais dispositivos armazenadores de energia.(KIM et al., 2015; ZHANG; PAN, 2015)

FIGURA 22 - Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos armazenadores de energia.



FONTE: Adaptado de MOURA et al., 2010.

Dentre os diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia, os supercapacitores possuem vantagens em relação ao rápido carregamento e à estabilidade em

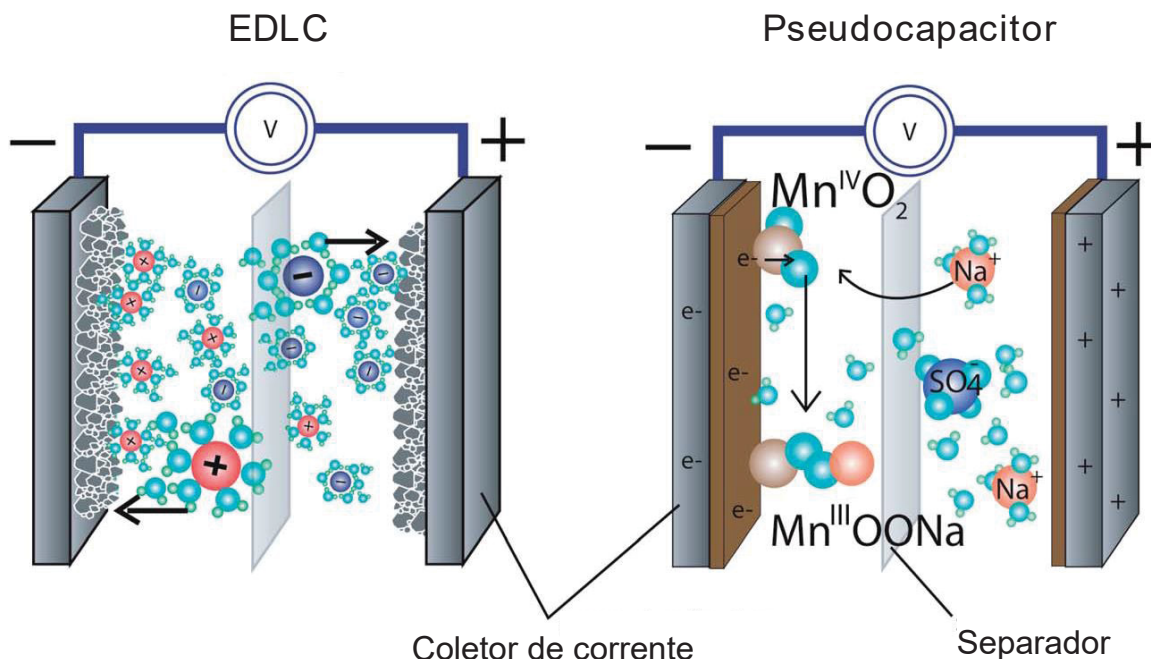
longos ciclos de carga/descarga, sendo capazes de gerar maiores densidades de energia que capacitores convencionais e maiores densidades de potência que baterias e células a combustível.

Os supercapacitores podem ser divididos em duas grandes classes: capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs, do inglês: “*electrochemical double-layer capacitors*”) e pseudocapacitores. (JOST; DION; GOGOTSI, 2014)

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 (FIGURA 23 (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 camada. Os materiais EDLC respondem rapidamente às mudanças de potencial, uma vez que somente o carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica ocorre, sem interferir nas propriedades do material, o que resulta em uma longa vida útil. O desempenho de EDLCs está relacionado diretamente com a área interfacial do material, dessa forma, materiais carbonáceos (grafeno, nanotubos de carbono, grafite, etc) geralmente constituem eletrodos para EDLCs na forma de pó, feltros e eletrodos de carvão ativado.(KIM et al., 2015)

A segunda classe constitui os pseudocapacitores, que apresentam a capacitância gerada pelo carregamento da dupla camada elétrica, mas também contam com uma rápida e reversível reação redox que contribui com a capacitância do material (FIGURA 23 (b)), podendo aumentar de 10-100 vezes a capacitância em relação aos materiais EDLCs. Entretanto, as reações redox podem induzir a mudanças da morfologia e eletroatividade do material, resultando em uma menor vida útil.(KIM et al., 2015) Normalmente, óxidos de metais de transição e polímeros condutores são empregados em neste tipo de dispositivo de armazenamento de energia.(KIM et al., 2015) Para os CPs, o processo de oxidação e redução da cadeia polimérica com a inserção dos íons para manter a neutralidade de cargas é responsável pela pseudocapacitância. (IDUMAH, 2021) Assim, estes materiais usam tanto a interface eletrodo/eletrólito (formação da dupla camada elétrica), quanto a área interna (reações redox) para o acúmulo das cargas. (SARMAH; KUMAR, 2019)

FIGURA 23 - Ilustração representando um supercapacitor do tipo EDLC e um pseudocapacitor.



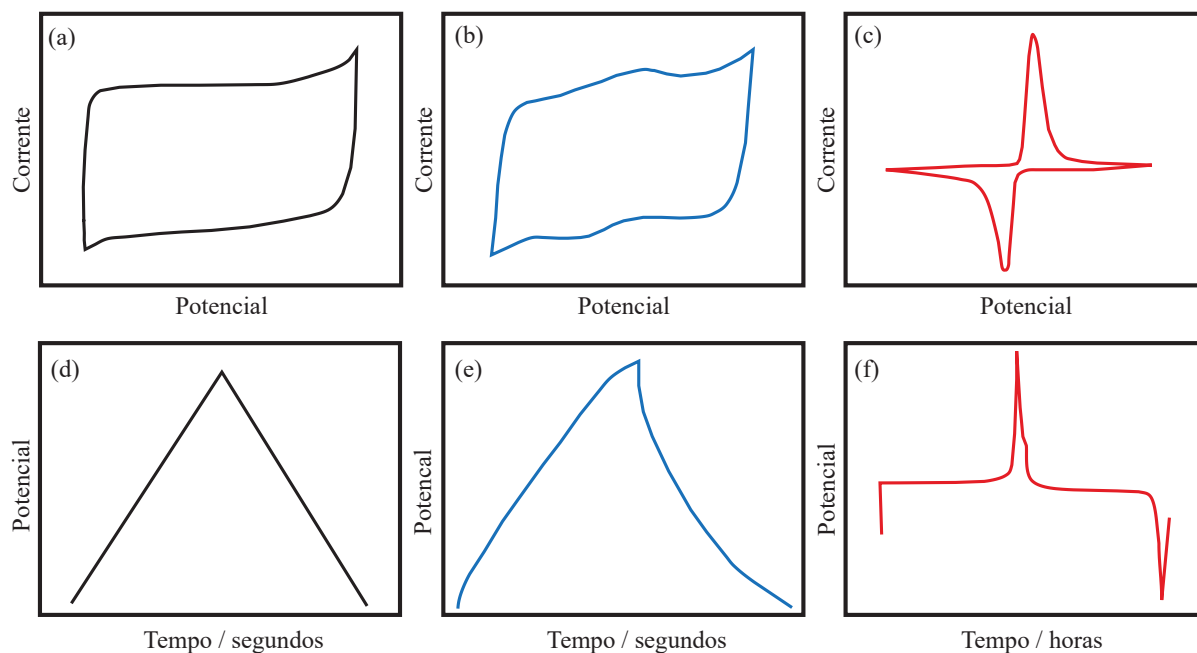
FONTE: Adaptado de(JOST; DION; GOGOTSI, 2014).

As diferenças entre supercapacitores do tipo EDLC, pseudocapacitores e baterias podem ser verificadas nos perfis de voltametria cíclica. A FIGURA 24 apresenta os perfis voltamétricos típicos para supercapacitores do tipo EDLC e pseudocapacitores. Os materiais EDLC apresentam um voltamograma *quasi*-retangular (FIGURA 24 (a)), enquanto os pseudocapacitores apresentam também as ondas voltamétricas dos processos redox do material (FIGURA 24 (b)). Os materiais pseudocapacitores são facilmente confundidos com materiais do tipo bateria. Estes materiais apresentam picos de oxidação e redução muito bem definidos (FIGURA 24 (c)) devido às reações redox responsáveis pela transformação de fase do material, enquanto para os pseudocapacitores um perfil mais retangular é observado. Além disso, pseudocapacitores devem apresentar rápidas reações de transferência de carga e não podem sofrer mudanças de fase durante a ciclagem. (MATHIS et al., 2019)

As curvas GCD também podem apresentar mudanças significativas para cada tipo de supercapacitor. Os materiais EDLC apresentam processos de carga e descarga lineares com um formato triangular (FIGURA 24 (d)) e os pseudocapacitores apresentam um perfil não-linear devido a presença das reações redox rápidas (FIGURA 24 (e)).(CHODANKAR et al., 2020) Nas curvas GCD de baterias, o potencial permanece constante em valores específicos no processo de carga e de descarga devido às reações redox responsáveis pela transformação de

fase no eletrodo (FIGURA 24 (f)). Assim, as curvas GCD apresentam um *plateau* e os processos de carga e descarga são muito mais lentos. (MATHIS et al., 2019)

FIGURA 24 - Perfil de voltametria cíclica e curva GCD de (a,d) um supercapacitor do tipo EDLC, (b,e) um pseudocapacitor e (c,f) uma bateria.



FONTE: Adaptado de (CHODANKAR et al., 2020).

8.1.1. Supercapacitores flexíveis em estado sólido

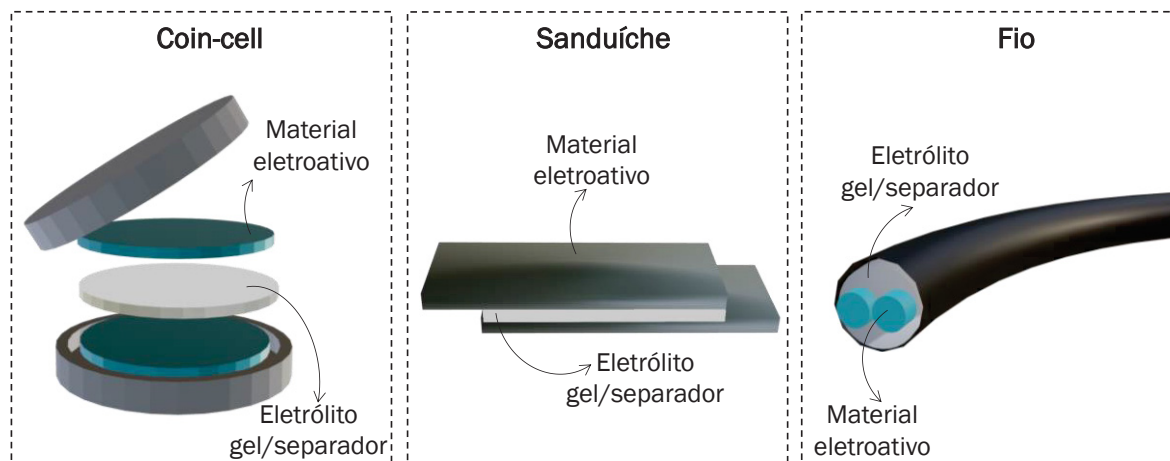
A construção de supercapacitores flexíveis é de grande interesse devido à popularização dos dispositivos eletrônicos miniaturizados. Estes podem ser fabricados utilizando substratos flexíveis de baixo custo como suporte para o material ativo.(DUBAL et al., 2014) A comercialização destes dispositivos eletrônicos flexíveis é um desafio, uma vez que é preciso manter o desempenho de alta qualidade sob as deformações mecânicas.(SOAVI et al., 2016)

De acordo com as diferentes composições dos eletrodos, os supercapacitores podem ser divididos em simétricos, assimétricos e híbridos;(WANG; SONG; XIA, 2016) os supercapacitores simétricos são formados por dois eletrodos com a composição e massa idênticas; os supercapacitores assimétricos são formados por dois eletrodos de composição ou massa diferentes, sendo que geralmente um eletrodo é do tipo EDLC e o outro é um pseudocapacitor; e os supercapacitores híbridos são formados por um eletrodo do tipo supercapacitor e outro eletrodo contendo material de baterias.

Tradicionalmente, os supercapacitores são compostos por dois eletrodos planos selados em eletrólitos líquidos, que podem ser aquosos, orgânicos ou líquidos iônicos.(WANG; SONG; XIA, 2016) Entretanto, esse tipo clássico de supercapacitor apresenta desvantagens para a utilização em sistemas flexíveis e vestíveis. Para superar estas limitações, dispositivos de armazenamento de energia no estado sólido têm sido amplamente estudados, onde eletrodos flexíveis contendo o material ativo são montados em um eletrólito gel, que serve tanto como o condutor iônico quanto como o separador de eletrodos. Este tipo de dispositivo é chamado de supercapacitor flexível em estado sólido (*flexible solid-state supercapacitor – FSSC*).(DUBAL et al., 2018)

A arquitetura para montar o supercapacitor é bastante variada. A FIGURA 25 apresenta algumas das arquiteturas mais utilizadas, como o formato de *coin-cell*, onde o dispositivo é montado no formato de moeda, em sanduíche, onde os eletrodos são dispostos paralelamente e o eletrólito gel é comprimido por eles, e em fio (ou fibras), onde material eletroativo é depositado em um fio condutor e dois fios são recobertos pelo eletrólito em gel e postos paralelamente ou torcidos um ao outro.(DUBAL et al., 2014; KIM et al., 2015)

FIGURA 25 - Principais arquiteturas utilizadas para montar supercapacitores sólidos.



FONTE: O autor (2022).

Dessa forma, além do aperfeiçoamento do material eletroativo a ser utilizado, a escolha do substrato é fundamental para um bom desempenho do supercapacitor. Abaixo, serão citadas as principais tendências atuais referentes a este componente.

8.1.1.1 Substratos flexíveis

Algumas características importantes para a escolha de um substrato para supercapacitores são a alta condutividade, flexibilidade, resistência a corrosão, baixo peso, elevada área superficial e facilidade de deposição de materiais eletroativos. Os substratos flexíveis utilizados em supercapacitores podem ser separados em classes,(JOST; DION; GOGOTSI, 2014) dentre elas podemos citar:

i) Substratos metálicos flexíveis: como malha de aço, cobre, titânio e níquel, que apresentam elevada condutividade, fácil deposição de diferentes tipos de materiais e boas propriedades mecânicas. Estas características os tornam substratos “modelo” para aplicações em supercapacitores, sendo ideais para estudos iniciais de novos materiais eletroativos aplicados em supercapacitores sólidos. Em contrapartida, os substratos metálicos são muito pesados e podem sofrer corrosão, o que pode limitar o seu uso em aplicações comerciais.(DUBAL et al., 2018; JOST; DION; GOGOTSI, 2014)

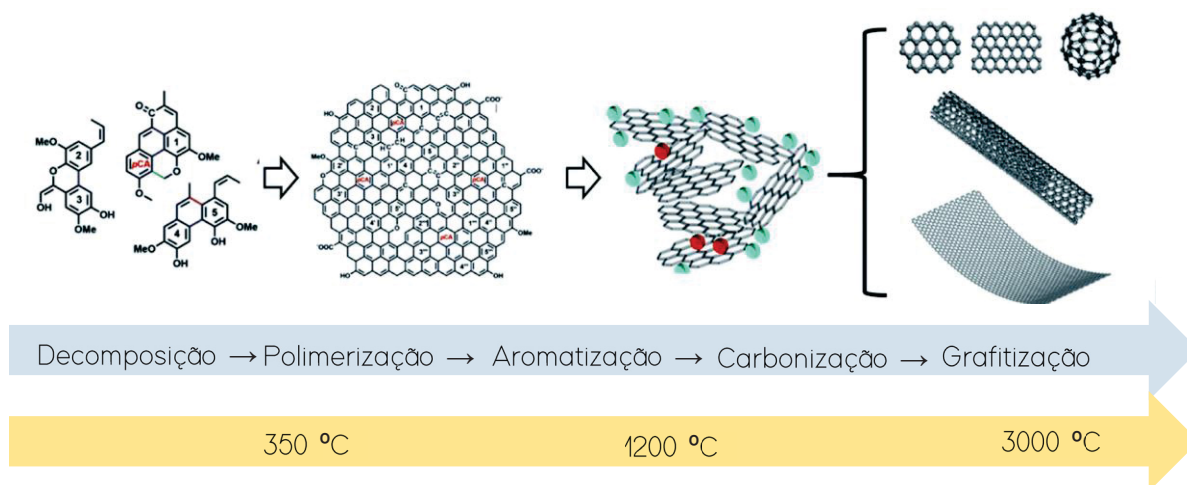
ii) Substratos poliméricos, como politereftalato de etileno (PET), polidimetilsiloxano (PDMS) e etileno/acetato de vinila, que são materiais extremamente leves e flexíveis. Entretanto, estes substratos não são condutores, servindo apenas de suporte para o material eletroativo e não como coletores de corrente, ou necessitando passar por modificações para a criação de caminhos condutores.(DUBAL et al., 2018)

v) Substratos têxteis, como tecidos de algodão, poliéster, seda, entre outros, podem ser modificados ou passar por tratamentos para serem empregados como eletrodos. Estes materiais possuem as vantagens de serem muito baratos, leves, porosos e com elevada área superficial. Além disso, podem ser integrados em dispositivos vestíveis, que é uma tendência atual, como o desenvolvimento de roupas de esporte *high-tech*, sistemas portáteis de energia, camuflagem militar e sistemas de monitoramento de saúde. Dentre as formas de modificação, podemos citar o recobrimento com materiais condutores, como grafite, grafeno e nanotubos de carbono, a fabricação direta de tecidos condutores utilizando fibras formadas por *electrospinning* e a pirólise, que é capaz de gerar estruturas grafiticas no material, tornando o tecido condutor.(BAO; LI, 2012; JOST; DION; GOGOTSI, 2014)

A pirólise é um processo termoquímico que utiliza calor em uma atmosfera inerte para converter biomassa em produtos gasosos, líquidos e sólidos. O produto sólido é chamado de biocarvão, que é um material rico em carbono, com propriedades dependentes da composição do material de origem e das condições de pirólise.(ZHEN FANG; RICHARD L. SMITH JR; LUJIANG XU, 2020) A pirólise segue reações de decomposição, polimerização e aromatização

da biomassa e, quando realizada em temperaturas elevadas, é possível originar materiais grafitizados chamados de “*graphite-like*”, conforme mostra a FIGURA 26, que apresentam a estrutura de carbonos sp^2 , mas sem o ordenamento no eixo z. (KEILUWEIT et al., 2010) Sendo assim, por meio da pirólise de tecidos é possível obter diretamente um material condutor sem a necessidade de aditivos e com a possibilidade de utilizar resíduos da indústria têxtil, isto é, transformando resíduos em materiais com alto valor agregado.

FIGURA 26 - Esquema do processo grafitização de biomassas por pirólise.



Fonte: Adaptado de (ZHANG; JIANG; BALASUBRAMANIAN, 2021).

9 MATERIAIS E MÉTODOS

9.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPI-NTS/AuNPS EM MALHA DE AÇO

Eletrodos de malha de aço foram modificados com PPI-NTs de acordo com o método descrito no item 5.1.1. A síntese eletroquímica foi realizada diretamente na superfície do eletrodo de trabalho de malha de aço ($1,4 \text{ cm}^2$) com a aplicação de 0,8 V, com corte de carga em 500 mC cm^{-2} . As nanopartículas de ouro foram eletrodepositadas no eletrodo de PPI-NTs conforme descrito no tópico 5.1.2.

Todas as caracterizações eletroquímicas foram feitas em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Primeiramente, os eletrodos foram caracterizados por VC na janela de potencial de -0,4 a 0,7 V em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}). As curvas GCD foram feitas na janela de -0,35 a 0,65 V e capacidade de retenção foi avaliada durante 500 ciclos GCD a 3 A g^{-1} . As medidas de EIS foram feitas a cada 100 ciclos GCD em potencial de circuito aberto com

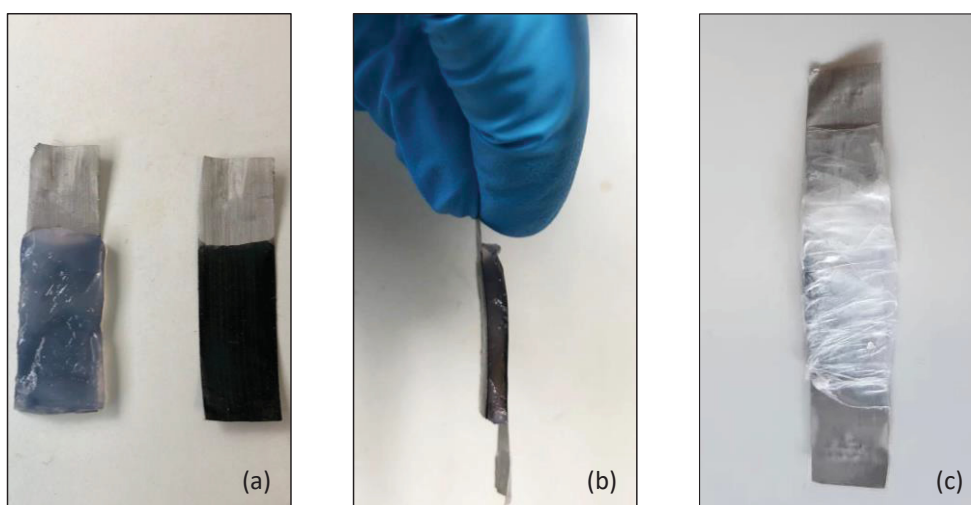
a frequência variando de 10 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV. A cada 100 ciclos, foram feitas imagens de MEV, espectros Raman dos eletrodos modificados e espectros UV-Vis do eletrólito.

9.2 CONSTRUÇÃO DO SUPERCAPACITOR SÓLIDO FLEXÍVEL

Para a síntese de PPI-NTs, uma das faces do eletrodo de malha de aço de 1 cm × 3,5 cm foi recoberta com fita adesiva para garantir a deposição apenas na face que entrará em contato com o eletrólito em gel. O polímero foi sintetizado em uma área de 1 cm × 2 cm conforme a síntese descrita no tópico 5.1.1

Um gel de álcool polivinílico (PVA) e alginato de sódio foi utilizado como eletrólito e separador. Para a formação do gel, 1 g de PVA e 0,1 g de alginato foram dissolvidos em 10 mL de água a 75 °C por uma hora, sob agitação.(JIANG et al., 2018; MARTÍNEZ-GÓMEZ et al., 2017) Após entrar em temperatura ambiente, a dispersão foi transferida para uma placa de petri e congelada por 24 h. Após, o material foi descongelado a temperatura ambiente e entumescido com 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ por 2 horas. Então, o excesso de eletrólito foi removido e o gel foi cortado com a mesma área do eletrodo e com uma espessura de 1 mm. O eletrólito foi colocado sob um dos eletrodos de PPI-NTs/AuNPs (FIGURA 27(a)) e outro eletrodo de mesma massa foi montado na forma de sanduíche (FIGURA 27 (b)). Então, o dispositivo foi selado com Parafilm M® e cola Araldite® para diminuir a evaporação do eletrólito (FIGURA 27 (c)).

FIGURA 27 - Montagem do supercapacitor sólido: (a) Eletrólito posicionado sobre um dos eletrodos, (b) outro montado na forma de sanduíche e (c) é selado para diminuir evaporações.



FONTE: O autor (2022).

Para as caracterizações eletroquímicas da célula de dois eletrodos, o contra eletrodo é curto-circuitado com o eletrodo de referência no potenciostato para controlar o potencial aplicado entre os dois eletrodos. O dispositivo foi caracterizado por VC e GCD na janela de 0 a 1,0 V. A capacidade de retenção foi avaliada com 2000 ciclos consecutivos GCD a 1 A g^{-1} com o dispositivo normal e dobrado. A flexibilidade foi testada com 200 ciclos GCD, dobrando e desdobrando o dispositivo a cada 2 ciclos. Três dispositivos foram conectados em série para acender um LED de 3,0 V.

9.3 DESENVOLVIMENTO DOS ELETRODOS DE TECIDO DE ALGODÃO CARBONIZADO

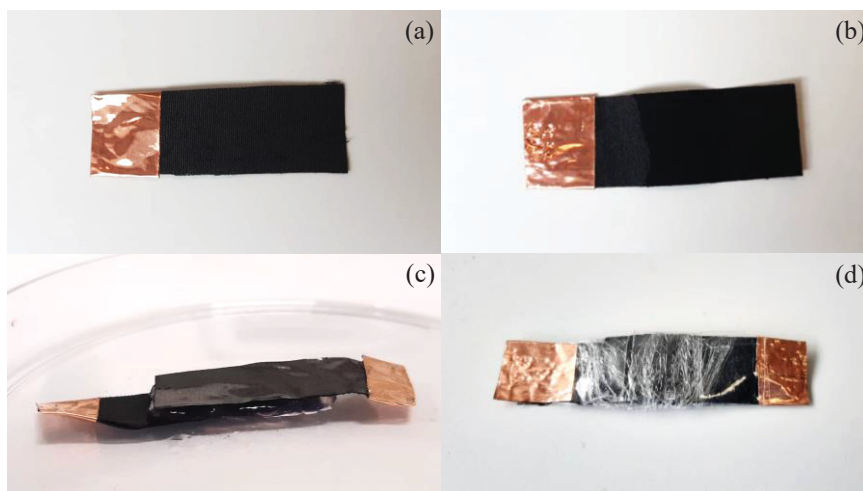
9.3.1 Pirólise do tecido de algodão

Os eletrodos de tecido de algodão carbonizados (CCF – do inglês *Carbonized Cotton Fabric*) foram desenvolvidos utilizando como referência um método publicado na literatura (SUN et al., 2019). Para isto, tecido 100% de algodão de 0,3 mm de espessura (tecido Tricoline) foi cortado e inserido em um recipiente de cerâmica e devidamente vedado. A pirólise foi realizada utilizando a rampa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 800°C em uma atmosfera de N_2 com vapor de isopropanol. O material foi deixado a 800°C por uma hora, seguido do resfriamento sem controle de temperatura.

9.3.2. Síntese de PPI-NTs/AuNPs em eletrodos de CCF e construção do supercapacitor sólido

Para a síntese de PPI-NTs, uma das faces do eletrodo CCF de $1 \text{ cm} \times 3,5 \text{ cm}$ foi recoberta com fita adesiva para garantir a deposição apenas na face que entrará em contato com o eletrólito em gel. O polímero foi sintetizado em uma área de $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ conforme a síntese descrita no tópico 5.1.1 e as nanopartículas de ouro foram eletrodepositadas no eletrodo de PPI-NTs conforme descrito no tópico 5.1.2. A construção do supercapacitor sólido foi realizada conforme o descrito no tópico 9.3 e conforme mostra a FIGURA 28.

FIGURA 28 - Passo a passo da montagem do FSSC utilizando o eletrodo de CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs e gel de PVA/Alginato de sódio. (a) O eletrodo é cortado e a fita de cobre é adicionada para aumentar a integridade nas conexões. (b) O material PPI-NTs/AuNPs é depositado. (c) Dois eletrodos idênticos são unidos em sanduíche com o gel de PVA/Alginato. (d) O dispositivo é selado com Parafilm®.



FONTE: O autor (2022).

9.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT-NTs/AuNPS EM MALHA DE AÇO

A síntese de PEDOT-NTs foi realizada com base em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa. A eletrodeposição foi feita em uma solução contendo 50 mmol L^{-1} de EDOT, 5 mmol L^{-1} de AM e 8 mmol L^{-1} de KNO_3 , e o pH da solução de síntese foi ajustado em 2 com HNO_3 1 mol L^{-1} . A eletropolimerização potenciostática foi feita diretamente na superfície do eletrodo de trabalho de malha de aço (área geométrica de $1,4 \text{ cm}^2$) com a aplicação de $1,25 \text{ V}$ e com corte de carga em 500 mC cm^{-2} . Após a síntese o material foi lavado com etanol para remoção do excesso de AM. Posteriormente, o material foi secado à vácuo e pesado para normalizar os ensaios eletroquímicos pela massa de material depositado. As nanopartículas de ouro foram eletrodepositadas no eletrodo de PPI-NTs conforme descrito no tópico 5.1.2.

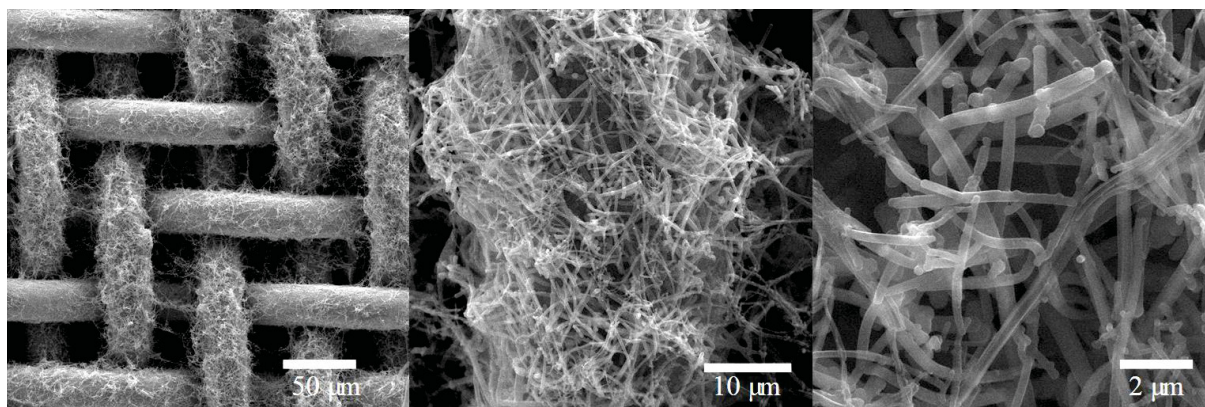
A caracterização eletroquímica foi feita em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} por VC, GCD e medidas EIS em potencial de circuito aberto, amplitude de 10 mV e variação de frequência de 10 kHz a 10 mHz .

10 RESULTADOS

10.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PPI-NTS EM MALHA DE AÇO E ESTUDO IMPEDIMÉTRICO DA DEGRADAÇÃO DURANTE CICLOS GCD

A deposição de PPI-NTs em eletrodos de malha de aço foi feita de acordo com o método previamente estudado em nosso laboratório.(HRYNIEWICZ et al., 2019) Como mostra a FIGURA 29, os nanotubos foram depositados ao longo de toda a superfície da malha de aço, conforme o esperado.

FIGURA 29 - Imagens de MEV em três magnificações distintas dos nanotubos de PPI.



FONTE: O autor (2022).

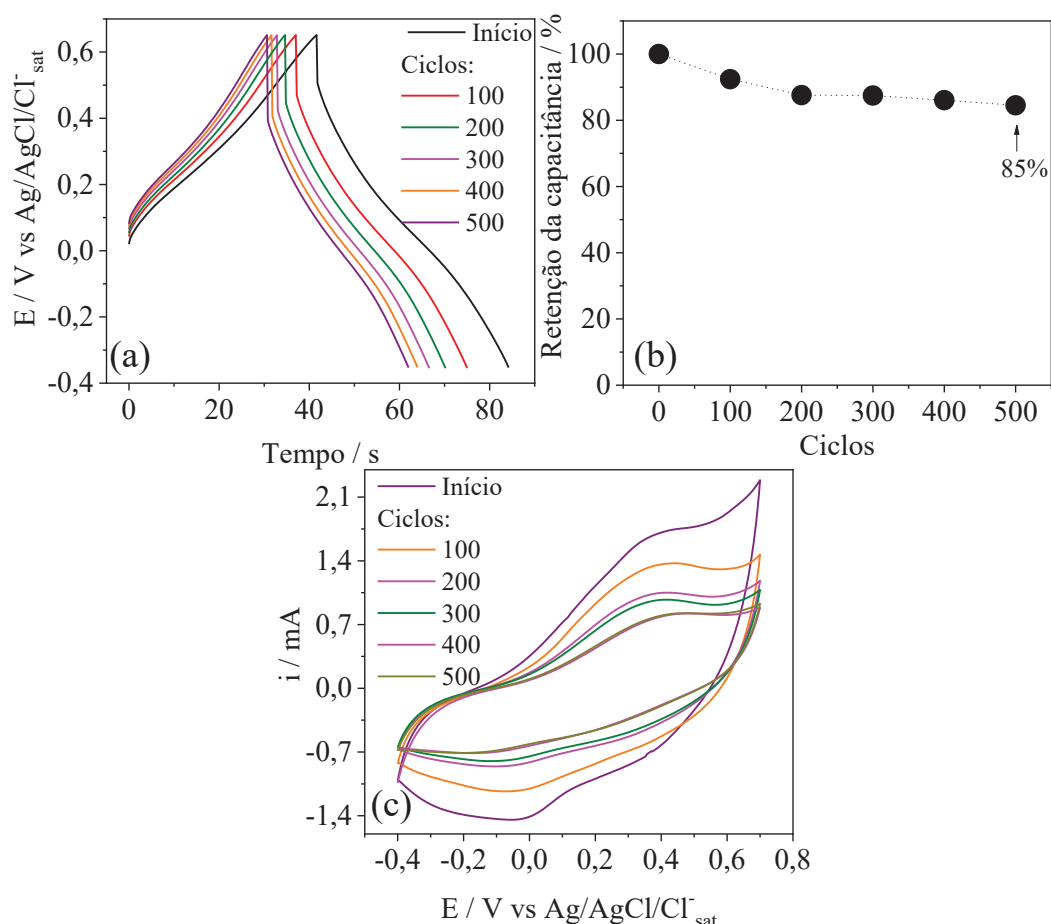
Apesar da síntese dos PPI-NTs e a caracterização eletroquímica ter sido estudada anteriormente, as mudanças na interface eletrodo/eletrólito durante os ciclos GCD precisa ser estudada com maior aprofundamento. Desta forma, o eletrodo foi submetido a 500 ciclos GCD a uma densidade de corrente de 3 A g^{-1} , que é a maior corrente testada anteriormente, para que os efeitos da degradação sejam mais evidenciados nesta condição extrema. As curvas GCD obtidas a cada 100 ciclos estão mostradas na FIGURA 30 (a).

É importante ressaltar que a discussão dos valores de capacitância específica não faz parte do escopo desse trabalho, uma vez que este estudo foi realizado anteriormente.(HRYNIEWICZ et al., 2019)

A retenção da capacitância foi obtida (FIGURA 30 (b)) e VCs a uma velocidade de 20 mV s^{-1} foram realizadas a cada 100 ciclos GCD (FIGURA 30 (c)). Foi possível observar uma diminuição na corrente capacitiva a longo dos ciclos, o que pode ser um indicativo que os processos de intercalação iônica estão sendo dificultados na matriz polimérica. Entretanto, os processos redox não foram alterados significativamente durante os ciclos GCD. A degradação

durante os ciclos GCD provavelmente afeta apenas a morfologia, interferindo nos processos de intercalação iônica, mas não alteram o potencial eletroquímico dos PPI-NTs.(GONÇALVES; PEREIRA; MARCHESI, 2017)

FIGURA 30 - (a) Ciclos GCD a 3 A g^{-1} e (b) retenção da capacitância. (c) VC a 20 mV s^{-1} para o eletrodo de PPI-NTs em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1}$ durante os ciclos GCD.



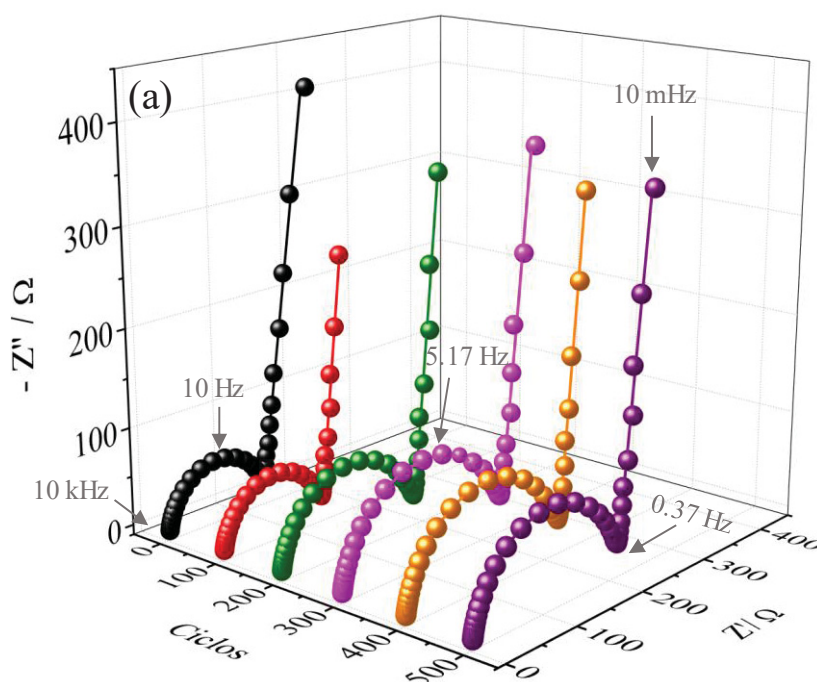
FONTE: O autor (2022).

Foi observado um decréscimo de 15% na capacitância após 500 ciclos GCD. Na literatura, é descrito que a perda da capacitância é causada por mecanismos de encolhimento e expansão de polímeros condutores, ocasionando mudanças morfológicas e refletindo na dupla camada elétrica. Os processos de encolhimento e expansão da cadeia polimérica durante alterações no potencial foi verificado na literatura por experimentos de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, microscopia de força atômica (CHAO; COSTA; TIAN, 1995; HIGGINS; MCGOVERN; WALLACE, 2009; KIM et al., 2011) e microscopia de varredura por sonda.(NYFFENEGGER et al., 1995) Entretanto, as diferenças nos valores de capacitância também podem estar relacionadas com mudanças na condutividade do polímero

causada por perda na conjugação da cadeia polimérica ou por processos de superoxidação do PPI. Este comportamento será discutido no tópico a seguir.

As mudanças na interface eletrodo/eletrólito durante os ciclos GCD foram investigados por experimentos EIS na configuração de três eletrodos. Os diagramas de Nyquist obtidos a cada 100 ciclos GCD estão mostrados na FIGURA 31.

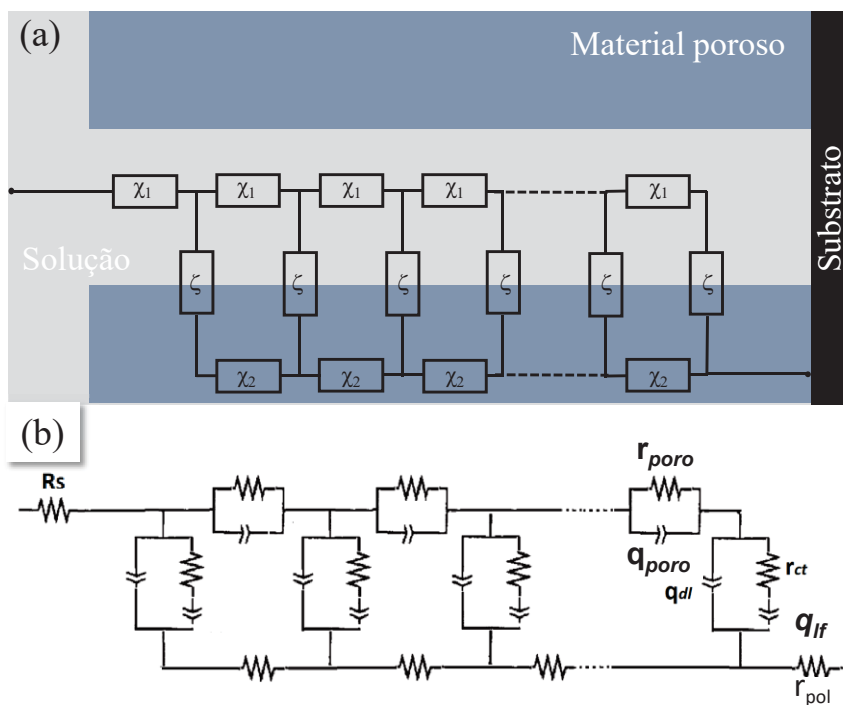
FIGURA 31 - Diagramas de Nyquist das medidas de EIS obtidos durante os ciclos GCD, com seus respectivos ajustes (linha).



FONTE: O autor (2022).

Os dados de EIS foram ajustados de acordo como o modelo linha de transmissão (LT). Neste caso, um modelo de linha transmissão de duplo canal foi empregado, (GONÇALVES et al., 2016) como mostra a FIGURA 32 (a), onde os subscritos 1 e 2 denotam as fases de eletrólito e polímero condutor, respectivamente. Os elementos χ_1 e χ_2 representam a impedância por unidade de comprimento ($\Omega \text{ m}^{-1}$), transversal a superfície externa macroscópica, em outras palavras, elas representam a queda de potencial dentro do poro e na fase polimérica, respectivamente. O elemento ζ representa um comprimento de impedância ($\Omega \text{ m}$), paralelo a superfície macroscópica, onde a corrente faradaica e a polarização na interface distribuída eletrodo/eletrólito estão descritos.

FIGURA 32 - (a) LT de duplo-canal com elementos distribuídos representando a solução dentro do poro (χ_1), a fase do polímero condutor (χ_2) e a interface eletrodo/eletrólito (ζ). (b) LT utilizada para ajustar os dados de EIS.



FONTE: O autor (2022).

Uma vez que o modelo foi definido, o próximo passo foi determinar os elementos distribuídos da impedância em termos de resistores e capacitores. O χ_2 foi substituído por um resistor (r_{pol}), relacionado com o transporte eletrônico no filme condutor, χ_1 foi substituído por outro resistor (r_{poro}), representando o transporte iônico dentro do poro, em paralelo com o CPE (q_{poro}), relacionado com o atraso na difusão iônica dentro do poro devido à complexidade da morfologia do poro. Os elementos r_{poro} e q_{poro} são entendidos como uma difusão anômala. A interface eletrodo/eletrólito distribuída (ζ) foi representada por um CPE, relacionado com a capacitância da dupla camada elétrica (q_{dl}), em paralelo com uma resistência de transferência de carga (r_{ct}). O r_{ct} está em série com outro CPE, relacionado com a intercalação das cargas dentro da matriz polimérica para manter a neutralidade do filme durante os processos redox (q_{lf}). Este modelo foi utilizado anteriormente para representar a degradação de filmes de polipirrol durante processos de superoxidação.(MARCHESI et al., 2011) O modelo resultante está representado na FIGURA 32 (b) e os parâmetros obtidos são mostrados na TABELA 7.

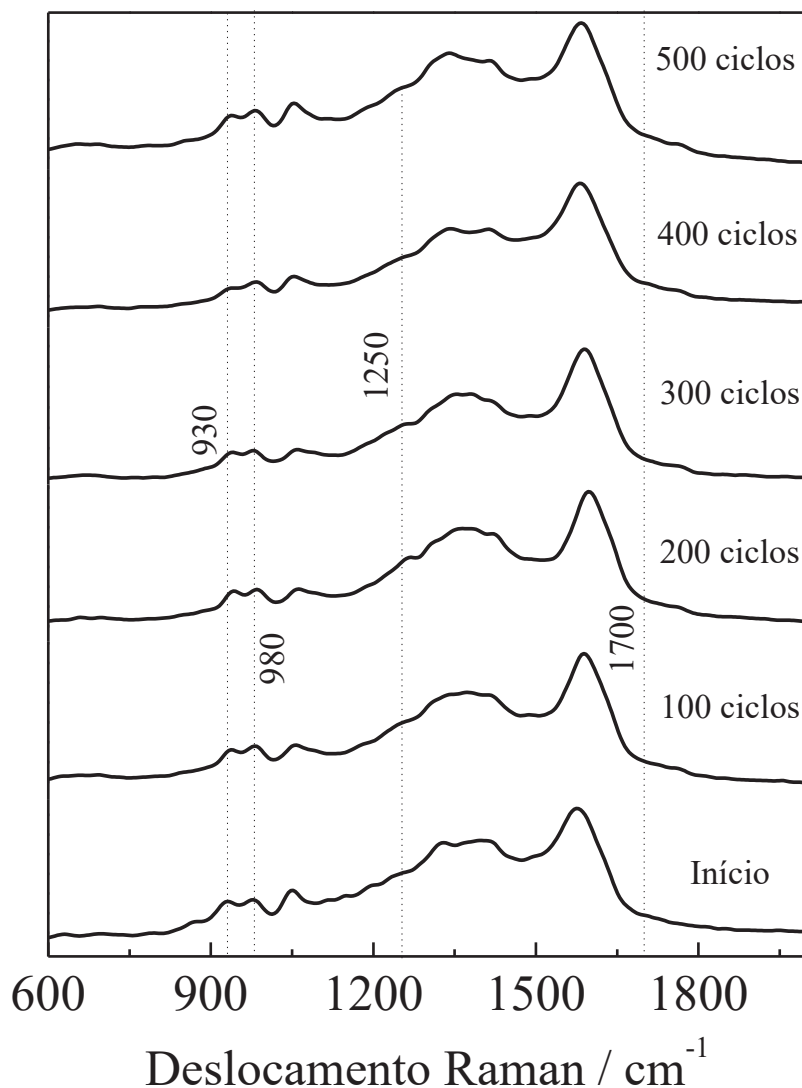
TABELA 7 - Parâmetros de EIS calculados usando o modelo de linha de transmissão da FIGURA 32 em função dos ciclos GCD.

	Ciclos					
	1	100	200	300	400	500
$r_{pol} / \Omega \text{ cm}^{-1}$	0,26	0,27	0,23	0,30	0,30	0,28
$r_{poro} / \Omega \text{ cm}^{-1}$	63,32	61,05	155,88	124,59	119,35	121,48
$q_{poro} / 10^{-4} \text{ F s}^{n-1} \text{ cm}^{-1}$	2,67	2,73	1,84	2,17	1,82	2,08
n_{poro}	0,87	0,89	0,89	0,88	0,90	0,89
$r_{ct} / \Omega \text{ cm}$	108,34	114,98	137,94	187,90	172,97	182,35
$q_{lf} / 10^{-2} \text{ F s}^{n-1} \text{ cm}^{-1}$	2,91	3,70	3,93	3,55	3,70	3,93
n_{lf}	0,90	0,93	0,94	0,93	0,93	0,94
$q_{dl} / 10^{-4} \text{ F s}^{n-1} \text{ cm}^{-1}$	1,79	1,79	1,92	1,82	1,67	1,75
n_{dl}	0,92	0,91	0,90	0,91	0,91	0,91
R_s / Ω	2,23	2,25	2,27	2,24	2,24	2,25
Queda ôhmica / V	0,15	0,19	0,22	0,23	0,25	0,27

A configuração experimental foi a mesma durante todo teste de ciclagem, desta forma, é esperado um valor similar da constante de célula, o que explica os valores de R_s se manterem similares durante todos os ciclos. Os valores calculados de r_{pol} demonstraram que a condutividade do polímero não foi alterada significativamente durante os ciclos, o que está de acordo com os espectros Raman coletados a cada 100 ciclos GCD (FIGURA 33).

Alguns dos principais sinais que representariam a perda da condutividade não são observadas, como (i) a diminuição da intensidade da banda em 1250 cm^{-1} devido à sobreoxidação do PPI envolvendo ataques na posição β dos anéis de pirrol, (ii) o aparecimento da banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} , relacionada com a formação dos grupos carbonilas na posição β dos anéis do pirrol (GHOSH et al., 1998; LI; QIAN, 2000) e (iii) a diminuição da razão das bandas $930/980 \text{ cm}^{-1}$, que estão relacionadas com os estados bipolarônico e neutro do PPI.(SANTOS; BROLO; GIROTTTO, 2007) Além disso, as bandas características do PPI como em 930 cm^{-1} (C-H fora do plano), 980 cm^{-1} (anel benzóide), 1324 cm^{-1} (estiramento do anel) e 1585 cm^{-1} (vibração C=C)(SANTOS; BROLO; GIROTTTO, 2007) não mudaram durante os 500 ciclos, sugerindo o mesmo arranjo molecular que o PPI logo após a síntese.

FIGURA 33 - Espectros Raman obtidos para o PPI-NTs durante os ciclos de carga e descarga (laser de 532 nm).



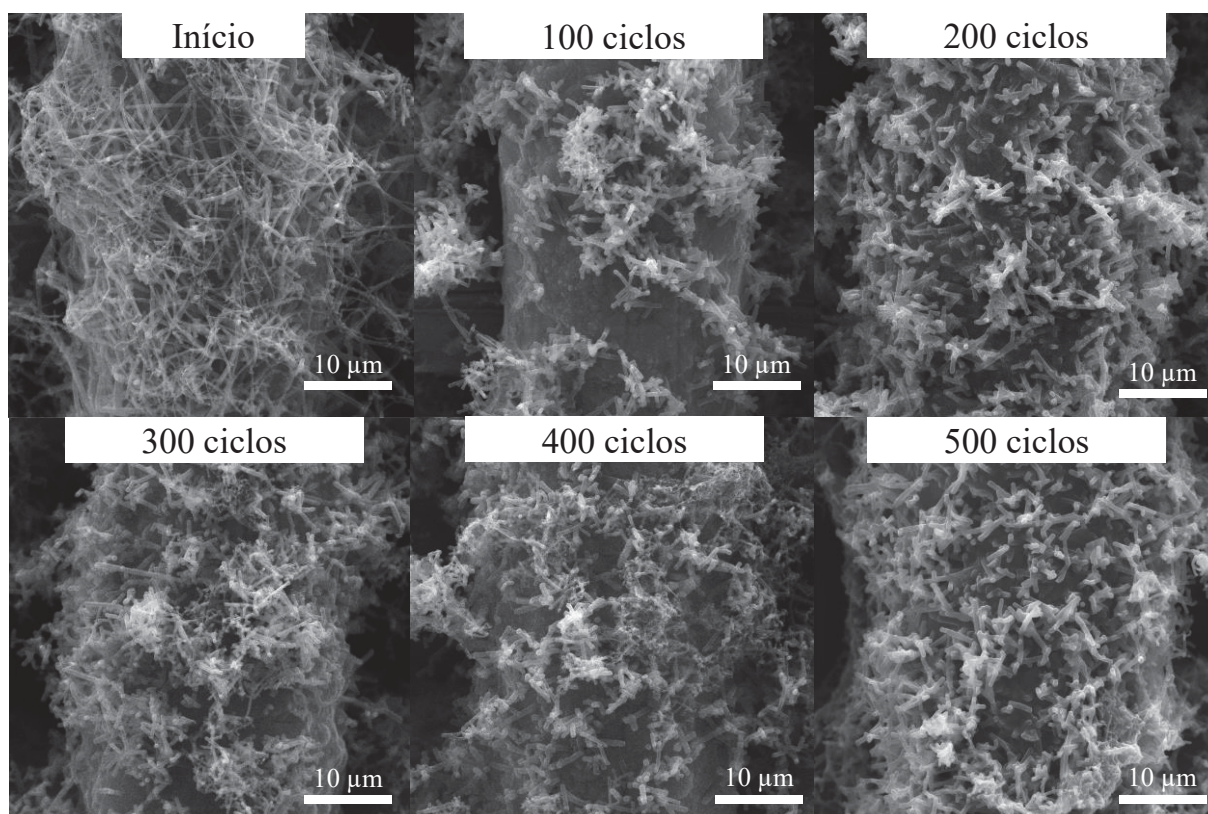
FONTE: O autor (2022).

Por outro lado, os valores de r_{poro} e r_{ct} aumentaram durante os ciclos GCD. Os valores de r_{ct} subiram significativamente durante os primeiros 300 ciclos, indicando que os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito são prejudicados nos primeiros ciclos e então se tornam estáveis. Esse comportamento pode ser uma evidência de uma degradação inicial da eletroatividade do filme, que está de acordo com a diminuição da corrente verificada na VC da FIGURA 30 (c).

O aumento nos valores de r_{poro} indicam que a condutividade iônica dentro dos poros é dificultada durante os ciclos, que pode ter sido causado por uma alteração da morfologia ou distribuição do poro como um resultado de uma mudança da morfologia do material, explicando também a pequena diminuição nos valores de q_{poro} .

Para verificar as alterações obtidas na morfologia do filme, imagens de MEV do eletrodo modificado foram obtidas a cada 100 ciclos GCD, como mostra a FIGURA 34. Mudanças na morfologia da superfície e a diminuição do comprimento dos nanotubos podem ser verificados logo após os primeiros 100 ciclos GCD, caracterizando uma degradação morfológica. As mudanças na morfologia do PPI durante os processos de carga e descarga foram verificadas anteriormente em outros trabalhos da literatura, (HUANG et al., 2016; LEE et al., 2017) caracterizados pela presença de rachaduras na matriz polimérica após os ciclos GCD. Apesar da mudança da morfologia ocasionar a alteração nos valores de r_{ct} e r_{poro} , os valores de q_{dl} e n_{dl} permaneceram praticamente constantes durante os ciclos, o que pode indicar que os danos morfológicos mudaram a eletroatividade do material e a morfologia ou distribuição dos poros, mas não alteraram significativamente a área da interface eletrodo/eletrólito.

FIGURA 34 - Imagens de MEV representativas obtidas para o eletrodo de PPI-NTs durante os ciclos GCD.



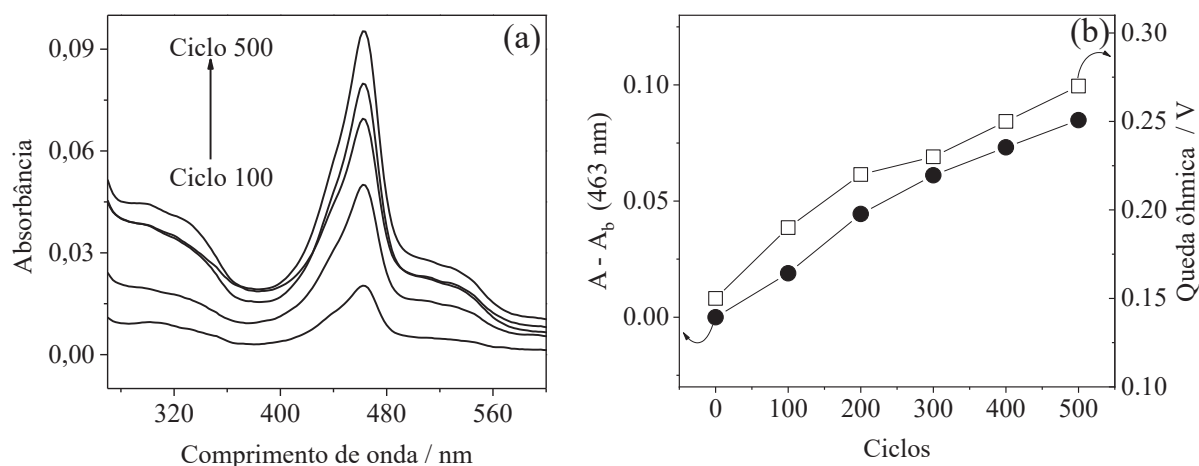
FONTE: O autor (2022).

Os valores de q_{if} , que estão relacionados com os processos de intercalação de carga na matriz polimérica para manter a eletroneutralidade do material durante os processos redox,

aumentaram em torno de 35% durante os ciclos. Uma das explicações seria a remoção dos agregados de AM de dentro da matriz polimérica durante a ciclagem, o que aumentaria o espaço disponível para a intercalação de mais cargas no material. Para verificar essa hipótese, espectros de UV-Vis da solução eletrolítica foram coletados durante os ciclos GCD e são mostrados na FIGURA 35 (a). O aumento das bandas em 463 e 320 nm, relacionadas com a estrutura de ressonância hidrazona do AM ácido e do tautômero amino protonado, respectivamente, (TAWARAH; ABU-SHAMLEH, 1991; ZHANG; FANG, 2006) evidenciam a expulsão das moléculas de AM.

O aumento da banda em 463 nm é significativo nos primeiros 200 ciclos, conforme mostra a FIGURA 35 (b), o que explicaria o principal aumento dos valores de q_{lf} . Além disso, os valores de r_{ct} também sofreram um aumento durante a ciclagem, uma vez que a expulsão de moléculas de AM da matriz polimérica leva a uma distribuição mais homogênea da intercalação de cargas. (MARCHESI et al., 2015)

FIGURA 35 - (a) Espectro UV-Vis do eletrólito durante os ciclos de carga e descarga. (b) Mudanças na absorvância da banda do AM (463 nm) (símbolo de círculo preenchido) e da queda ôhmica (símbolo de quadrado vazado) durante os ciclos GCD.



FONTE: O autor (2022).

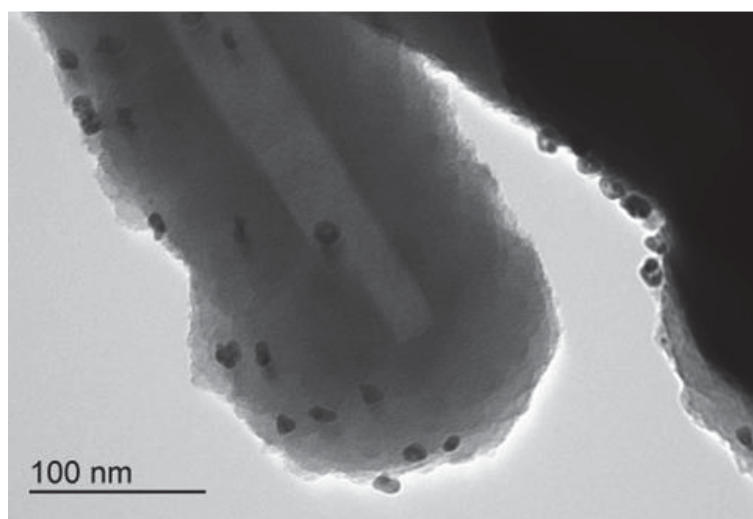
Além das mudanças comentadas acima, os valores da queda ôhmica foram estimados durante os ciclos GCD pela diminuição abrupta do potencial no início das curvas de descarga e estão presentes na FIGURA 35 (b). Os valores da queda ôhmica aumentaram durante a ciclagem, entretanto, os resultados de EIS demonstram que este aumento está relacionado apenas com a mudança da superfície polimérica e não possui nenhuma influência da degradação elétrica do PPI, uma vez que os valores de r_{pol} e as bandas Raman permaneceram iguais durante

os experimentos. Assim, o polímero condutor é eletroquimicamente degradado durante os ciclos GCD, causando mudanças da morfologia, o que afeta os processos de transferência de carga e o transporte iônico dentro do poro, mas a condutividade do filme permanece a mesma. Comportamento similar foi observado previamente no processo de sobreoxidação do PPI.(MARCHESI et al., 2011)

10.2 SÍNTESE DE PPI-NTs/AuNPs E APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Após o estudo da degradação dos nanotubos de PPI durante os ciclos GCD, verificou-se a necessidade de modificar a superfície do material para melhorar a estabilidade do material. Uma maneira é por meio da eletrodeposição de nanopartículas de ouro (AuNPs), que apresentam vantagens como grande área superficial e alta condutividade. A razão pela qual as AuNPs podem aumentar a estabilidade do material é por criarem um canal para o transporte de elétrons durante os processos de oxidação e redução do polímero, causando um menor estresse na cadeia polimérica durante estes processos. A FIGURA 36 mostra a imagem de MET dos PPI-NTs decorados com AuNPs, conforme o obtido no tópico 6.1.

FIGURA 36 - Imagens de MET dos nanotubos de PPI decorados com AuNPs.

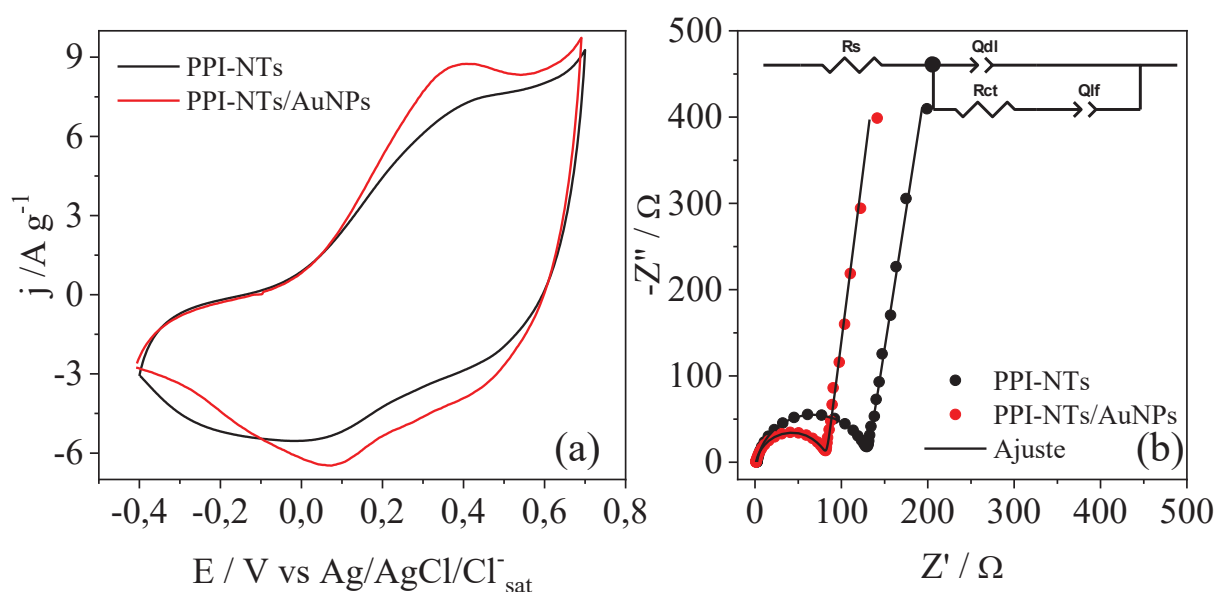


FONTE: O autor (2022).

Os eletrodos de PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs foram caracterizados eletroquimicamente em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , onde é possível observar um perfil pseudocapacitivo para o material. A presença de AuNPs levou a um aumento da corrente do voltamograma e os processos redox do

polímero ficaram mais evidentes e apareceram em menores energias (FIGURA 37 (a)). Para entender estas modificações, medidas de EIS foram realizadas (FIGURA 37 (b)) e os dados foram ajustados conforme o circuito equivalente inserido na FIGURA 37 (b). Este circuito é similar ao empregado para os biossensores de PPI-NTs/AuNPs (FIGURA 8 (b)), exceto pela ausência do elemento de Warburg, provavelmente devido à elevada concentração do eletrólito que fez com que os processos difusionais não fossem limitantes neste caso.

FIGURA 37 - (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) EIS do eletrodo modificado com PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS inserido em (b).



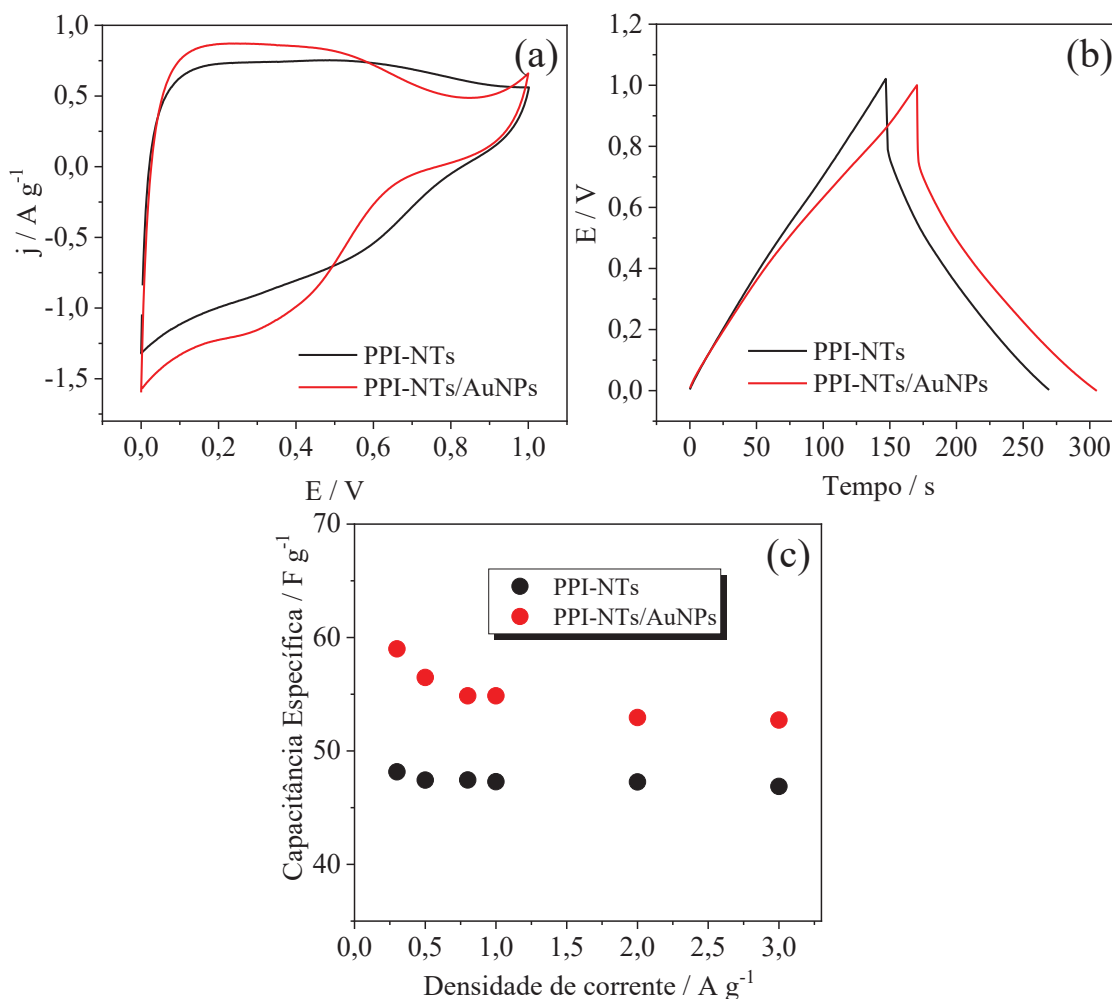
FONTE: O autor (2022).

Os valores de R_s não podem ser propriamente discutidos conforme o mencionado anteriormente. Na presença das AuNPs, o valor de Q_{dl} aumentou de $151,5 \mu\text{F s}^{-1}$ para $247,2 \mu\text{F s}^{-1}$ e o valor de n_{dl} diminuiu de 0,90 para 0,88, o que confirma que as AuNPs aumentaram a área superficial eletroativa do material e deixaram a superfície mais heterogênea. O valor de R_{ct} sofreu uma diminuição na presença das AuNPs, de $128,8 \Omega$ para $82,5 \Omega$, indicando que a interface eletrodo/eletrólito se tornou mais eletroativa com as AuNPs. Os valores de Q_{lf} de n_{lf} praticamente não se alteraram ($29,0 \text{ mF s}^{-1}$ e 0,90; $31,0 \text{ mF s}^{-1}$ e 0,91, respectivamente), indicando que a presença das AuNPs influenciou apenas os processos na interface polimérica.

10.3 CONSTRUÇÃO DO SUPERCAPACITOR FLEXÍVEL EM ESTADO SÓLIDO

Após a caracterização inicial, o supercapacitor sólido foi montado utilizando os eletrodos modificados por PPI e PPI-NTs/AuNPs e um gel de PVA/alginato de sódio entumecido em H_2SO_4 1 mol L^{-1} como eletrólito e separador. Os dispositivos foram caracterizados (célula de 2 eletrodos) por VC (FIGURA 38 (a)), onde foi verificada uma janela de potencial de 1 V. Além disso, a elevada corrente capacitiva e os processos redox do PPI ficaram bastante evidentes, principalmente na presença das AuNPs. Os voltamogramas em diferentes velocidades de varredura estão presentes na FIGURA S6 (a,b).

FIGURA 38 - Caracterização do FSSC o com PPI-NTs e PPI-NTs/AuNPs como material eletroativo por (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) GCD a $0,3 \text{ A g}^{-1}$. (c) Capacitâncias específicas calculadas usando a Equação 8.



FONTE: O autor (2022).

Ciclos GCD foram obtidos em diferentes densidades de corrente (FIGURA S6 (c,d)) e as curvas a $0,3 \text{ A g}^{-1}$ estão mostradas na FIGURA 38 (b), evidenciando o maior tempo de carga/descarga na presença das AuNPs. As capacitâncias do dispositivo (C_{cell}) foram calculados usando a Equação 8:(KWON; HAN; LEE, 2020; RODRIGUEZ-MARTINEZ; OMAR, 2017; ZHANG; PAN, 2015)

$$C_{\text{cell}} = \frac{I}{(dV/dt) \times m} \text{ (Equação 8)}$$

onde I é a corrente em A, dV/dt é a variação do potencial com o tempo de descarga e m é a massa do material eletroativo em ambos os eletrodos, em gramas.

A presença das AuNPs levou a um incremento de C_{cell} em todas as densidades de corrente (FIGURA 38 (c)), chegando a um valor máximo de 61 F g^{-1} a $0,3 \text{ A g}^{-1}$. Este valor é similar a alguns trabalhos encontrados na literatura baseados em PPI, como o material de PPI@nanotubos de carbono/macrofibras de celulose bacteriana com 57 F g^{-1} a $0,5 \text{ A g}^{-1}$, (YAO et al., 2018) PPI decorado com Ni e carbono ativado comercial modificado com Ni, com 38 F g^{-1} a $0,2 \text{ A g}^{-1}$, (YANG et al., 2016) supercapacitor assimétrico de oxido de manganês/oxido de grafeno e PPI, com 73 F g^{-1} a $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$, (ARUL; HAN; CHEN, 2018) e o dispositivo de nanopartículas de PPI funcionalizadas com nanotubos de carbono, com $103,86 \text{ F g}^{-1}$ a 2 mA cm^{-2} . (PARAYANGATTIL JYOTHIBASU; CHEN; LEE, 2020)

A DE do supercapacitor sólido com uma curva GCD não-linear pode ser obtida integrando a curva de descarga, de acordo com a Equação 9: (MATHIS et al., 2019; RODRIGUEZ-MARTINEZ; OMAR, 2017; ZHANG; PAN, 2015)

$$DE = \frac{1}{3,6m} \int_0^t VI dt \text{ (Equação 9)}$$

onde V a janela de potencial operacional em V, t é o tempo de descarga em segundos, I é a corrente em A e m é a massa total do material eletroativo nos dois eletrodos.

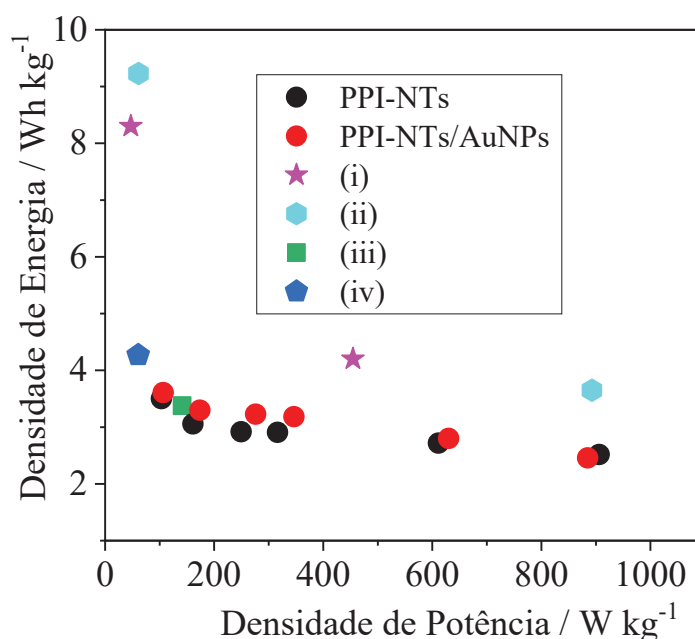
A DE pode ser calculada de acordo com a Equação 10:

$$DP = \frac{3600 \times DE}{td} \text{ (Equação 10)}$$

O diagrama de Ragone obtido é mostrado na FIGURA 39 juntamente com a comparação com trabalhos similares da literatura. O material PPI-NTs/AuNPs obteve valores de DE e DP um pouco superiores aos do PPI-NTs, chegando a uma DE de $3,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma DP de $106,45 \text{ W kg}^{-1}$ e mantendo uma DE de $2,46 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma DP de 885 W kg^{-1} .

Os valores de DE e DP são similares ou um pouco inferiores a outros trabalhos da literatura, como (i) o material de PPI@nanotubos de carbono/macrofibras de celulose bacteriana,(YAO et al., 2018) (ii) PPI/nanotubos de carbono sem suporte,(PARAYANGATTIL JYOTHIBASU; CHEN; LEE, 2020) (iii) PPI nanofios/eletrodo compósito têxtil nanofibroso (LIU et al., 2017) e (iv) nanocompósito de nanofios de prata coaxial PPI.(YUKSEL; ALPUGAN; UNALAN, 2018) Exceto pelo trabalho de YUKSEL; ALPUGAN; UNALAN, 2018, os demais trabalhos utilizam equações diferentes para construir o diagrama de Ragone que não considera a não-linearidade das curvas GCD superestima os valores de DE e DP.

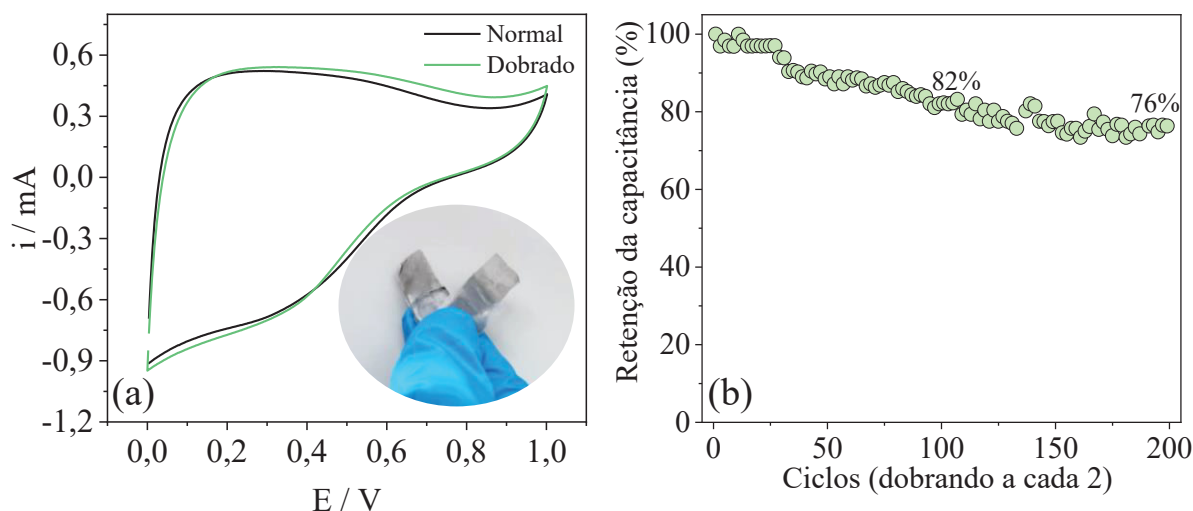
FIGURA 39 - Diagrama de Ragone dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho em comparação com outros trabalhos da literatura.



FONTE: O autor (2022). (i) Material de PPI@nanotubos de carbono/macrofibras de celulose bacteriana,(YAO et al., 2018) (ii) PPI/nanotubos de carbono sem suporte,(PARAYANGATTIL JYOTHIBASU; CHEN; LEE, 2020) (iii) PPI nanofios/eletrodo compósito têxtil nanofibroso(LIU et al., 2017) e (iv) nanocompósito de nanofios de prata coaxial e PPI.(YUKSEL; ALPUGAN; UNALAN, 2018).

A flexibilidade do FSSC foi então testada com o dispositivo na sua forma normal e dobrada, conforme apresenta a FIGURA 40 (a)).

FIGURA 40 - (a) VC a 20 mV s^{-1} do FSSC na posição normal e dobrada. (b) Retenção da capacitância após 200 ciclos GCD, com o FSSC sendo dobrado e desdobrado a cada 2 ciclos.

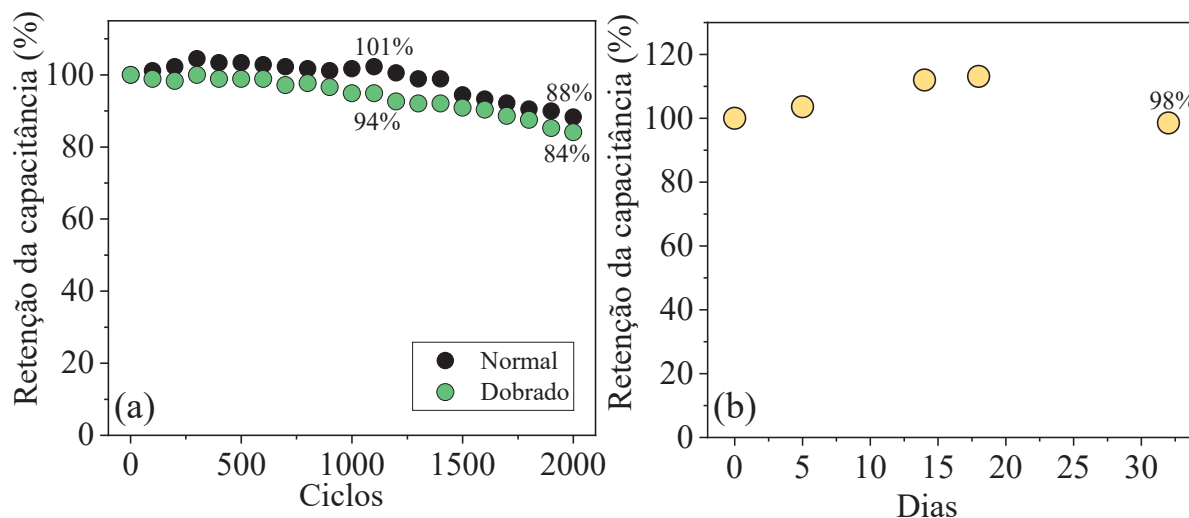


FONTE: O autor (2022).

Os resultados de VC mostram que praticamente não houve alteração do voltamograma com o dispositivo dobrado. Além disso, a capacitância do dispositivo após ter sido dobrado e desdobrado a cada dois ciclos, totalizando 200 ciclos, foi de 75% do valor da capacitância inicial ((FIGURA 40 (b))), calculado por GCD a uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$, mostrando que o supercapacitor possui grande potencial para ser flexível.

A estabilidade do dispositivo foi testada durante 2000 ciclos GCD consecutivos, conforme mostra a FIGURA 41 (a), com o dispositivo normal e dobrado. Após 1000 ciclos GCD, a capacitância do dispositivo foi de 101% do valor inicial na posição normal e 94% na posição dobrada e, ao final dos 2000 ciclos GCD, obteve-se uma retenção de capacitância de 88% e 84% para a posição normal e dobrada, respectivamente. Este valor de retenção é bastante superior ao observado anteriormente no eletrólito aquoso (85% ao final de 500 ciclos GCD), possivelmente devido à presença das AuNPs no material que faz com que os processos de carga e descarga sejam facilitados e causem menos danos morfológicos no polímero. Nos ciclos de VC antes e após os 2000 ciclos GCD, é verificada uma pequena diminuição na corrente do voltamograma e um deslocamento dos processos redox (FIGURA S7 (a)). Outro ponto interessante é a diminuição da queda ôhmica durante a ciclagem (FIGURA S7 (b)), o oposto do observado no eletrólito aquoso. Estas duas observações podem estar relacionadas com a melhor permeação do gel no material ao longo da ciclagem, fazendo com que mais sítios eletroativos do polímero sejam acessados com o tempo.

FIGURA 41 - (a) Retenção da capacitância após 2000 ciclos GCD consecutivos com o FSSC na posição normal e dobrada e (b) ao longo do tempo.

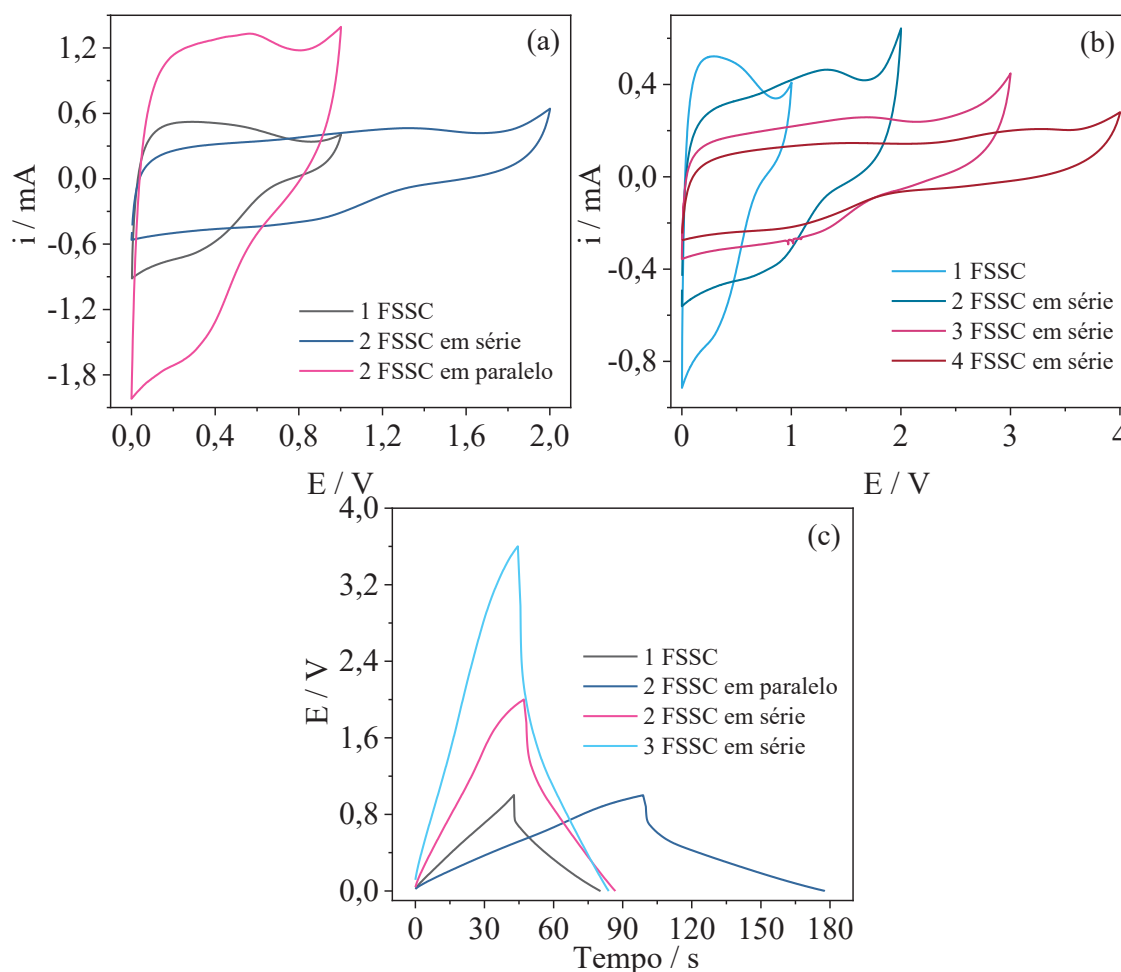


FONTE: O autor (2022).

A durabilidade do dispositivo foi testada por curvas GCD que foram realizadas ao longo 32 dias (FIGURA 41 (b)). O dispositivo teve uma perda de apenas 2% da capacitância inicial, o que mostra a sua alta durabilidade, que provavelmente se deve a presença das AuNPs que ajudam a manter as propriedades eletroativas do material com o tempo.

Dois dispositivos foram montados em série e em paralelo (FIGURA 42 (a)). Conforme o esperado, dois FSSCs em série levaram ao dobro da janela de potencial, enquanto dois FSSCs em paralelo tiveram sua corrente duplicada. Além disso, diversos dispositivos foram conectados em série, conforme mostra o voltamograma da FIGURA 42 (b), onde houve um aumento da janela de potencial de acordo com o número de dispositivos conectados em série. Curvas GCD também foram realizadas com FSSCs em série e em paralelo (FIGURA 42 (c)), evidenciando o aumento do potencial para os FSSCs em série e o dobro do tempo de carga/descarga para dois FSSCs em paralelo. Inclusive, foi possível aumentar a janela de potencial usando três dispositivos em série para 3,5 V sem prejudicar a integridade do material.

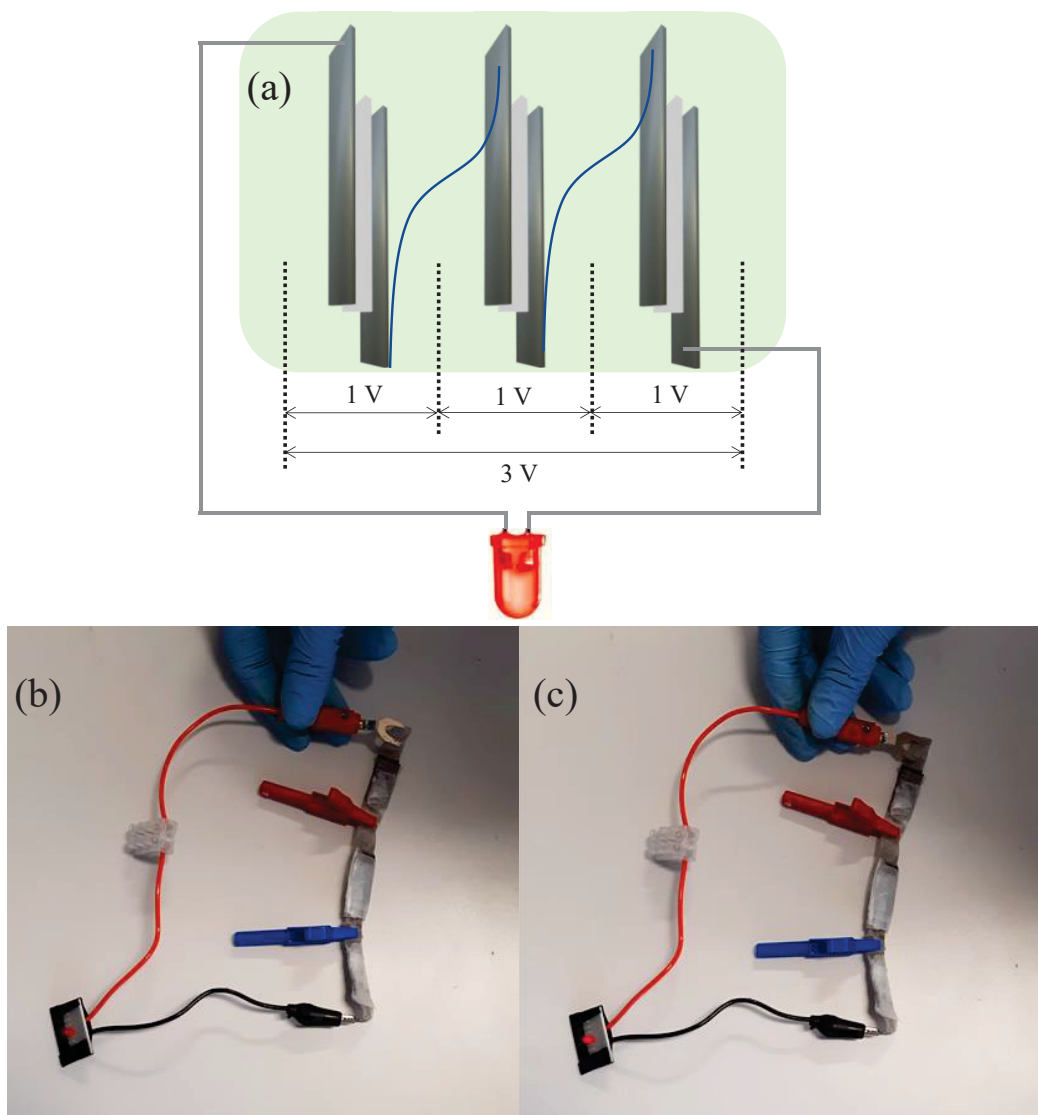
FIGURA 42 - VCs a 20 mV s^{-1} com (a) 2 FSSCs em série e paralelo e (b) diversos FSSCs em série. (c) GCD com 2 ou 3 FSSCs em série e paralelo.



FONTE: O autor (2022).

Assim, três FSSCs previamente carregados foram conectados em série (FIGURA 43 (a)) para acender um diodo emissor de luz (LED) de 3 V. Os dispositivos conseguiram ligar o LED (FIGURA 43 (b,c)) e mantê-lo ligado durante aproximadamente 30 segundos, mostrando a possibilidade de usar o FSSC na montagem de dispositivos comerciais, uma vez que a maioria destes dispositivos apresenta uma janela entre 2,7 e 3 V. Isto evidencia a potencialidade de aplicar o FSSC montado em diversas aplicações, como em carros elétricos híbridos, principalmente no mecanismo de frenagem regenerativa, iluminação de segurança, fontes de alimentação ininterrupta, aumento da vida útil de baterias, produtos de registro de dados, entre outros.

FIGURA 43 - (a) Representação de três FSSCs conectados em série (a) antes de fechar o circuito e (b) fechando o circuito para acender um LED de 3 V.



FONTE: O autor (2022).

10.4 DESENVOLVIMENTO DE TECIDO DE ALGODÃO CARBONIZADO

Após o estudo da construção do supercapacitor de PPI-NTs/AuNPs em malha de aço, foi verificado que este substrato possui suas limitações, uma vez que após diversos ciclos GCD o aço é oxidado, sofrendo danos permanentes. Portanto, para criar um dispositivo flexível de bom desempenho, o primeiro passo é encontrar um substrato ideal para a deposição do material eletroativo. Este deve possuir elevada condutividade, boa flexibilidade e resistência mecânica e não sofrer degradação eletroquímica. Além disso, é interessante a utilização de substratos que sejam economicamente viáveis e sustentáveis, sendo produzidos a partir de resíduos.

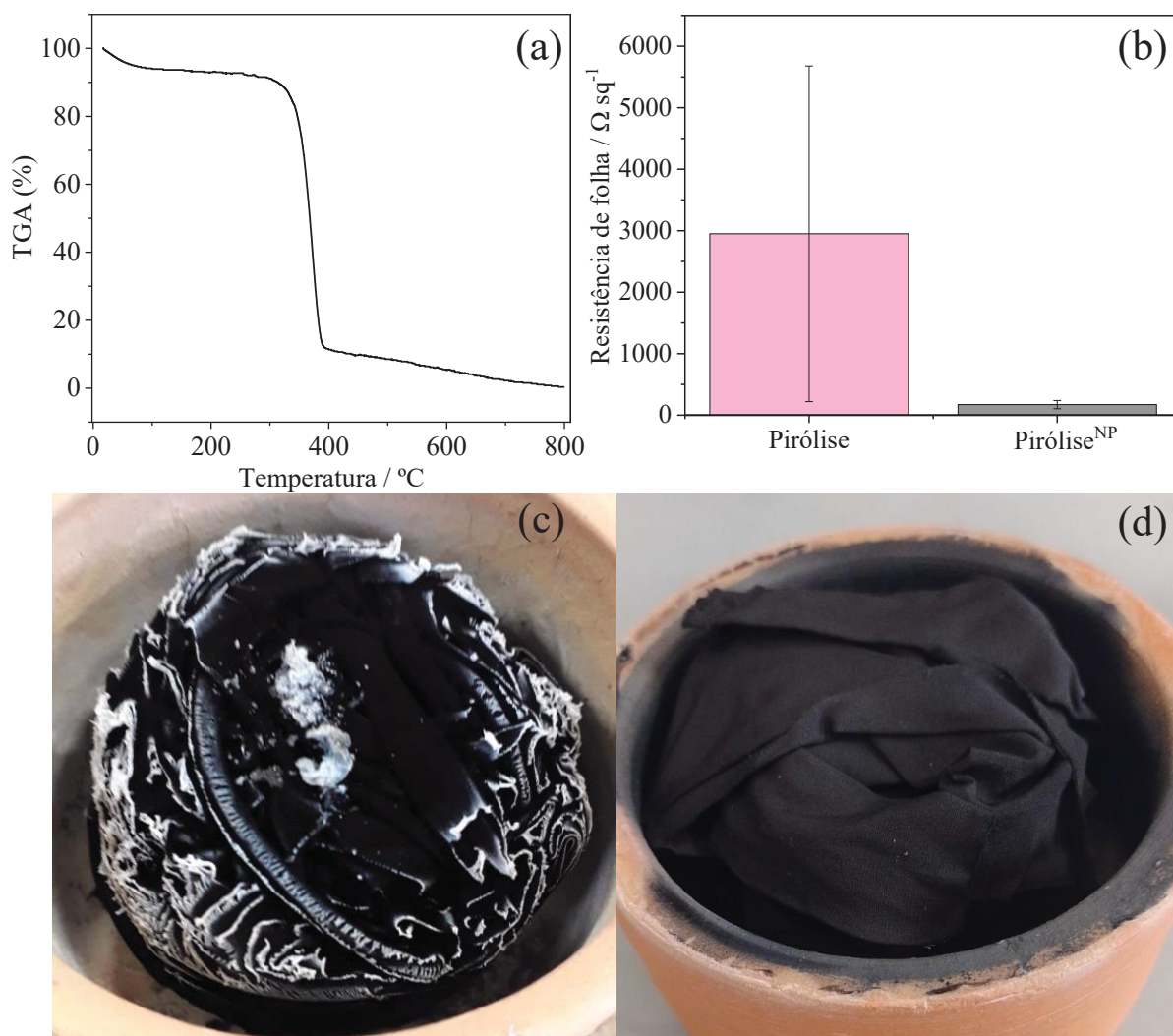
O tecido de algodão carbonizado (CCF, do inglês “*carbonized cotton fabric*”) possui as características descritas acima. A fabricação deste eletrodo foi reportada em alguns trabalhos, se tratando de uma metodologia bastante simples, constituída por pirólise em mufla sob atmosfera de N₂ em temperaturas acima de 800 °C. A carbonização leva a formação de uma estrutura grafítica no material, que possui elevada condutividade.

A análise termogravimétrica do tecido de algodão (FIGURA 44 (a)) revela que a pirólise das fibras de celulose acontece em três estágios principais. O primeiro, em temperaturas abaixo de 300 °C, está relacionado principalmente com a perda de água e a ruptura de ligações menos estáveis, e o segundo, na região de 310-390 °C, é o processo principal de pirólise, tendo uma perda de massa significativa.(JIANGUO; RONG, 1986; ZHU et al., 2004) Neste estágio, os principais produtos da pirólise são formados com a despolimerização da celulose, sendo principalmente açúcares e compostos voláteis. Com o aumento da temperatura, a decomposição da celulose continua com a descarboxilação, liberando mais água e CO₂ e produzindo ligações duplas e produtos carboxílicos e carbonílicos. O teor de carbono no biocarvão se torna cada vez maior, até iniciar a formação do biocarvão conhecido como “*graphite-like*” ou biocarvão turbostrático, sendo um arranjo de camadas empilhadas constituídas por carbono aromático, similar ao grafite, mas sem ordenação no eixo z. Quanto maior a temperatura, maior a grafitização do material e, portanto, maior a condutividade do biocarvão formado. (KEILUWEIT et al., 2010)

Os trabalhos que reportam a fabricação do CCF condutor por meio da pirólise geralmente utilizam temperaturas elevadas (1000 °C),(GAO et al., 2016; XUE et al., 2013), atmosfera de argônio,(GAO et al., 2016; XIA et al., 2019; XUE et al., 2013; ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2017) e presença de pré-tratamentos,(GUO et al., 2020; LI; WANG; YANG, 2022) que tornam o processo dispendioso. Apenas um trabalho foi encontrado para a produção de CCF condutor com temperaturas menores (800 °C) e com atmosfera de N₂. SUN et al., 2019. Sendo assim, este trabalho foi utilizado como base para a fabricação do CCF.

Após a pirólise, uma das maneiras de confirmar a grafitização da amostra de tecido é por meio de medidas da resistência elétrica do material, uma vez que o grafite apresenta elevada condutividade. Na FIGURA 44 (b), é mostrado que o CCF produzido por pirólise em atmosfera de N₂ apresentou uma resistência de folha elevada e bastante heterogênea, com um valor médio de $2949 \Omega \text{ sq}^{-1} \pm 2728 \Omega \text{ sq}^{-1}$, apesar de terem sido empregadas as mesmas condições de pirólise que o trabalho de SUN et al., 2019.

FIGURA 44 - (a) Análise de TGA do tecido de algodão em atmosfera inerte. (b) resistência de folha do tecido tratado pelo método de pirólise e Pirólise^{NP}. Fotografias do tecido tratado por (c) pirólise tradicional e (d) Pirólise^{NP}, ainda dentro do reator.



FONTE: O autor (2022).

Desta forma, para a obtenção de um tecido condutor sem precisar elevar ainda mais a temperatura de reação ou utilizar gases nobres, um novo método de pirólise foi desenvolvido baseado em um trabalho na literatura que relata que o uso de uma atmosfera de N_2 e isopropanol em uma etapa de recozimento posterior à pirólise levou a formação de um biocarvão condutor com uma estrutura predominantemente gráfica. (FINGOLO et al., 2020) As amostras de biocarvão produzidas por pirólise foram recozidas em um forno a 800 °C durante uma hora, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Durante o recozimento, N_2 foi borbulhado em um recipiente contendo isopropanol e o vapor do álcool foi carregado para dentro do forno durante todo o processo. A geração do biocarvão condutor utilizando o processo mencionado teve duas explicações: i) o ambiente redutor pode ter removido os grupos oxigenados por meio da

oxidação do isopropanol e ii) o isopropanol pode ter se depositado na forma grafítica na superfície do biocarvão, da mesma forma com que ocorre o processo de deposição química por fase vapor em baixa pressão (LPCVD, do inglês “*low-pressure chemical vapor deposition*”). (FINGOLO et al., 2020)

Apesar do processo do trabalho de FINGOLO et al., 2020 ter gerado um biocarvão condutor, uma etapa adicional de tratamento foi necessária, o que pode encarecer o processo e diminuir o rendimento de biocarvão formado. Neste trabalho, foi proposta uma pirólise diretamente em atmosfera de N_2 e isopropanol a 800 °C, tendo sido chamada de Pirólise^{NP}. Essa ideia levou a formação de um projeto chamado de Resiburn, que tem por objetivo o tratamento de resíduos por meio da Pirólise^{NP} para a formação de materiais com alto valor agregado.

O CCF produzido em atmosfera de N_2 e isopropanol apresentou uma resistência de folha muito menor e mais uniforme por toda amostra (FIGURA 44 (b)), com um valor de $172 \Omega \text{ sq}^{-1} \pm 67 \text{ sq}^{-1}$ devido a formação de uma maior quantidade de grafite turbostrático no biocarvão, utilizando a mesma temperatura e tempo de pirólise. Além disso, na FIGURA 44 (c,d), é visível que a Pirólise^{NP} levou a geração de um biocarvão com menor proporção de cinzas em relação a estrutura carbonácea. Sendo assim, os resultados a seguir serão referentes apenas ao CCF produzido utilizando a Pirólise^{NP}.

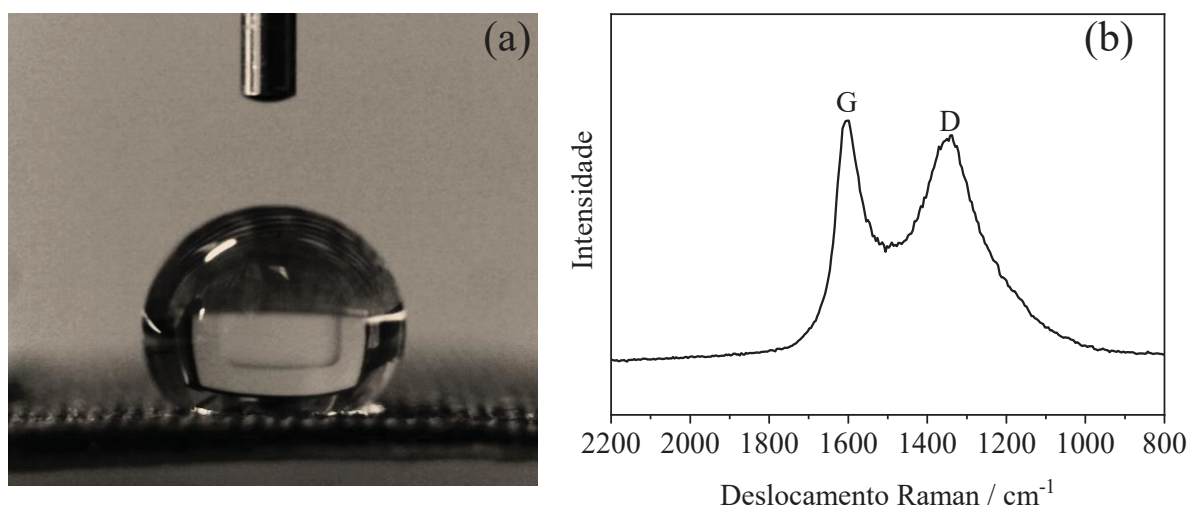
Análises de ângulo de contato foram realizadas no CCF utilizando água para as leituras dos ângulos, como mostra a FIGURA 45 (a). É possível verificar que houve a formação de uma superfície hidrofóbica, com um ângulo de contato de $142^\circ \pm 4^\circ$, sendo próximo de uma superfície superhidrofóbica, cujos ângulos de contato são maiores que 150° . Isto se deve a diminuição dos grupos funcionais hidrofílicos e formação dos carbonos sp^2 durante o processo de pirólise em atmosfera de N_2 e isopropanol, tornando o material hidrofóbico.

Para confirmar a formação da estrutura grafítica, o espectro Raman do CCF foi obtido, como mostra a FIGURA 45 (b). O espectro apresenta as bandas características de materiais de carbono, como a banda D em 1339 cm^{-1} , que é o modo induzido por defeitos e a banda G em 1601 cm^{-1} , derivada da estrutura grafítica no plano. A intensidade relativa das bandas D e G (I_D/I_G) pode ser calculada como um indicador da ordenação molecular dentro da estrutura carbonácea. Foi verificado uma razão I_D/I_G de $0,97 \pm 0,0067$, obtido em quintuplicata, o que está relacionada à estrutura cristalina ordenada para o CCF, resultante da grafitização do material. (ZHAO et al., 2017)

Por fim, a área superficial do tecido condutor foi calculada pela isoterma de BET. A curva de adsorção e dessorção do N_2 é mostrada na FIGURA S8, com um perfil característico de uma isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, (S. J. GREGG; K. S. W.

SING, 1982) que está relacionada com sólidos mesoporosos. A histerese apresentada nas curvas surge devido ao formato e tamanho dos poros, dificultando a dessorção do gás e causando diferença na curva em relação a adsorção (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). A área superficial calculada utilizando a isoterma de BET é de $26,907 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, similar à área superficial de materiais grafiticos, (MENACHEM; GOLODNITSKY; PELED, 2001) novamente evidenciando a grafitação do material. A formação de mesoporos com um diâmetro médio de $5,05 \text{ nm}$ foi confirmada com a utilização do modelo de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) nas curvas de dessorção e o volume de poro médio calculado por este modelo é de $0,011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

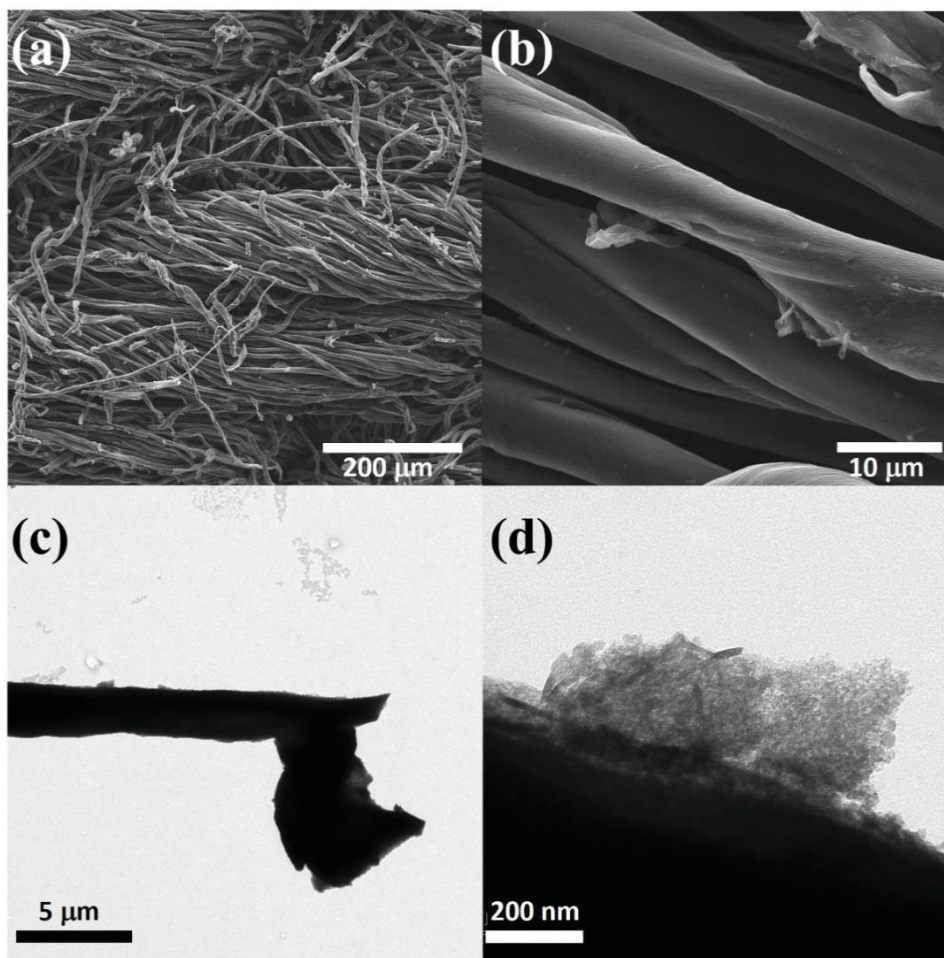
FIGURA 45 - (a) Espalhamento da gota de água na superfície do tecido de algodão carbonizado e (b) espectro Raman do CCF



FONTE: O autor (2022).

As imagens de MEV para o CCF (FIGURA 46 (a,b)) mostram as fibras do tecido contendo um material com estrutura lamelar, característico do grafite. Nas imagens de MET (FIGURA 46 (c,d)), as folhas do grafite podem ser melhor visualizadas.

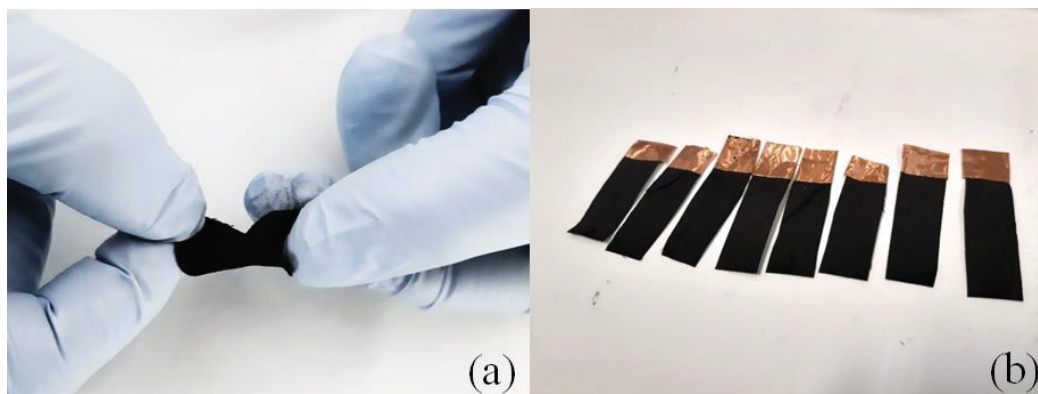
FIGURA 46 - Imagens de (a,b) MEV e (c,d) MET do tecido de algodão carbonizado.



FONTE: O autor (2022).

O CCF produzido, além de possuir boa condutividade, mantém a flexibilidade do tecido de algodão (FIGURA 47 (a)) e pode ser cortado na geometria desejada para a construção de eletrodos (FIGURA 47 (b)), sendo características muito importantes para o desenvolvimento do dispositivo supercapacitor.

FIGURA 47 - Fotos do CCF mostrando sua (a) flexibilidade e (b) possibilidade de ser cortado na geometria desejada.

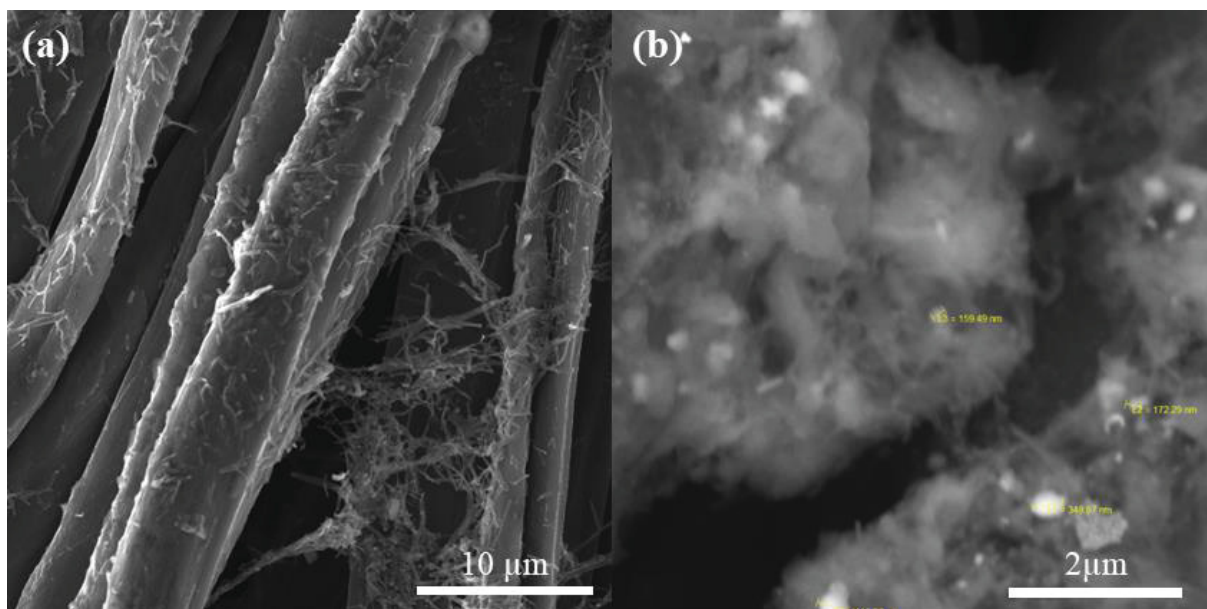


FONTE: O autor (2022).

10.5 SÍNTESE DE PPI-NTs/AuNPs EM ELETRODOS DE TECIDO DE ALGODÃO CARBONIZADO E APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os eletrodos de CCF foram utilizados como substrato para a deposição de PPI-NTs/AuNPs, uma vez que esse material apresentou elevada capacitância específica e estabilidade no desenvolvimento de supercapacitores. Na FIGURA 48 estão presentes as imagens de MEV dos eletrodos modificados, evidenciando a deposição de nanotubos de PPI sobre as fibras do tecido carbonizado na imagem de elétron secundário (FIGURA 48 (a)) e as nanopartículas de ouro na imagem com elétron retroespalhado (FIGURA 48 (b)).

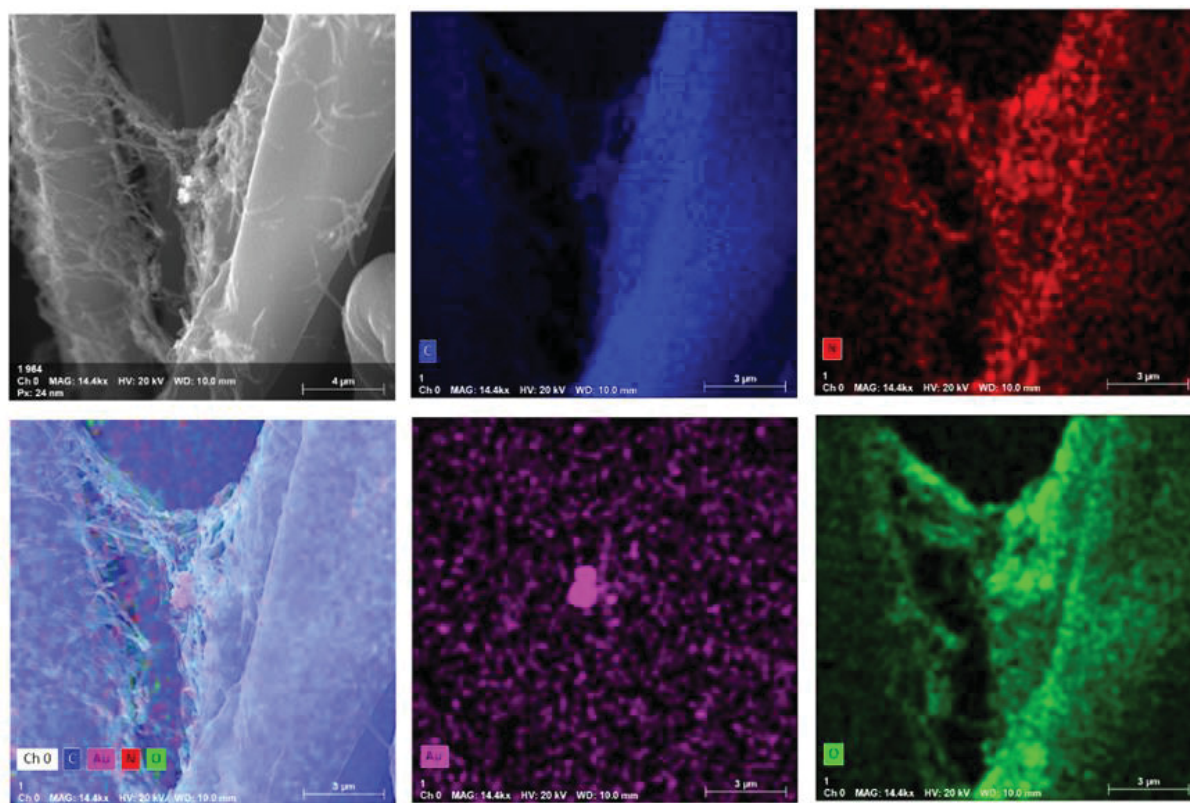
FIGURA 48 - Imagens de MEV no modo (a) elétron secundário e (b) elétron retroespalhado do CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs.



FONTE: O autor (2022).

A FIGURA 49 apresenta o mapeamento EDS dos eletrodos de CCF modificados com PPI-NTs/AuNPs. Na imagem se torna evidente a elevada presença de carbono no material, uma vez que o eletrodo é formado exclusivamente por uma estrutura carbonácea. Há também a presença de nitrogênio, referentes ao PPI e ao AM utilizado como molde e que pode permanecer no material após a síntese. A presença de oxigênio pode estar relacionada com alguns grupos funcionais do tecido que não foram completamente pirolisados e também à presença do AM no material. Por fim, a presença de Au é evidenciada, mostrando que as AuNPs foram depositadas ao longo do material, com alguns pontos de aglomeração.

FIGURA 49 - Mapeamento EDS do CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs.

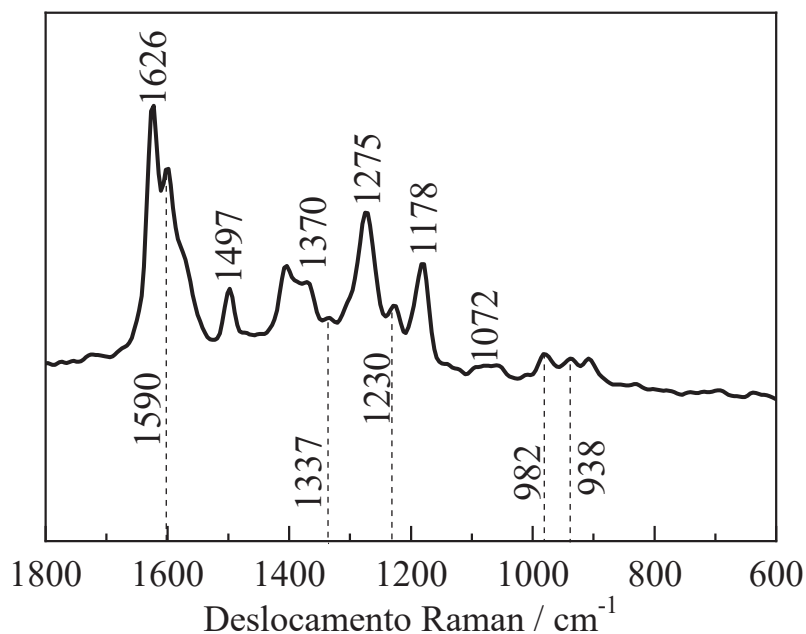


FONTE: O autor (2022).

Os eletrodos modificados com PPI-NTs/AuNPs foram caracterizados por espectroscopia Raman, conforme mostra a FIGURA 50. Foram obtidas bandas características do PPI, como em 942 cm^{-1} (C-H fora do plano), 982 cm^{-1} (anel benzóide), 1058 cm^{-1} (torção C-H no plano) (HOU et al., 2014), 1250 cm^{-1} (deformação N-H e C-H no plano), 1345 cm^{-1} (estiramento do anel de pirrol), 1382 cm^{-1} (estiramento C-N) (ARJOMANDI et al., 2011) e 1580 cm^{-1} (vibração C=C) (SANTOS; BROLO; GIROTTTO, 2007).

Algumas bandas estão sobrepostas com as vibrações do AM, como em 1624 cm^{-1} , atribuída à 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, 1182 cm^{-1} , referente à torção N-N e 1276 cm^{-1} , associada com o estiramento C-N e N-H. (ZHANG; FANG, 2006) Este resultado indica que o *template* de AM pode permanecer dentro dos nanotubos de PPI, conforme verificado em trabalho anterior. (HRYNIEWICZ et al., 2019)

FIGURA 50 - Espectro Raman do CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs.



FONTE: O autor (2022).

Os eletrodos de CCF e CCF modificados com PPI-NTs/AuNPs foram caracterizados eletroquimicamente por VC (FIGURA 51(a)). A VC do eletrodo de CCF sem modificação mostra uma baixa corrente, evidenciando que este material, por se apresentar com uma estrutura majoritariamente grafítica, apresenta pequena contribuição de corrente capacitiva no eletrólito testado, uma vez que este material tem uma baixa área superficial e pequeno volume de poros, como evidenciado nas isotermas de adsorção e dessorção de N₂. O comportamento capacitivo do grafite foi avaliado em outros trabalhos da literatura,(LOBATO et al., 2017; RANDIN; YEAGER, 1972) mostrando uma baixa contribuição da corrente capacitiva, principalmente quando é formado com uma pequena quantidade de defeitos e uma razão borda/plano basal pequena, sendo que a borda tem uma contribuição uma ordem de magnitude maior na capacitância que o plano basal. Como verificado no Raman da FIGURA 45 (b), o tecido grafítico produzido apresentou uma pequena quantidade de defeitos, o que explicaria sua baixa corrente capacitiva.

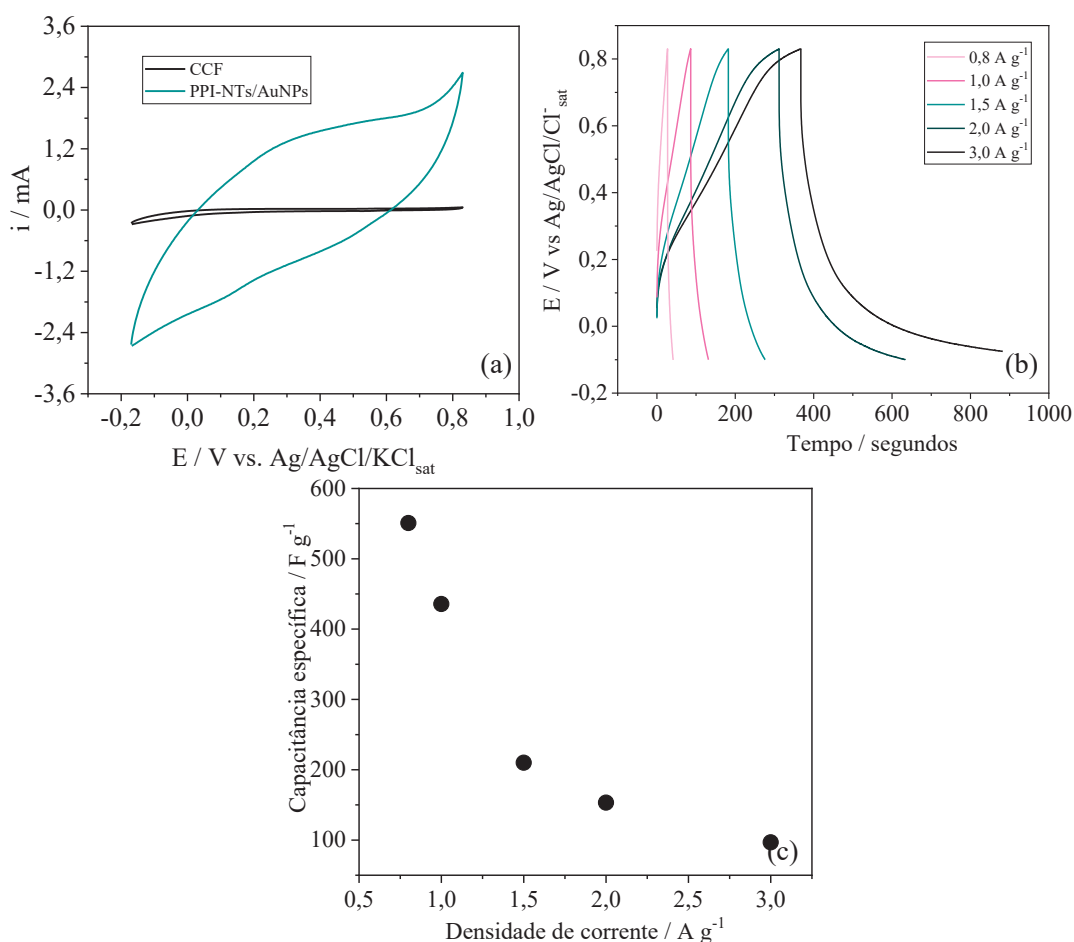
Após a deposição do material PPI-NTs/AuNPs, houve um incremento significativo da corrente, com o aparecimento de um pico de oxidação discreto do PPI em torno de 0,4 V. Ciclos GCD foram realizados para o material em diferentes densidades de corrente (FIGURA 51(b)) e as capacitâncias específicas foram calculadas conforme a Equação 11.

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \text{ (Equação 11)}$$

onde I é a corrente utilizada, Δt é o tempo da descarga, ΔV é a janela de potencial da descarga descontando a queda ôhmica e m é a massa do material eletroativo no eletrodo, sendo que é possível normalizar a capacitância específica apenas pela massa de material eletroativo depositado, uma vez que o tecido carbonizado apresentou uma contribuição muito pequena de capacitância.

Valores de capacitância específica elevados foram obtidos para PPI-NTs/AuNPs depositados em CCF, chegando a um valor máximo de $550,8 \text{ F g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $0,8 \text{ A g}^{-1}$. Esse valor é maior que o obtido para PPI-NTs depositados em malha de aço em trabalhos anteriores (407 F g^{-1} a $0,8 \text{ A g}^{-1}$). (HRYNIEWICZ et al., 2019) Este alto valor de capacitância pode ser resultante da facilidade de deposição do pirrol em uma superfície hidrofóbica e a presença das AuNPs, que aumenta a área eletroativa do material.

FIGURA 51 - (a) VC a 20 mV s^{-1} do CCF em comparação ao CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs e (b) curvas GCD em diferentes densidades de corrente do eletrodo de CCF modificado com PPI-NTs/AuNPs em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1}$. (c) Capacitâncias específicas calculadas através dos dados de curvas GCD.

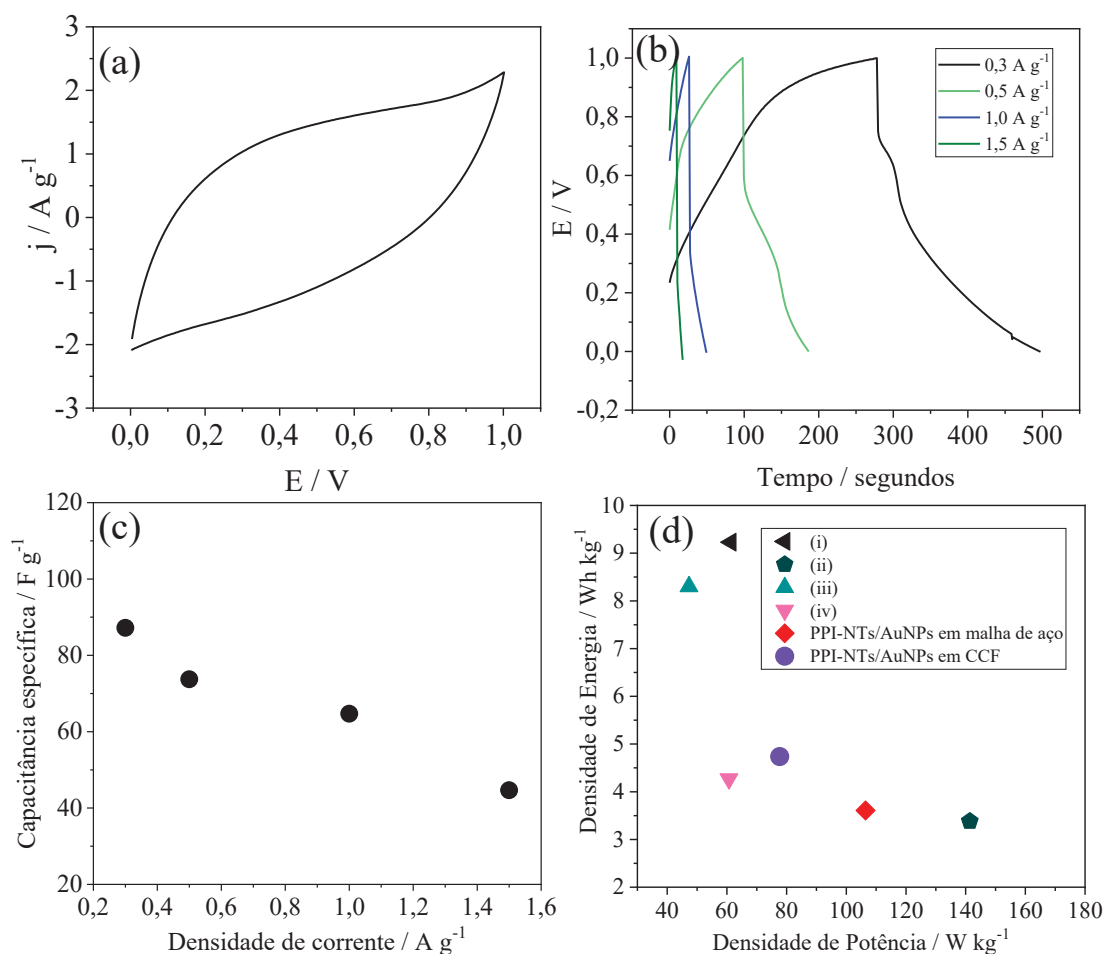


FONTE: O autor (2022).

10.6 DESENVOLVIMENTO DO SUPERCAPACITOR SÓLIDO USANDO ELETRODOS DE CCF MODIFICADOS COM PPI-NTs/AuNPs

Após a caracterização inicial, o supercapacitor sólido foi montado utilizando os eletrodos de CCF modificados com PPI-NTs/AuNPs e um gel de PVA/alginato de sódio intumescido em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . O FSSC foi caracterizado (célula de 2 eletrodos) por VC (FIGURA 52 (a)), contando com uma janela de potencial de 1 V e uma elevada corrente capacitiva. Ciclos GCD foram obtidos em diferentes densidades de corrente FIGURA 52 (b) e as capacitâncias do dispositivo (C_{cell}) foram calculados usando a Equação 8 e estão mostradas na FIGURA 52 (c).

FIGURA 52 - (a) VC a 20 mV s^{-1} e (b) GCD em diferentes densidades de corrente do FSSC montado. (c) Capacitâncias específicas calculadas através dos dados de curvas GCD e (d) diagrama de Ragone para o dispositivo montado em comparação com o dispositivo de malha de aço e outros trabalhos da literatura.



FONTE: (a-c) O autor (2022). (d) (i) material de PPI@nanotubos de carbono/macrofibras de celulose bacteriana,(YAO et al., 2018) (ii) PPI/nanotubos de carbono sem suporte,(PARAYANGATTIL JYOTHIBASU; CHEN; LEE, 2020) (iii) PPI nanofios/eletrodo compósito têxtil nanofibroso(LIU et al., 2017) e (iv) nanocompósito de nanofios de prata coaxial e PPI.(YUKSEL; ALPUGAN; UNALAN, 2018).

O FSSC de PPI-NTs/AuNPs em eletrodos de CCF apresentou uma elevada capacitância, apresentando um valor máximo de $87,2 \text{ F g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $0,3 \text{ A g}^{-1}$. Este valor é bastante superior ao obtido para o dispositivo contendo o mesmo material depositado em malha de aço (61 F g^{-1} a $0,3 \text{ A g}^{-1}$), demonstrando o excelente desempenho do CCF para a construção de supercapacitores.

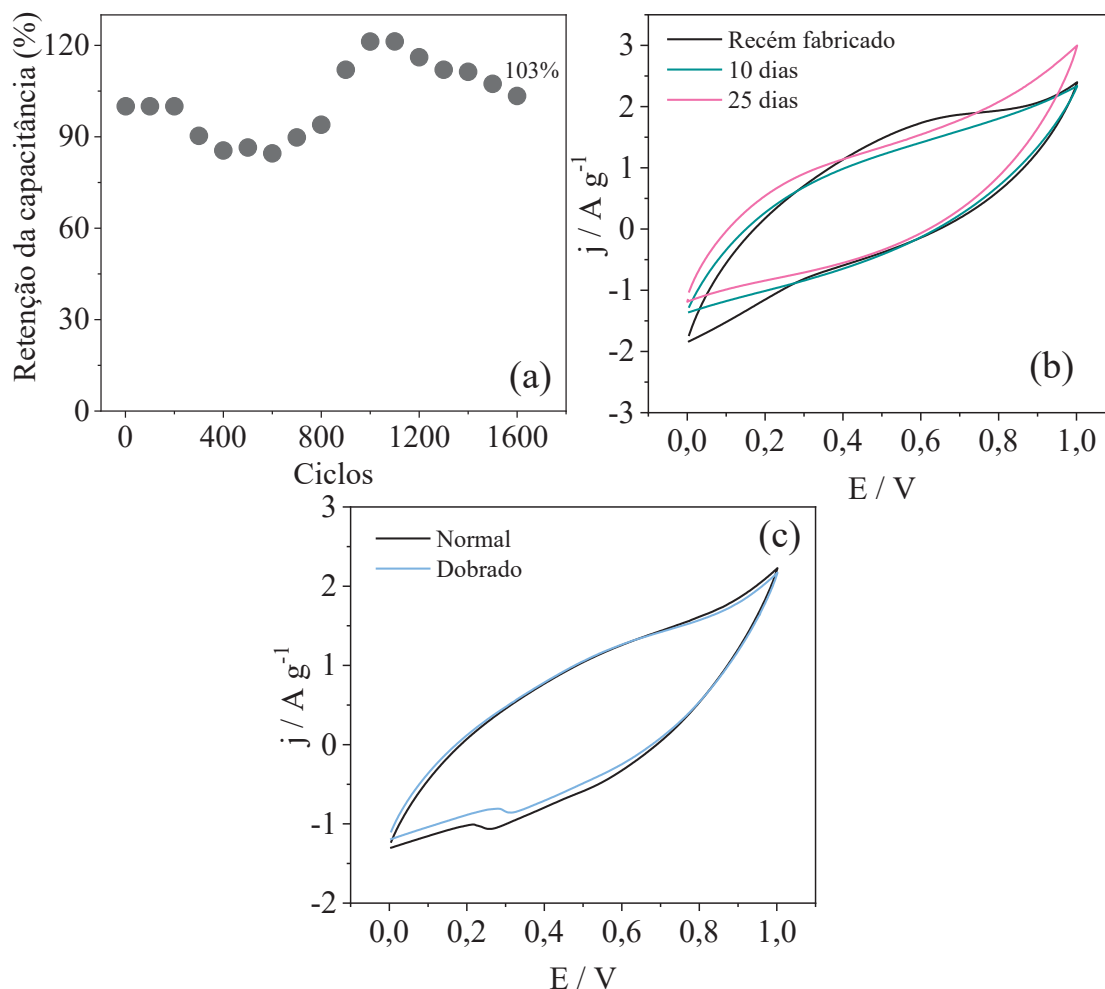
Os valores de DE e DP foram calculados usando as Equações 9 e 10 e o diagrama de Ragone é mostrado na FIGURA 52 (d). O dispositivo de CCF apresentou uma maior densidade de energia que o dispositivo de malha de aço, chegando a um valor de $4,74 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma DP de $77,69 \text{ W kg}^{-1}$, sendo agora superior a alguns trabalhos da literatura antes citados. (PARAYANGATTIL JYOTHIBASU; CHEN; LEE, 2020) (YUKSEL; ALPUGAN; UNALAN, 2018)

A estabilidade do dispositivo foi testada durante 1600 ciclos GCD consecutivos, conforme mostra a FIGURA 53 (a). Os valores de retenção acima de 100% são comuns neste tipo de experimento, uma vez durante a ciclagem pode ocorrer uma maior permeação do eletrólito nos poros do material, acessando novos sítios eletroativos. Ao final dos ciclos GCD, obteve-se uma retenção de capacitância de 103%. Este valor de retenção é superior ao observado anteriormente no dispositivo fabricado em malha de aço, com uma retenção de 93% após 1600 ciclos GCD. Isto provavelmente se deve a estrutura porosa do CCF que pode facilitar os processos de entrada e saída de íons e, portanto, expansão e encolhimento da cadeia polimérica durante os ciclos GCD.

A durabilidade do dispositivo foi testada por ciclos de VC que foram realizados ao longo de 25 dias (FIGURA 53 (b)). O dispositivo teve uma perda de apenas 5% da corrente após 25 dias de sua fabricação, mostrando sua elevada durabilidade. A flexibilidade do FSSC foi então testada por ciclos de VC com o dispositivo na sua forma normal e dobrada (FIGURA 53 (a)). Os resultados de VC mostram que praticamente não houve alteração do voltamograma com o dispositivo dobrado, indicando sua boa flexibilidade.

Desta forma, o substrato condutor formado pela pirólise de tecido de algodão apresentou ótimo desempenho na construção de supercapacitores. Trabalhos futuros empregando este substrato para a deposição de outros materiais eletroativos e a construção de supercapacitores utilizando géis de polímeros naturais podem ser realizados para o desenvolvimento de dispositivo de alto desempenho e *eco-friendly*.

FIGURA 53 - (a) Retenção da capacitância após 1600 ciclos GCD e (b) VC a 20 mV s^{-1} do FSSC recém-construído e após 25 dias de fabricação. (c) VC a 20 mV s^{-1} do FSSC normal e dobrado.

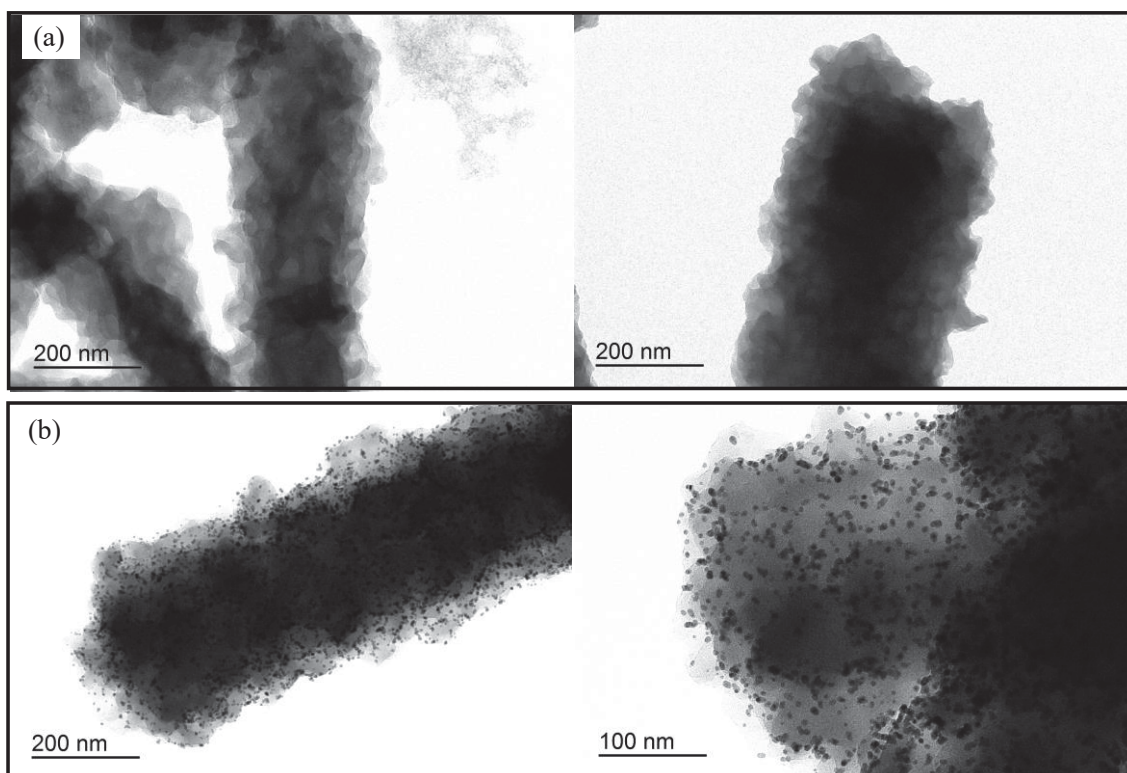


FONTE: O autor (2022).

10.7 SÍNTESE DE PEDOT-NTs/AuNPs E APLICAÇÃO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Após o estudo realizado sobre as propriedades supercapacitivas de PPI-NTs/AuNPs em eletrodos de malha de aço e CCF, foi estudada a influência da presença das AuNPs nas propriedades eletroquímicas de PEDOT-NTs. Inicialmente, a síntese foi realizada em eletrodos de malha de aço, sendo um substrato modelo para os estudos. As imagens de MET dos nanotubos de PEDOT na ausência e na presença de AuNPs estão presentes na FIGURA 54 (a) e (b), respectivamente.

FIGURA 54 - Imagens representativas de MET do (a) PEDOT-NTs e (b) PEDOT-NTs/AuNPs.



FONTE: O autor (2022).

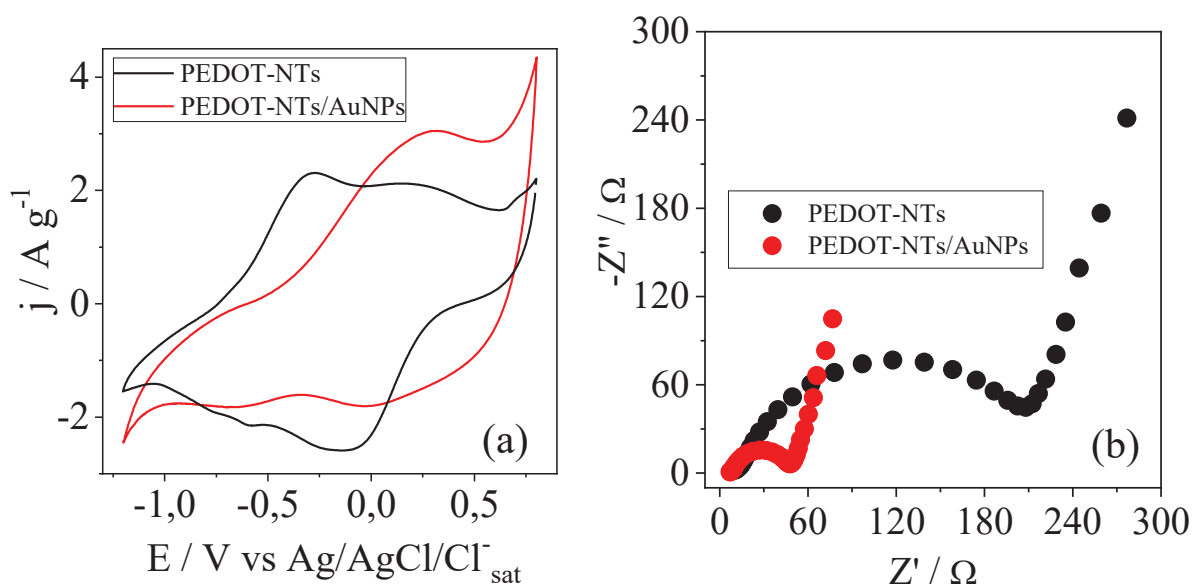
Na FIGURA 54 (a), é possível verificar os nanotubos de PEDOT com uma superfície bastante irregular e, na presença das AuNPs (FIGURA 54 (b)), há o aparecimento de diversos pontos de maior contraste referentes às AuNPs, confirmando a deposição. O PEDOT apresentou visualmente uma maior quantidade de AuNPs depositada que o verificado para o PPI-NTs, uma vez que este polímero possui a presença do enxofre em sua estrutura, que possui alta afinidade com o ouro e facilita a deposição das AuNPs. Além disso, o PEDOT possui eletroatividade em uma janela mais negativa de potencial, assim a deposição de ouro pode ser facilitada nesse caso.

O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com PEDOT-NTs/AuNPs foi caracterizado em Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . A caracterização eletroquímica por VC está presente na FIGURA 55 (a). De acordo com a VC, a presença das nanopartículas de ouro claramente influencia os processos redox do PEDOT, indicando que os processos de contrabalanceamento de carga e transferência eletrônica podem estar sendo afetados pela presença das nanopartículas metálicas.

Nas VCs em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo modificado com PEDOT-NTs (FIGURA S5 (a)), observa-se um deslocamento expressivo dos picos de oxidação e redução com o aumento da velocidade de varredura, o que pode estar relacionado a uma queda

ôhmica de potencial ao longo do filme. A queda ôhmica observada nos ciclos de VC e GCD é um problema que pode restringir futuras aplicações do material. Em contrapartida, o deslocamento dos potenciais de pico são muito discretos para o eletrodo de PEDOT-NTs-AuNPs (FIGURA S5 (b)), sugerindo uma menor resistência neste material. Este comportamento foi investigado por experimentos de EIS, presentes na FIGURA 55 (b).

FIGURA 55 - (a) VCs a 20 mV s^{-1} e (b) diagramas de Nyquist obtidos para o PEDOT-NTs e PEDOT-NTs/AuNPs em 1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 .



FONTE: O autor (2022).

Os dados de EIS foram ajustados com o circuito equivalente inserido na FIGURA 37 (b) e os parâmetros calculados estão presentes na TABELA 8.

TABELA 8 - Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 55 (b).

Parâmetros	PEDOT-NTs	PEDOT-NTs/AuNPs
R_s	11,22	7,51
$Q_{dl} / 10^{-5} \text{ F s}^{n-1}$	29,25	34,75
n_{dl}	0,74	0,79
R_{ct}	224,7	42,68
$Q_{lf} / 10 \text{ mF s}^{n-1}$	11,36	22,03
n_{lf}	0,90	0,83

A presença das AuNPs levou a um pequeno aumento no valor de Q_{dl} , o que evidencia que, neste eletrólito, a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito é bastante similar na presença e ausência das nanopartículas. Os valores de Q_{lf} sofreram um pequeno aumento, o que indica que a presença das AuNPs, neste caso, levou a uma maior intercalação de cargas no material. A mudança mais evidente foi evidenciada nos valores de R_{ct} , que diminuiu drasticamente na presença das AuNPs, indicando uma interface mais eletroativa.

Após a caracterização eletroquímica, os materiais foram testados para a utilização como eletrodos de supercapacitores. Para isso, curvas GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente para o PEDOT-NTs (FIGURA S5 (c)) e PEDOT-NTs/AuNPs (FIGURA S5 (d)). A FIGURA 56 (a) apresenta as curvas de ambos os eletrodos a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} . A queda ôhmica de potencial, indicada pelo rápido decréscimo do potencial no início do ciclo de descarga, é diminuído na presença das AuNPs, indo de 500 mV para o PEDOT-NTs para 150 mV para PEDOT-NTs/AuNPs. Esse comportamento pode estar relacionado com o menor valor de R_{ct} para o material na presença das nanopartículas metálicas, verificado nos experimentos de EIS.

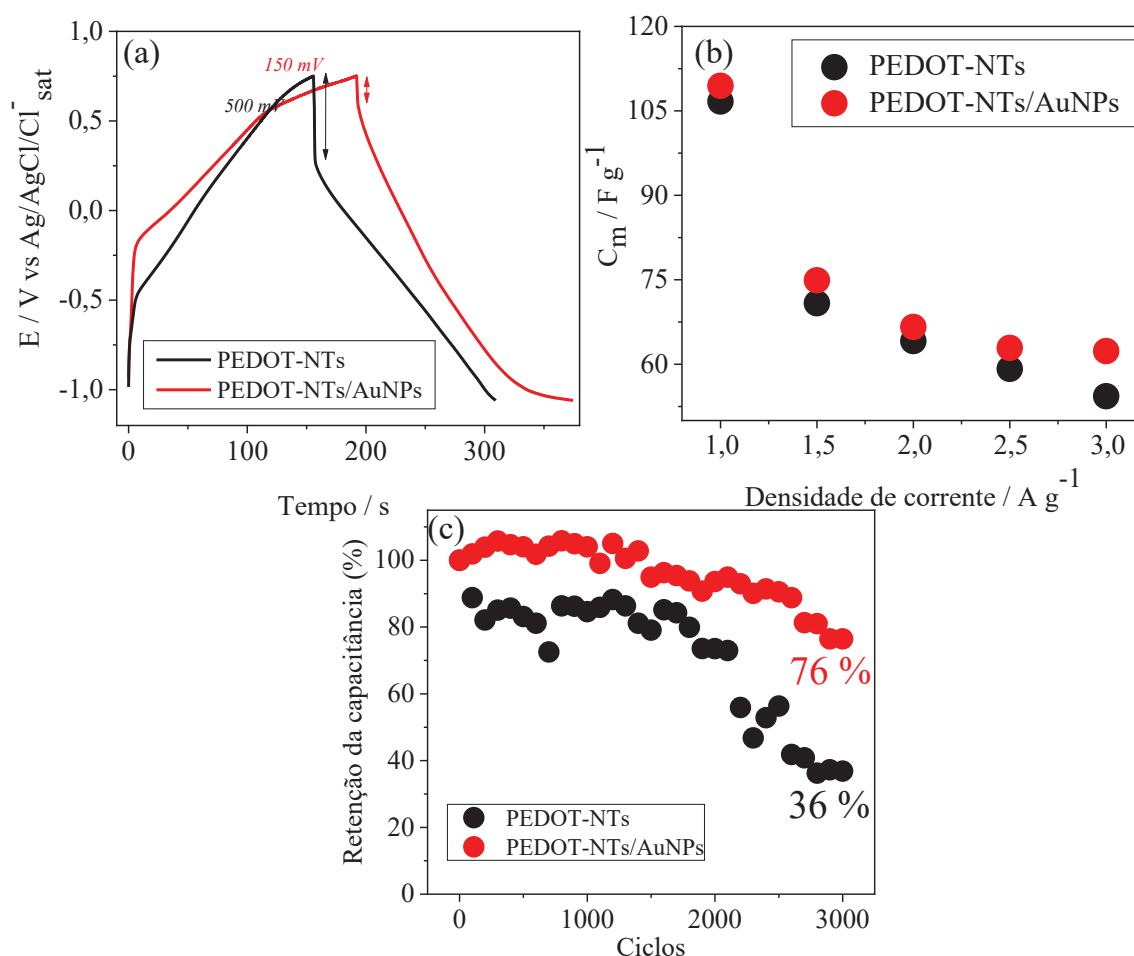
As capacitâncias específicas (C_m) foram calculadas usando a Equação 11 e estão mostradas na FIGURA 56 (b). Os eletrodos modificados com PEDOT-NTs chegaram a uma C_m de $106,7 \text{ F g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$. Este valor é menor quando comparado a estudos anteriores usando PEDOT-NTs (294 F g^{-1} a $1,0 \text{ A g}^{-1}$), (HRYNIEWICZ; VIDOTTI, 2018) o que pode estar associado com mudanças no eletrólito e na área geométrica do eletrodo. Na presença das AuNPs, a C_m aumentou para $109,5 \text{ F g}^{-1}$. Esse pequeno aumento, também verificado nas demais densidades de corrente, está de acordo com os dados de EIS, onde um pequeno aumento no valor de Q_{lf} foi verificado para os materiais contendo AuNPs.

Apesar do valor de C_m ser similar a outros trabalhos encontrados na literatura (NABILAH AZMAN; LIM; SULAIMAN, 2016; YANG et al., 2015), a larga janela de potencial (de aproximadamente 1,8 V devido ao baixo valor de queda ôhmica) faz com que os eletrodos de PEDOT-NTs/AuNPs sejam fortes candidatos para a construção de supercapacitores de alta densidade de energia.

A estabilidade dos eletrodos após 3000 ciclos de carga e descarga a uma densidade de corrente de $3,0 \text{ A g}^{-1}$ foi avaliada, como pode ser visto na FIGURA 56 (d). A retenção da capacitância foi 2,1 vezes maior na presença das AuNPs, evidenciando que as nanopartículas metálicas ajudam a manter as propriedades eletroquímicas dos PEDOT-NTs após diversos ciclos de oxidação e redução, conforme foi observado para os PPI-NTs. Dessa forma, a

deposição de AuNPs é altamente indicada para manter e/ou melhorar as propriedades eletroquímicas do PEDOT para a aplicação em supercapacitores.

FIGURA 56 - (a) Curvas GCD para PEDOT-NTs e PEDOT-NTs/AuNPs, a uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$. (b) Capacitâncias específicas calculadas em diferentes densidades de corrente e (c) diagrama de para PEDOT-NTs o PEDOT-NTs/AuNPs, em comparação com outros trabalhos encontrados na literatura. (c) Retenção da capacitância para PEDOT-NTs e PEDOT-NTs/AuNPs após 3000 ciclos GCD $3,0 \text{ A g}^{-1}$.



FONTE: O autor (2022).

A deposição de PEDOT-NTs/AuNPs em substratos mais adequados, como o CCF, e a construção de supercapacitores sólidos utilizando este material são recomendações para trabalhos futuros no grupo de pesquisa, uma vez que este material demonstrou um excelente desempenho supercapacitivo em eletrólito aquoso e, devido a sua larga janela de potencial, pode originar dispositivos supercapacitores com elevada densidade de energia.

11 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta etapa do trabalho, foi realizado um estudo sobre a degradação dos polímeros condutores durante ciclos de carga e descarga. Tal comportamento é verificado em muitos trabalhos da literatura, não havendo um estudo detalhado para entender as principais causas desta degradação. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi compreender as mudanças na interface eletrodo/eletrólito durante os ciclos GCD. Para isto, foram utilizados como modelo eletrodos modificados com nanotubos de PPI, que haviam sido estudados anteriormente em nosso grupo de pesquisa. O estudo foi realizado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, com o auxílio de espectros Raman, UV-Vis, imagens de MEV e voltametria cíclica. Foi verificado que a perda das propriedades eletroquímicas do material provém de mudanças morfológicas, e não de mudanças estruturais ou quebra de ligações da cadeia polimérica. Para superar esta limitação, nanopartículas de ouro foram depositadas sobre os nanotubos de PPI e nanotubos de PEDOT. Foi verificado que a presença das AuNPs levou a um incremento da capacitância e na estabilidade do material após vários ciclos GCD. Sendo assim, a deposição AuNPs pode ser uma maneira de contornar a baixa estabilidade de polímeros condutores durante ciclos de carga e descarga.

Em sequência, foi desenvolvido um supercapacitor sólido simétrico utilizando eletrodos de PPI-NTs/AuNPs, gel de PVA e alginato de sódio e as suas propriedades supercapacitivas foram avaliadas. Foram obtidos elevados valores de capacitância específica e alta estabilidade durante 2000 ciclos GCD e após 32 dias da montagem do dispositivo. O eletrodo também se mostrou flexível, sem perder significativamente a capacitância com o eletrodo dobrado várias vezes. Também foi possível acender um LED de 3 V utilizando 3 dispositivos conectados em série, evidenciando a aplicabilidade dos dispositivos.

Por fim, um novo substrato foi estudado para o desenvolvimento de supercapacitores sólidos. Este substrato foi produzido por meio da pirólise de tecidos de algodão em atmosfera de N_2 e isopropanol, formando um tecido de algodão carbonizado e condutor. O tecido apresentou uma estrutura grafitica, com uma superfície hidrofóbica e baixas resistências de folha. Este substrato flexível foi utilizado para a deposição de PPI-NTs/AuNPs e as propriedades supercapacitivas do material foram estudadas. Foi verificado um incremento na capacitância, na estabilidade e na densidade de energia do dispositivo em comparação ao dispositivo fabricado em malha de aço com o mesmo material eletroativo. Deste modo, surge a possibilidade de criar um dispositivo sustentável, por meio da degradação de resíduos têxteis para a geração de materiais tecnológicos de alto desempenho.

CAPÍTULO 3

ELETROCATÁLISE DE NITROFENÓIS EMPREGANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT

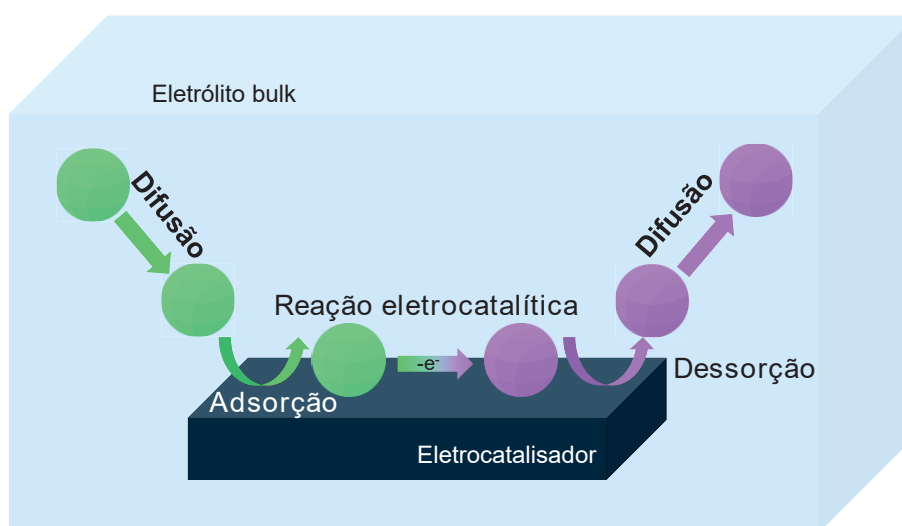
12 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

12.1 ELETROCATÁLISE

A primeira vez que o termo “catálise” foi estendido para reações eletroquímicas em eletrodos foi no trabalho de BOWDEN e RIDEAL, 1928 onde a catálise de certas reações foi estudada por meio da magnitude da corrente obtida em diferentes eletrodos sob o mesmo potencial. Entretanto, somente em 1963, o termo eletrocatalise foi difundido por Grubb, tendo definido eletrocatalise por: “o aumento na taxa da reação eletroquímica por uma substância não consumida na reação, chamada de eletrocatalisador”. (GRUBB, 1963) Isto é, o eletrodo atua como o catalisador da reação redox.(BARD, A. J.; FAULKNER; BARD; FAULKNER, 2001; SERRÀ et al., 2020)

O processo eletrocatalítico geralmente segue 5 principais etapas, como mostra a FIGURA 57, sendo a primeira a difusão dos reagentes do *bulk* do eletrólito até a superfície do eletrodo, seguido da adsorção do reagente nos sítios ativos do eletrodo, da reação eletrocatalítica em si, da dessorção dos produtos da reação dos sítios ativos e, por fim, da difusão dos produtos para o *bulk* do eletrólito.(APPLEBY, 1983; XU et al., 2021)

FIGURA 57 - Etapas envolvidas em um processo eletrocatalítico.



FONTE: O autor (2022).

Todas as etapas mencionadas podem gerar um sobrepotencial para a reação eletrocatalítica ocorrer, que pode ser definido como o potencial adicional, acima do previsto pela termodinâmica, necessário para conduzir a reação a uma certa taxa.(APPEL; HELM, 2014)

O sobrepotencial pode ter diversas origens, como o sobrepotencial ôhmico, que surge devido à resistência 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 se origina da diminuição da concentração da espécie oxidada ou reduzida próximo à superfície do eletrodo de trabalho. Minimizar estes sobrepotenciais é um desafio para o desenvolvimento de um bom material eletrocatalítico.(MENZEL et al., 2012)

Todos os eletrodos que são sítios de reação envolvendo intermediários adsorvidos na superfície podem ser empregados como catalisadores e a velocidade de reação é dependente da natureza do substrato e do potencial aplicado.(LU; WIECKOWSKI, 2000) 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.(MURRAY; EWING; DURST, 1987)

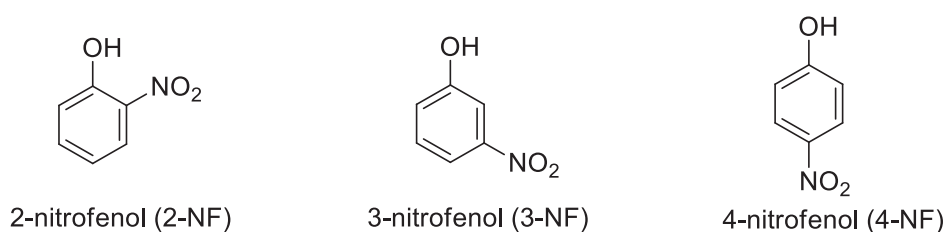
Os polímeros condutores têm sido utilizados na eletrocatalise de diferentes reações envolvendo moléculas orgânicas ou íons inorgânicos.(MALINAUSKAS, 1999) Este bom desempenho eletrocatalítico levou a uma ampla aplicação destes materiais em sensores.(BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; NANOMATERIALS, 2013) Em reações eletrocatalíticas envolvendo polímeros condutores, ao menos três processos devem ser considerados: O primeiro é a transferência de elétrons entre o eletrodo e o polímero condutor, que é acompanhado do transporte eletrônico dentro do filme polimérico e a inserção de íons do eletrólito para compensar as cargas, causando mudanças conformacionais no polímero; o segundo é a difusão das espécies da solução para a zona reacional, onde o processo eletrocatalítico ocorre, sendo mais complexo do que reações simples em eletrodos, uma vez que a reação pode ocorrer não apenas na superfície, mas também dentro do filme polimérico; e o terceiro é a reação heterogênea entre as espécies em solução e o polímero condutor. (MALINAUSKAS, 1999)

Se o processo de transferência eletrônica no polímero condutor é muito mais rápido que a transferência de massa e a conversão eletroquímica, o processo eletrocatalítico ocorre na interface polímero condutor/eletrólito. Entretanto, caso contrário, o processo pode ocorrer na interface eletrodo/polímero condutor, assumindo que o polímero é poroso para penetrar as espécies em solução. Entretanto, se ambos os processos ocorrem em uma velocidade comparável, o processo eletrocatalítico pode ocorrer dentro da camada do polímero condutor.

Sendo assim, o conhecimento da natureza porosa do material e do transporte eletrônico dentro do filme condutor são essenciais para o entendimento do processo eletrocatalítico.

Em trabalhos anteriores em nosso grupo de pesquisa, o PEDOT se mostrou um bom eletrocatalisador para as reações de redução dos nitrofenóis (FIGURA 58).(HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018) Os NF apresentam apelo ambiental uma vez que são classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA – do inglês: “United States Environmental Protection Agency”) sendo os isômeros orto e o para classificados como substâncias perigosas e potencialmente prejudiciais à saúde humana.(UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1989)

FIGURA 58 - Estrutura dos isômeros do nitrofenol.



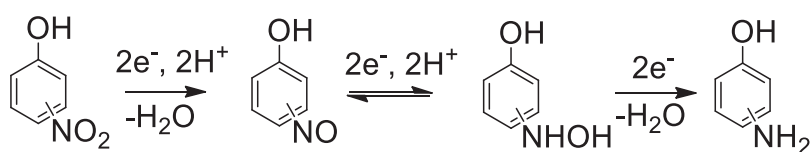
FONTE: O autor (2022).

Os isômeros do NF são amplamente usados como moléculas bases para a síntese de muitos compostos químicos como, por exemplo, corantes,(ARORA; SRIVASTAVA; SINGH, 2014; ATSDR, 1992) medicamentos,(ATSDR, 1992; WRÓBEL et al., 2000) e pesticidas.(ARORA; SRIVASTAVA; SINGH, 2014; JU; PARALES, 2010) Por conta disso, quando essas moléculas sofrem degradação, os NF são gerados e surgem como subprodutos de degradação, como por exemplo o 4-nitrofenol (4-NF) que é amplamente relatado como sendo um subproduto da degradação de inseticidas organofosforados,(CASTILLO et al., 1997; NI; WANG; KOKOT, 2001; WU; LINDEN, 2008) além de serem estáveis e recalcitrantes à degradação convencional. Estes compostos são detectados e quantificados em diversos compartimentos ambientais, tais como esgoto doméstico, industrial e resíduos de agricultura(EICHELBERGER; LICHTENBERG, 1971; PASTOR-BELDA et al., 2018; SCHMIDT-BÄUMLER; HEBERER; STAN, 1999) e, conseqüentemente em amostras de águas de consumo humano.(CASTILLO et al., 1997; NI; WANG; KOKOT, 2001; SCHMIDT-BÄUMLER; HEBERER; STAN, 1999; ZHANG et al., 2015) Por conta desta exposição indesejada, torna-se necessário monitorar e principalmente desenvolver meios para detectar e

degradar estes compostos do meio ambiente.(CHEN et al., 2017; KAUR; PRABHAKAR, 2017; MEIJIDE et al., 2017; RODRIGUES et al., 2018; XIONG et al., 2019)

A redução eletroquímica do NF se dá 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, como mostra a FIGURA 59. Para o 2-NF, é possível também a formação de intermediários azo/azóxi por reações de condensação devido a ligação de hidrogênio presente nas estruturas.

FIGURA 59 - Mecanismo de redução dos isômeros do nitrofenol.



Fonte: O autor (2022).

A detecção eletroquímica dos NFs é encontrada na literatura utilizando diferentes técnicas voltamétricas, nas quais tanto o processo de redução a aminofenol quanto os processos redox dos intermediários podem ser utilizados para a detecção.(HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018; LIU et al., 2013; NI; WANG; KOKOT, 2001; SHI; CHEN; DIAO, 2013; YAO et al., 2015; ZHANG et al., 2013) É importante destacar que a redução do nitrofenol é irreversível, apesar de existir o par redox reversível dos intermediários hidroxilaminofenol/nitrosofenol, a reação de oxidação nunca irá converter o aminofenol novamente a NF. Este fato pode ser utilizado em uma metodologia inovadora de decomposição destes micropoluentes, levando em consideração a boa capacidade do PEDOT de electrocatalisar estas reações.

Tendo em vista o fundamento da literatura, muitos trabalhos exploram isoladamente as propriedades dos polímeros, como a eletrocatalise e o armazenamento de energia. Deste modo, este trabalho buscou explorar as propriedades do PEDOT e combiná-las de forma sinérgica, a fim de obter um dispositivo com funcionalidade simultânea, aliando a eletrocatalise de micropoluentes com o armazenamento de energia.

12.2 ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Eletrodos de diamante dopados com boro têm sido o foco de grande interesse devido a sua ampla janela eletroquímica em soluções aquosas (aproximadamente 3 V), se comparado a

eletrodos tradicionais, como platina, ouro e carbono vítreo. Além disso, o BDD também pode ser caracterizado por sua baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido, baixa susceptibilidade a passivação, baixas correntes de fundo além da sua estabilidade à corrosão em meios agressivos e em altas temperaturas e pressões. (COMPTON; FOORD, 2003; MACPHERSON, 2015) Desta forma, o BDD possui uma grande variedade de aplicações como na eletrossíntese e no estudo do mecanismo de nucleação e crescimento de espécies metálicas, (BOTTARI; DE Wael, 2017; VINOKUR et al., 1999) no tratamento e purificação de água, (ANTONIO et al., 2006) e em eletroanálise onde várias espécies podem ser detectadas, como os nitrofenóis, (PEDROSA; CODOGNOTO; AVACA, 2003; RABAAOUI et al., 2013) clorofenóis, (BRILLAS et al., 2004) aminas, cisteínas, espécies sulforadas, ácidos nucleicos e neurotransmissores eletroativos. (COMPTON; FOORD, 2003; FORTIN et al., 2005)

A deposição de polímeros condutores, principalmente o PEDOT, em eletrodos de BDD pode ser interessante para a aplicação em eletrocatalise e sensores, tendo em vista o bom desempenho de ambos nestas aplicações. (HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018) O PEDOT é usualmente eletrossintetizado em meio orgânico devido à baixa solubilidade de seu monômero EDOT. (SAKMECHE et al., 1999) Para realizar a síntese eletroquímica em meio aquoso, polieletrólitos geralmente são utilizados para gerar um complexo solúvel com os monômeros. O poliestirenosulfonato (PSS) é o polieletrólito mais utilizado, sendo que seus ânions são incorporados dentro da matriz polimérica para compensar as cargas positivas do PEDOT. (GROENENDAAL et al., 2000; TAMBURRI et al., 2009) Surfactantes também podem ser usados para aumentar a solubilidade dos monômeros e agir como dopantes da cadeia polimérica. Além disso, a presença das micelas dos surfactantes também pode impactar na morfologia final do material. Poucos estudos relatam a síntese de PEDOT usando surfactantes, sendo que o dodecil sulfato de sódio (SDS) (DU; WANG, 2003; SAKMECHE et al., 1999) e o DBS (LIMA et al., 1998; ZAINUDEEN; CAREEM; SKAARUP, 2008) já foram investigados, entretanto, nenhuma informação sobre a mudança da morfologia em resposta à presença do surfactante no meio de síntese foi realizada.

Ademais, a natureza do eletrodo de trabalho influencia drasticamente a morfologia final do material. Apenas um trabalho relata a síntese do PEDOT em eletrodos de BDD em um sensor transparente de refletância total atenuada (ATR). (NEUBAUER et al., 2013) Entretanto, este trabalho tinha por objetivo estudar a técnica de ATR combinada com a espectroeletroquímica, usando o PEDOT como um sistema modelo, não tendo estudado as propriedades eletroquímicas do material formado. Assim, este trabalho também tem como objetivo estudar a deposição de

PEDOT em eletrodos de BDD utilizando DBS como dopante e o seu desempenho eletrocatalítico em reações com o 4-NF foi estudado.

13 MATERIAIS E MÉTODOS

13.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT-NTS, APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES E ELETROCATÁLISE COM NITROFENÓIS

A síntese de PEDOT-NTs foi realizada de acordo com o tópico 9.4. A caracterização dos eletrodos de PEDOT-NTs foi realizada por meio de FTIR e imagens de MEV. As caracterizações eletroquímicas foram feitas em NaCl 1 mol L⁻¹ por VC em diferentes velocidades de varredura (10 – 100 mV s⁻¹), e as curvas GCD em diferentes densidades de corrente (0,8 – 3 A g⁻¹).

Os testes de eletrocatalise foram feitos na presença de isômeros de NF por VC em NaCl 1,0 mol L⁻¹ contendo 1,0 mmol L⁻¹ de isômeros individuais de NF, e 0,8 mmol L⁻¹ de cada isômero em um mix dos três isômeros. Adicionalmente, foi avaliada a capacidade de armazenamento de energia do PEDOT-NTs na presença/ausência de NF, os ensaios de curvas GCD foram feitos nas mesmas condições citadas acima. Para avaliar a estabilidade eletroquímica e morfológica, bem como a capacidade de retenção do PEDOT-NTs, 1000 ciclos GCD consecutivos foram realizados a uma densidade de 1 A g⁻¹. Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente antes e após os 1000 ciclos GCD, na presença e na ausência dos NFs. A redução dos NFs foi acompanhada pela espectroscopia UV-Vis. Devido à alta absorvidade molar do nitrofenol, as soluções foram diluídas antes da análise UV-Vis. Na presença dos isômeros individuais do nitrofenol, 100 µL da solução foi diluída em 1,0 mL de NaCl (1 mol L⁻¹). Entretanto, na presença do mix dos três isômeros, 100 µL da solução foi diluída em 3,0 mL de NaCl (1,0 mol L⁻¹).

13.2 SÍNTESE DE PEDOT:DBS EM ELETRODOS DE BDD

Antes do uso, os eletrodos foram limpos com polimento de alumina (partículas de 0,05 µm, Buehler, Germany) em uma almofada de polimento (microcloth, Buehler) contendo água destilada.(HUTTON et al., 2009)

A síntese do PEDOT foi realizada usando uma solução aquosa de 10 mmol L⁻¹ do monômero EDOT e DBS, dispersos usando o banho ultrassônico. Duas concentrações de DBS

foram utilizadas: 1 mmol L⁻¹ e 20 mmol L⁻¹, gerando os materiais PEDOT:DBS-1 e PEDOT:DBS-20, respectivamente. A síntese foi feita por VC de -1,2 a 1,0 V em uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹. A quantidade de material depositada foi controlada pelo número de ciclos voltamétricos.

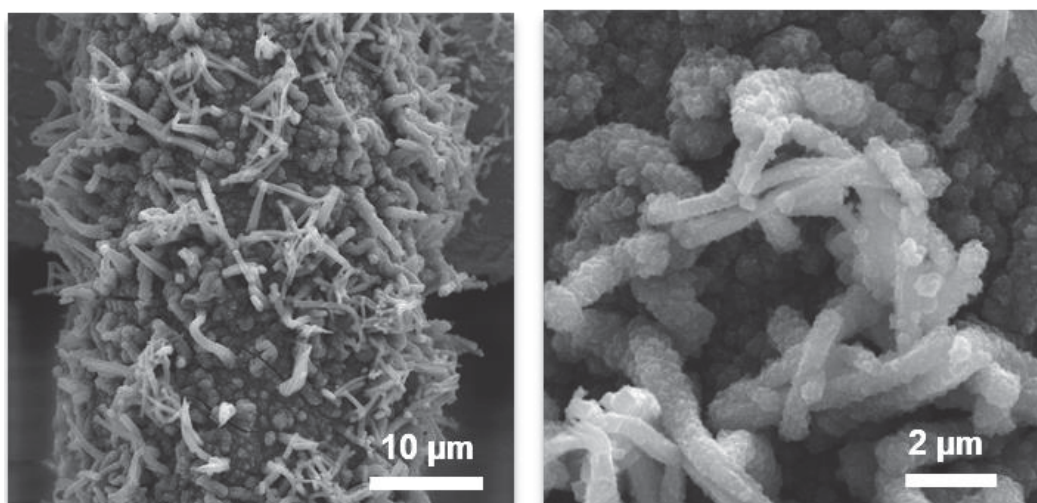
Os eletrodos modificados foram caracterizados em tampão biftalato pH 4,0 por CV a 25 mV s⁻¹ e EIS, usando dois potenciais *dc* diferentes: *ocp* e -1,1 V. O potencial *ac* utilizado foi 10 mV e a frequência variou de 10kHz a 0,1 Hz. Os eletrodos modificados também foram caracterizados na presença de diferentes concentrações de 4-NF em tampão biftalato por VC a uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ e voltametria linear (LSV), a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ com pré-tratamento de -1,5 V por 90 segundos. As medidas de EIS foram feitas em tampão biftalato na presença de 0,8 mol L⁻¹ de 4-NF em potencial *dc* de -1,1 V e *ac* de 10 mV, com frequências variando de 10 kHz a 0,1 Hz.

14 RESULTADOS E DISCUSSÕES

14.1 ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT-NTS E APLICAÇÃO SIMULTÂNEA EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E ELETROCATÁLISE DE NITROFENÓIS

A síntese eletroquímica do PEDOT utilizando o AM como *hard-template*, possibilitou a obtenção de um material com estruturas nanotubulares recobrindo todo o eletrodo de trabalho, conforme evidenciado na FIGURA 60.

FIGURA 60 - Imagens representativas de MEV de PEDOT-NTs depositados eletroquimicamente.



FONTE: O autor (2022).

A presença destas estruturas é extremamente importante, uma vez que há um aumento na área superficial e, conseqüentemente, uma maior exposição dos sítios eletroativos, tornando o material bastante versátil quanto à sua aplicação. Assim, a fim de conhecer a eletroatividade do PEDOT–NTs, VCs em diferentes velocidades de varredura foram feitas e estão dispostas na

FIGURA S9. O voltamograma a 20 mV s^{-1} está presente na FIGURA 61 (a), apresentando o perfil típico deste polímero condutor.

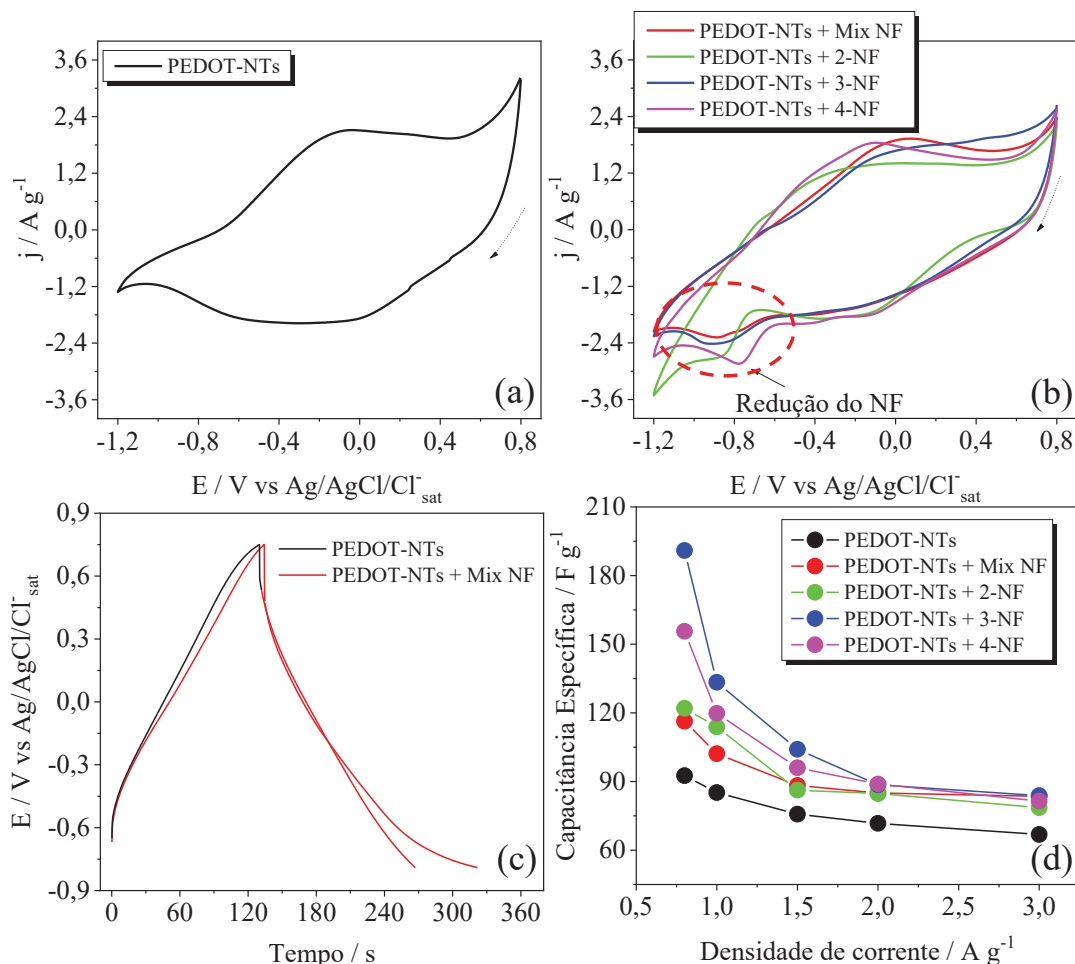
Como mencionado anteriormente, a ampla janela de potencial dos PEDOT–NTs permite explorar suas propriedades eletrocatalíticas. Para isso foram adicionados ao eletrólito os isômeros do nitrofenol, e foi avaliado por VC (20 mVs^{-1}) o comportamento eletroquímico deste sistema. Na FIGURA 61 (b) estão os voltamogramas na presença dos isômeros (linhas coloridas) para comparação. Nota-se que a presença do micropoluentes mantém o perfil da voltametria cíclica do PEDOT–NTs, entretanto, é evidente um processo de redução em aproximadamente $-0,8 \text{ V}$ que corresponde à redução do nitrofenol.

Conforme relatado na literatura, a redução do nitrofenol é um processo irreversível, neste caso, o nitrofenol é convertido à aminofenol.(HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018) Do ponto de vista ambiental, a decomposição do nitrofenol nestas condições é interessante, uma vez que o produto formado neste processo (aminofenol) é menos tóxico que o precursor.(SERRÀ et al., 2020) Adicionalmente, foi avaliada a influência dos micropoluentes durante os ciclos GCDs. Desta forma, na FIGURA 61 (c) é feita uma comparação do processo de carga e descarga para o PEDOT–NTs em meio de NaCl com e sem o mix dos isômeros do NF. O tempo de carga é muito parecido, aproximadamente 150 segundos, porém a presença do mix do NF aumenta em aproximadamente 50 segundos o tempo de descarga em relação ao ensaio sem estas espécies. Os ciclos GCD a diferentes densidades de corrente estão presentes na FIGURA S10. Esse aumento no tempo de descarga é um indicativo que o processo de redução do NF pode influenciar a capacidade de armazenamento de energia do dispositivo. Para isso, foi calculada a capacitância específica do PEDOT puro e na presença de cada um dos isômeros, bem como no mix, por meio da Equação 11.

Os valores de capacitância calculados estão presentes na FIGURA 61 (d). Nota-se que, em todos os casos, a presença dos micropoluentes aumentou a capacitância específica do sistema. Esse aumento está diretamente relacionado com o processo de redução do NF, observado anteriormente na voltametria cíclica. Em outras palavras, o aumento na corrente faradaica em $-0,8 \text{ V}$, correspondente à redução do nitrofenol, influencia positivamente no

processo de armazenamento de energia do dispositivo, aumentando então a capacitância específica quando o NF está presente.

FIGURA 61 – VC a 20 mV s⁻¹ em NaCl 1,0 mol L⁻¹ na presença dos isômeros de nitrofenol (linhas coloridas). Concentração individual dos isômeros 1,0 mmol L⁻¹, e no mix de 0,83 mmol L⁻¹ (de cada um).



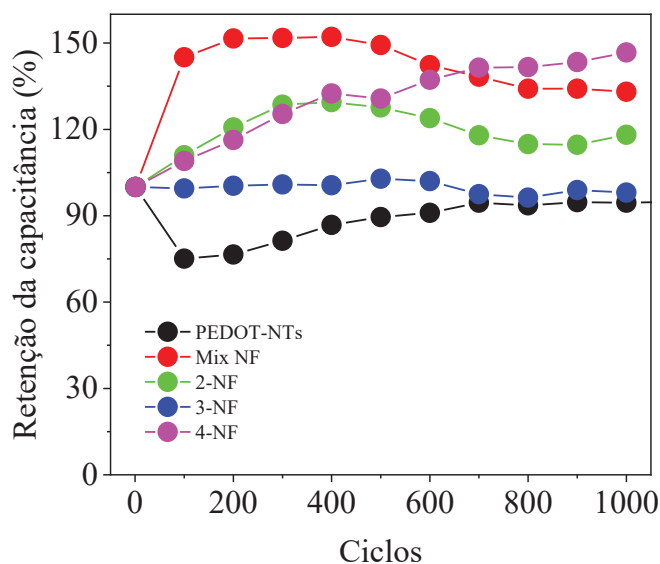
FONTE: O autor (2022).

De maneira similar, trabalhos na literatura utilizam pares redox (chamados de aditivos redox) para aumentar o armazenamento de energia em pseudocapacitores, (SENTHILKUMAR; SELVAN; MELO, 2013) tais como $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$, (WU et al., 2012) hidroquinona e quinona (ROLDÁN et al., 2011) e azul de metileno reduzido e oxidado. (ROLDÁN et al., 2012) Estes pares mencionados apresentam processos de redução e oxidação reversíveis, ou seja, não ocorre a decomposição ou degradação destas espécies, e a passagem das formas oxidada/reduzida se repete durante os ensaios. Neste sentido, a presença de espécies eletroativas, como o NF, torna o processo bastante atraente, uma vez que há dois processos

ocorrendo simultaneamente, isto é, à medida que o NF é decomposto, o armazenamento de energia no material aumenta.

Estudar a estabilidade dos eletrodos obtidos é extremamente importante, uma vez que avalia a aplicabilidade do material em longos tempos de uso. Do ponto de vista prático, é esperado que o material apresente contínua decomposição do poluente, sem perder eficiência no armazenamento de energia, uma vez que, como relatado anteriormente, o material apresentou a propriedade de sinergia entre a decomposição de NF e o armazenamento de energia. O gráfico da FIGURA 62 apresenta a retenção de capacitância do material durante 1000 ciclos GCD consecutivos. Para os PEDOT-NTs em NaCl, nota-se uma queda discreta na capacidade de retenção, apresentando um valor de 95% ao final dos 1000 ciclos GCD. É importante ressaltar que a perda da capacitância inicial é causada pelos mecanismos de expansão e encolhimento do polímero condutor e é observada em outros trabalhos.(GHOSH; MAIYALAGAN; BASU, 2016; MENG et al., 2017) Por outro lado, a morfologia nanométrica aumenta a estabilidade, uma vez que uma área específica alta leva a uma grande exposição dos sítios eletroativos do material, facilitando o transporte iônico na matriz polimérica.(LIU; CHO; LEE, 2008; LIU; LEE, 2008; SPECTUS; CHO; LEE, 2008)

FIGURA 62 - Retenção da capacitância de PEDOT-NTs na ausência e presença de isômeros de NF. Concentração individual dos isômeros $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e no mix de $0,83 \text{ mmol L}^{-1}$ (de cada um); NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

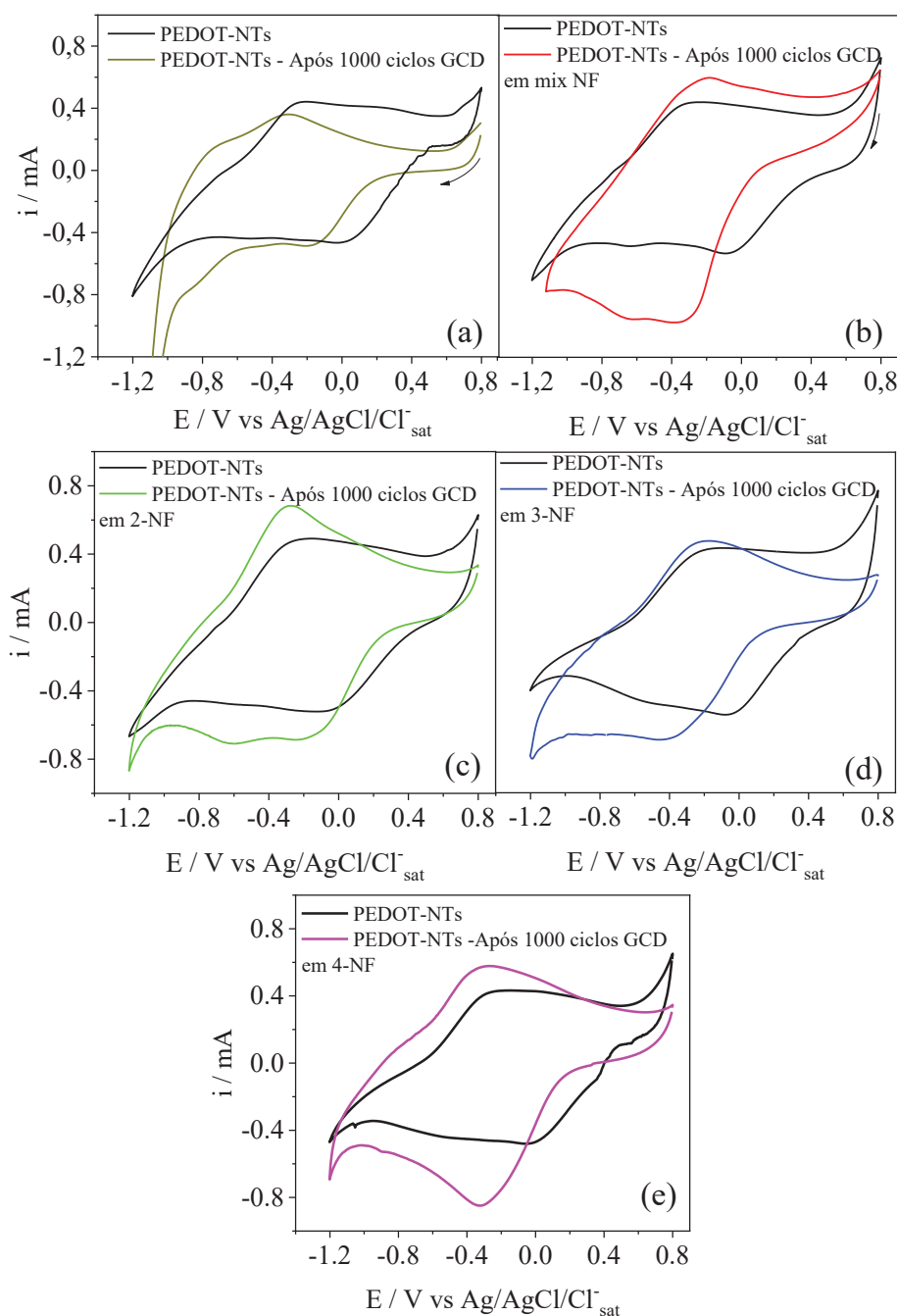


FONTE: O autor (2022).

Na presença de isômeros NF e no mix, houve um aumento considerável na retenção da capacitância, atingindo valores de até 147% após os 1000 ciclos, o que indica uma maior

estabilidade dos PEDOT-NTs no eletrólito contendo espécies eletroativas. Este resultado mostra que a presença de NF não apenas aumenta a quantidade de armazenamento de energia, mas também leva a uma maior estabilidade durante diversos ciclos GCD. Os valores obtidos de retenção acima de 100% serão discutidos posteriormente. Após 1000 ciclos GCD, os eletrodos foram lavados e ciclos de VC em NaCl 1,0 mol L⁻¹ foram realizados (FIGURA 63).

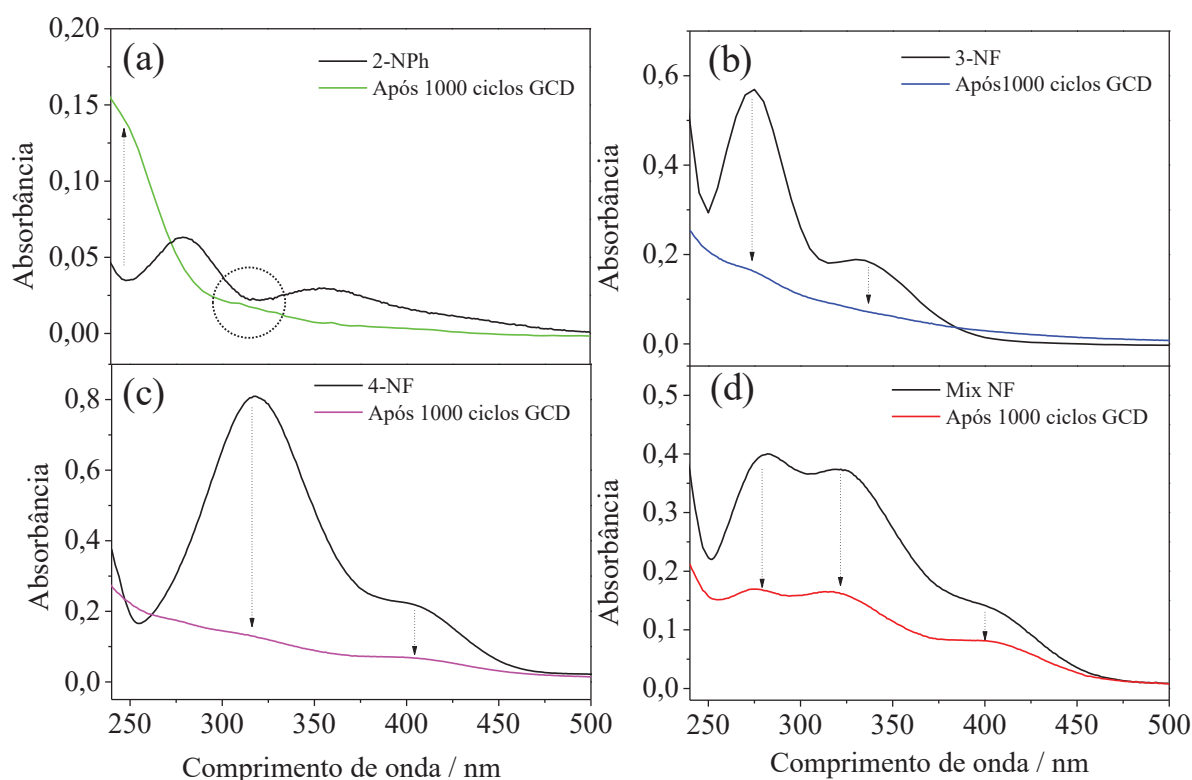
FIGURA 63 – VC a 20 mV s⁻¹ em NaCl 1,0 mol L⁻¹ dos eletrodos de PEDOT-NTs antes e após 1000 ciclos GCD em (a) eletrólito puro; (b) mix de NF; (c) isômero 2-NF; (d) isômero 3-NF; (e) isômero 4-NF.



FONTE: O autor (2022).

Quando os 1000 ciclos GCDs foram realizados na ausência de isômeros NF, FIGURA 63 (a), foi observado um deslocamento no processo de redução para potenciais mais negativos e um decréscimo na corrente capacitiva. Estas podem ser evidências da perda de eficiência no processo de intercalação de íons provavelmente relacionado a mudanças na morfologia dos nanotubos. Além disso, houve o aparecimento de um processo de redução relacionado ao eletrólito, provavelmente devido aos danos morfológicos no polímero e consequente exposição da malha de aço. Por outro lado, quando os ciclos GCDs foram feitos na presença dos isômeros NF (FIGURA 63 (b-e)), novos processos redox foram observados nos eletrodos, aumentando a corrente nos potenciais catódicos e anódicos. Esses processos podem ser atribuídos à decomposição de NF e formação de subprodutos eletroativos. Além disso, não foram observados processos redox do eletrólito, sugerindo uma maior estabilização da matriz polimérica. Adicionalmente, verificou-se a decomposição dos NFs em solução. Para isso, foram feitas análises UV-Vis antes do início dos ciclos GCD e imediatamente após os 1000 ciclos. Na FIGURA 64 estão os espectros da solução antes e após os 1000 ciclos GCD para todos os isômeros (FIGURA 64 (a) – (c)) e o mix de nitrofenol (FIGURA 64 (d)).

FIGURA 64 - Espectros UV-Vis da solução contendo (a) 2-NF; (b) 3-NF; (c) 4-NF; (d) mix de NF, antes (linhas pretas) e após os 1000 ciclos GCD (linhas coloridas).



FONTE: O autor (2022).

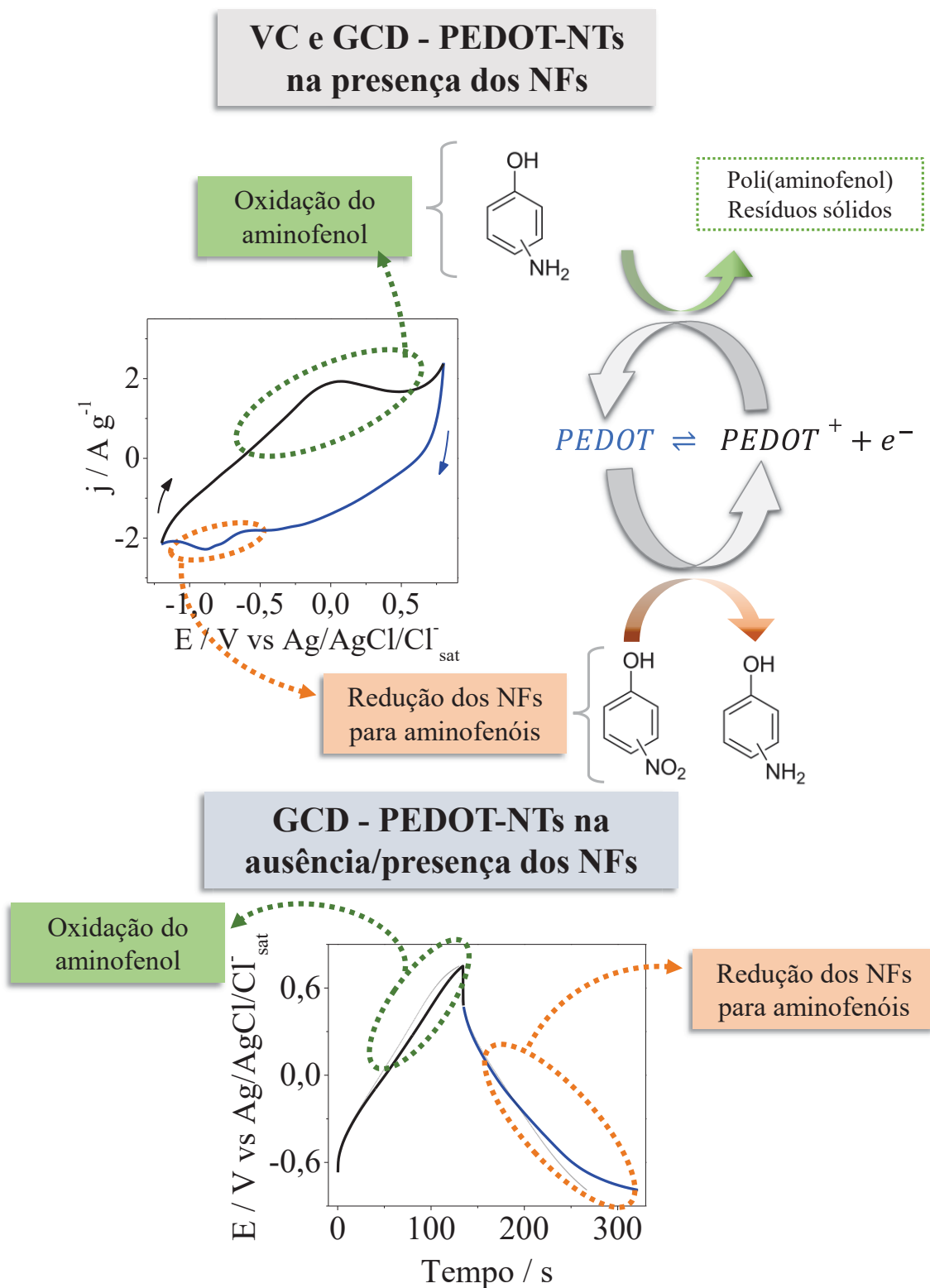
Nota-se que em todos os casos, as bandas relacionadas ao nitrofenol, como 280 nm e 355 nm para 2-nitrofenol, 275 nm e 335 para 3-nitrofenol, 318 nm e 405 nm para 4-nitrofenol,(XU et al., 2018) diminuíram significativamente após os ciclos GCD, indicando uma decomposição expressiva dos isômeros. Adicionalmente foi verificada a formação de precipitados no eletrodo de trabalho e no contra-eletrodo após vários ciclos GCD nos eletrólitos contendo 3-NF, 4-NF e para o mix de NF. Esses precipitados são provavelmente devidos à polimerização do 3-aminofenol e do 4-aminofenol formados no processo de redução.(JIANG et al., 2010)

Vale ressaltar que não houve precipitados formados após os ciclos GCD na solução contendo apenas 2-NF. Uma justificativa para este comportamento é o fato do poli(2-aminofenol) ser preferencialmente formado em condições ácidas.(PAN et al., 2005; SALAVAGIONE et al., 2004, 2005) Neste isômero, também foi observado o aumento das bandas em 317 e 250 nm,(KUSMIJO et al., 2015) indicando que o 2-aminofenol foi formado, ou seja, permaneceu na solução, uma vez que não ocorreu polimerização. No caso da do 3-NF e 4-NF (FIGURA 64 (b,c)) as bandas 2-aminofenol não apareceram devido a formação precipitado de poli(aminofenol) que consumiu o aminofenol do meio. Para o mix dos NFs (FIGURA 64 (d)), as bandas do aminofenol também não foram evidentes, sugerindo que houve, neste caso, uma copolimerização entre os diferentes isômeros do aminofenol.

Em resumo, todos processos envolvidos durante os ciclos de VC e GCD estão representados na FIGURA 65. Primeiramente, tendo como referência a linha azul da voltametria, é possível identificar o processo de redução dos nanotubos de PEDOT, seguido pela redução eletrocatalítica do NF a aminofenol. A redução do NF também é evidenciada no ciclo GCD (linha azul), onde um tempo maior é necessário para descarregar em relação ao PEDOT-NT puro (linha pontilhada). Esse comportamento foi observado em ciclos GCD de aerogéis de carbono e nanotubos de carbono de paredes múltiplas na presença de hidroquinona, onde um desvio do perfil triangular ideal representa a contribuição pseudocapacitiva dos processos anódicos e catódicos da hidroquinona.(ROLDÁN et al., 2011)

Similarmente, durante o processo de carga (linha preta), ocorre a oxidação dos nanotubos de PEDOT e das espécies presentes no eletrólito que foram geradas durante a redução. Neste caso, o aminofenol gerado no processo de redução do NF é oxidado, dando origem ao poli(aminofenol) (resíduo sólido).

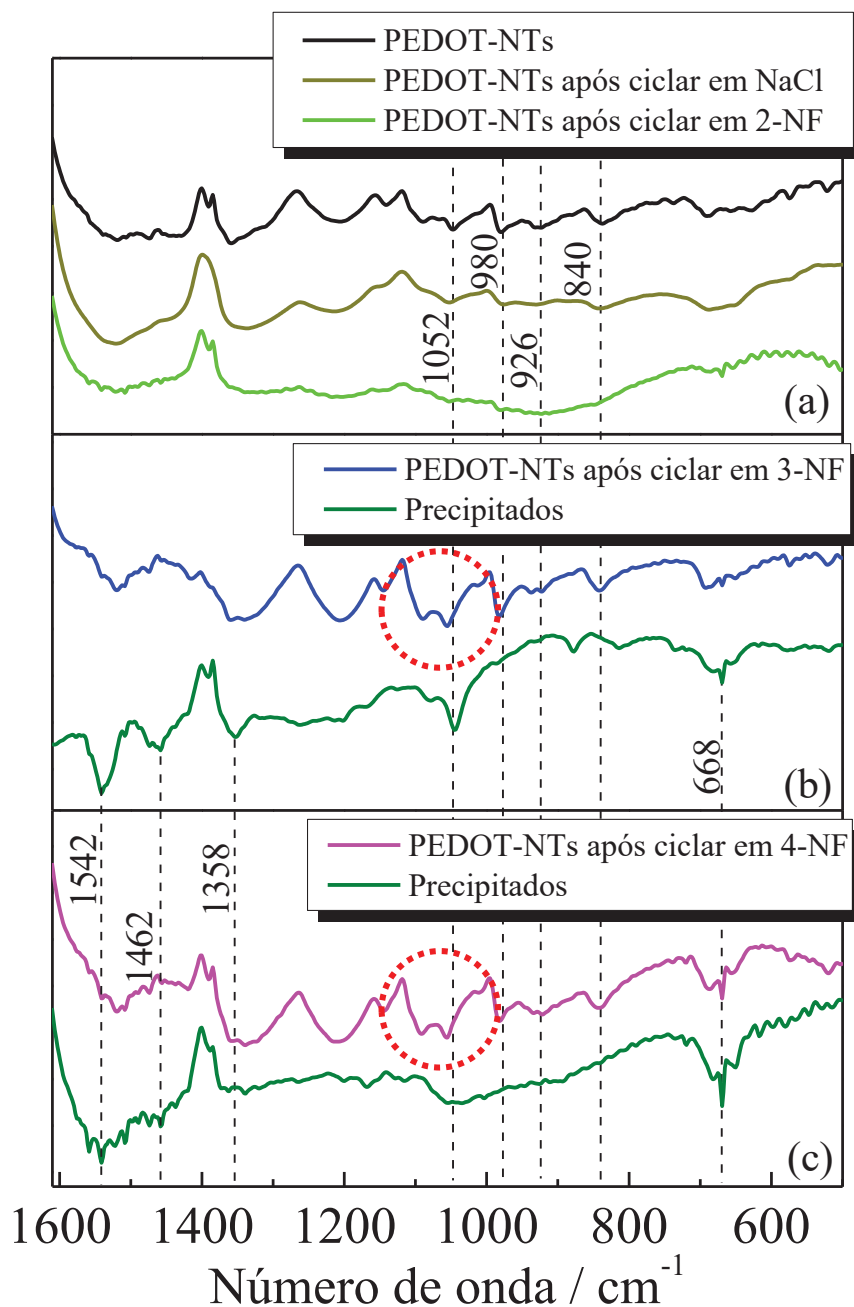
FIGURA 65 - Representação esquemática dos processos ocorrendo na superfície dos eletrodos modificados por PEDOT-NTs.



FONTE: O autor (2022).

Também foram feitas análises de FTIR nos eletrodos utilizados, bem como nos precipitados formados durante os ciclos GCD. Os espectros são mostrados na FIGURA 66 e na FIGURA S11.

FIGURA 66 - Espectros FTIR dos PEDOT-NTs antes e depois dos 1000 ciclos GCD em (a) NaCl e 2-NF, (b) 3-NF, (c) 4-NF, juntamente o espectro dos precipitados formados com 3- e 4-NF.



FONTE: O autor (2022).

O espectro FTIR para PEDOT-NTs (FIGURA 66 (a)) apresenta bandas características da estrutura do PEDOT, como em 1516 cm^{-1} associada à vibração assimétrica de C=C, 1361

cm^{-1} a vibrações das ligações C–C na estrutura quinoide,(SELVAGANESH et al., 2007; ZHAO et al., 2014) 1145, 1092 e 1047 cm^{-1} relacionadas à vibrações C–O–C relacionados ao grupo etilenodioxí, e também 980, 926 e 840 cm^{-1} relacionados à vibrações C–S do anel tiofeno.(ZHAO et al., 2014) Além disso, bandas referentes ao alaranjado de metila, usado como *hard-template*, são visíveis e se sobrepõe com as bandas do PEDOT, como em 1472 e 1515 cm^{-1} relacionados à ligação azo,(HUA; MA; ZHANG, 2013) 1047 e 617 cm^{-1} (LI et al., 2015; MAHTO et al., 2015) relacionados a vibração $-\text{SO}_3$ ou $\text{S}=\text{O}$.

Após os ciclos GCD em NaCl, houve uma diminuição nas bandas relacionadas a vibrações C–S–C no anel tiofeno, isso sugere uma possível perda de eletroatividade, resultado este que corrobora com o observado anteriormente no voltamograma após os ciclos de carga/descarga. Isto pode estar relacionado a danos morfológicos e ao processo de intercalação iônica irreversível. Comportamento semelhante foi observado para PEDOT-NTs após VC em 2-NF (FIGURA 66 (a)). Entretanto, na presença de 3- e 4-NF, FIGURA 66 (b, c) e do mix de NFs (FIGURA S11), as bandas relacionadas ao PEDOT permaneceram muito claras e intensas após os testes de GCD, provavelmente devido à preservação das estruturas dos nanotubos devido a formação do poli(aminofenol) que pode estar agindo na proteção da estrutura nanotubular, bem como impedindo processos irreversíveis de intercalação de íons.

A formação do poli(aminofenol) pode ser evidenciada na FIGURA 66 (b,c) e FIGURA S11, pela presença das bandas em 1462 e 1384 cm^{-1} relacionada com a vibração da banda $\text{C}=\text{N}$,(SALAVAGIONE et al., 2005; VERMA et al., 2015) e 1542 cm^{-1} relacionado a vibração por estiramento em anéis benzênicos,(BHUYAN; SAMANTA; KAR, 2018) em 1358 cm^{-1} relacionados à ligação C–N,(DUAN et al., 2014) em 1044 cm^{-1} relacionados à vibração da ligação C–O–C que evidencia a formação do polímero,(DUAN et al., 2014; THENMOZHI; AROCKIASAMY; SANTHI, 2014; VERMA et al., 2015) e ainda a banda em 668 cm^{-1} correspondente a vibração C–H fora do plano de anel aromático substituído.(THENMOZHI; AROCKIASAMY; SANTHI, 2014)

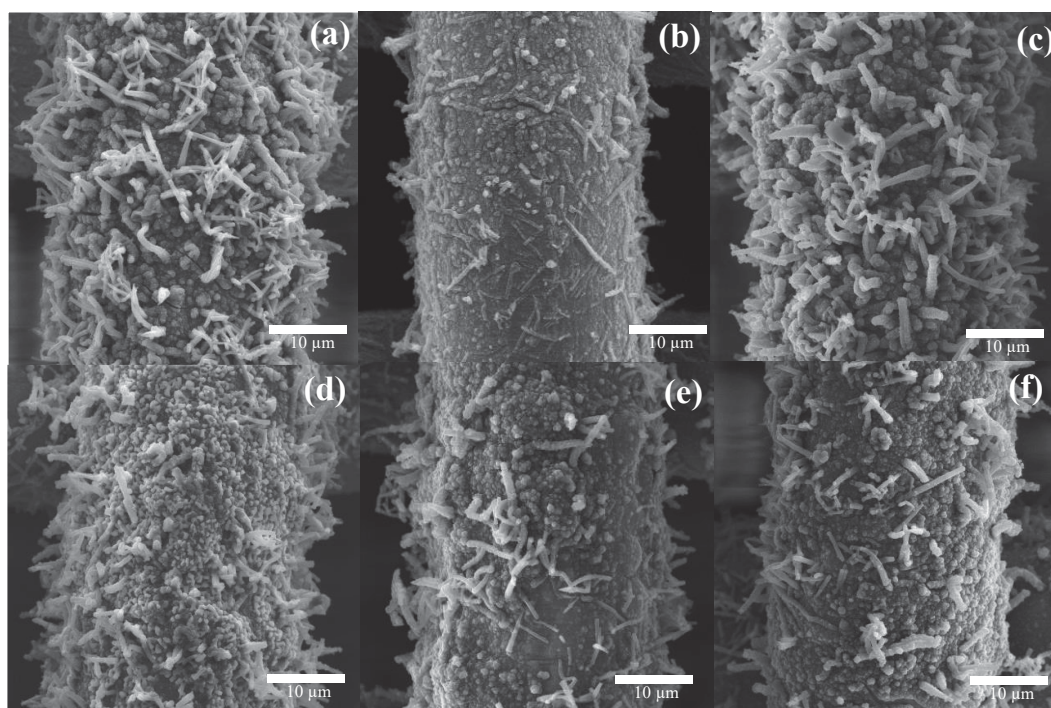
A banda de 668 cm^{-1} também está presente nos eletrodos onde houve a formação do polímero (3-, 4-NF e o mix), sugerindo que a polimerização do aminofenol se dá na superfície do eletrodo durante os ensaios de GCD. Adicionalmente, no espectro FTIR destes eletrodos houve uma sutil alteração (evidenciado pelo círculo pontilhado) na banda em 1052 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação C–O–C (presente tanto na estrutura do PEDOT como do sólido formado), sugerindo que houve uma mudança no modo vibracional destas ligações. Cabe ressaltar que poli(aminofenóis) apresentam eletroatividade conforme evidenciado na

literatura,(DURAN; OZDEMIR, 2007; KONG et al., 2011; TAJ; AHMED; SANKARAPAPAVINASAM, 1992) isso justifica a modificação no perfil voltamétrico após os ciclos GCD, conforme mostrado anteriormente. Neste sentido, observa-se uma melhora no comportamento capacitivo do sistema, uma vez que houve um aumento na corrente.

Do ponto de vista do processo de remediação ambiental, a formação dos precipitados é extremamente relevante, uma vez que a remoção de resíduos sólidos é mais simples quando comparado à remoção de subprodutos solúveis, sendo possível de ser realizado por um processo simples de filtração.

Ainda com o objetivo de avaliar a estabilidade dos eletrodos após os ciclos GCD, imagens de MEV foram obtidas. Na FIGURA 67 estão dispostas as imagens dos materiais antes e após 1000 ciclos GCD.

FIGURA 67 - Imagens de MEV obtidas para (a) PEDOT-NTs sintetizados, e PEDOT-NTs após 1000 ciclos GCD em (b) NaCl, (c) 2-NF, (d) 3-NF, (e) 4-NF e (f) mix dos isômeros de NF.



FONTE: O autor (2022).

As imagens confirmam a presença de estruturas de nanotubos de PEDOT em todos os casos. Entretanto, nota-se uma redução expressiva dessas estruturas após os 1000 ciclos GCD em NaCl (FIGURA 67 (b)), enquanto na presença dos NFs a estrutura foi mais bem preservada. Assim, a preservação das estruturas de PEDOT-NTs reflete em uma maior estabilidade, e consequentemente, maior capacidade de retenção. Vale ressaltar que a redução destas estruturas

resulta numa exposição da malha de aço inoxidável ao meio de reação, como previamente discutido no voltamograma da FIGURA 63 (a). Adicionalmente, nota-se a presença de estruturas globulares e irregulares na superfície dos eletrodos em que houve a formação do poli(aminofenol) FIGURA 67 (d), (e) e (f). Isso sugere que uma parte dos precipitados foi depositada na superfície do eletrodo durante os ciclos GCD, o que corrobora com o observado nos espectros de FTIR, discutidos anteriormente.

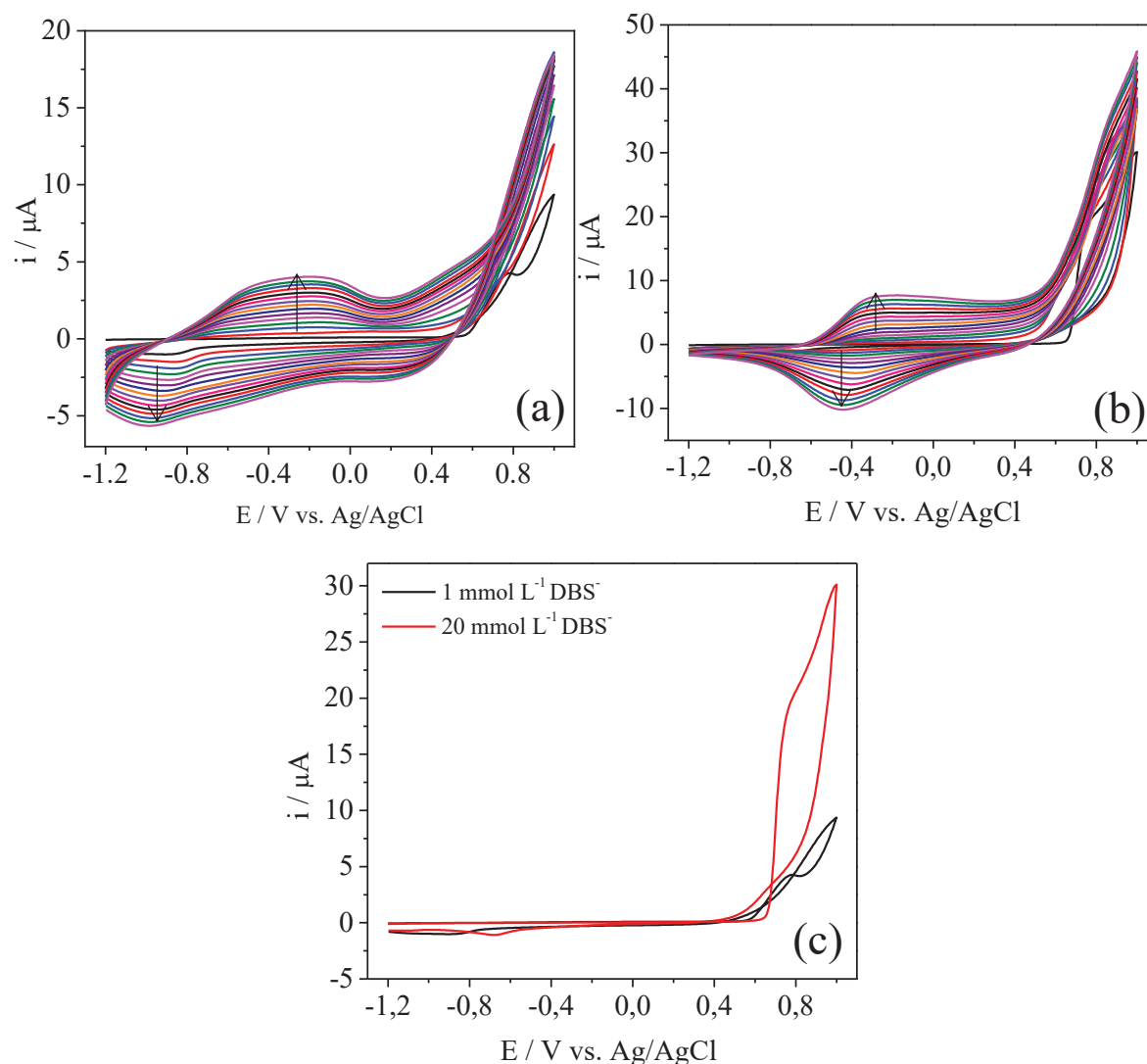
14.2 DEPOSIÇÃO DE PEDOT:DBS EM ELETRODOS DE BDD

Esta etapa do trabalho foi realizada durante o período de doutorado sanduíche na Universidade de Warwick, sob orientação da Prof. Julie V. Macpherson, se tratando da síntese eletroquímica de PEDOT na presença de DBS em eletrodos de BDD.

Todos os eletrodos de BDD foram caracterizados e tiveram que atender os critérios de controle de qualidade em relação a capacitância, janela de solvente e reversibilidade antes de serem utilizados. Para o cálculo da capacitância, foi realizada uma VC a 100 mV s^{-1} em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a capacitância foi calculada como a média de densidade de corrente a $0,0 \text{ V}$ dividida pela velocidade de varredura. Todas as capacitâncias foram menores que $5 \mu\text{F cm}^{-2}$ (FIGURA S12 (a)). A janela do solvente foi medida como a janela de potencial onde a corrente do voltamograma alcança $\pm 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, tendo sido aproximadamente $2,5 \text{ V}$ para todos os eletrodos (FIGURA S12 (b)). A reversibilidade foi testada em uma VC a 100 mV s^{-1} em $\text{Ruhex} + \text{KNO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e as separações de pico foram menores que 65 mV (FIGURA S12(c)) (sendo 59 mV o valor teórico ideal). (MACPHERSON, 2015)

As VCs obtidas para a síntese do PEDOT na presença de DBS estão mostradas na FIGURA 68 para as concentrações de (a) 1 mmol L^{-1} e (b) 20 mmol L^{-1} , os depósitos formados serão chamados de PEDOT:DBS-1 e PEDOT:DBS-20, respectivamente. O perfil voltamétrico obtido é típico do crescimento de polímeros condutores, com um aumento da corrente anódica devido a oxidação do monômero de EDOT e formação dos cátions radicais, seguida do mecanismo clássico de crescimento de polímeros condutores: os radicais recombinaem para formar dímeros, que podem ser reoxidados e recombinados formando oligômeros, aumentando o tamanho da cadeia até se tornarem insolúveis e precipitarem na superfície do eletrodo de trabalho, gerando os primeiros núcleos de crescimento polimérico. (PIGANI et al., 2004; TAMBURRI et al., 2009)

FIGURA 68 - Crescimento do PEDOT em diferentes concentrações de DBS: (a) 1 mmol L⁻¹ e (b) 20 mmol L⁻¹. (c) Comparação do primeiro ciclo de crescimento do PEDOT nas diferentes concentrações de DBS. Velocidade de varredura= 25 mV s⁻¹.



FONTE: O autor (2022).

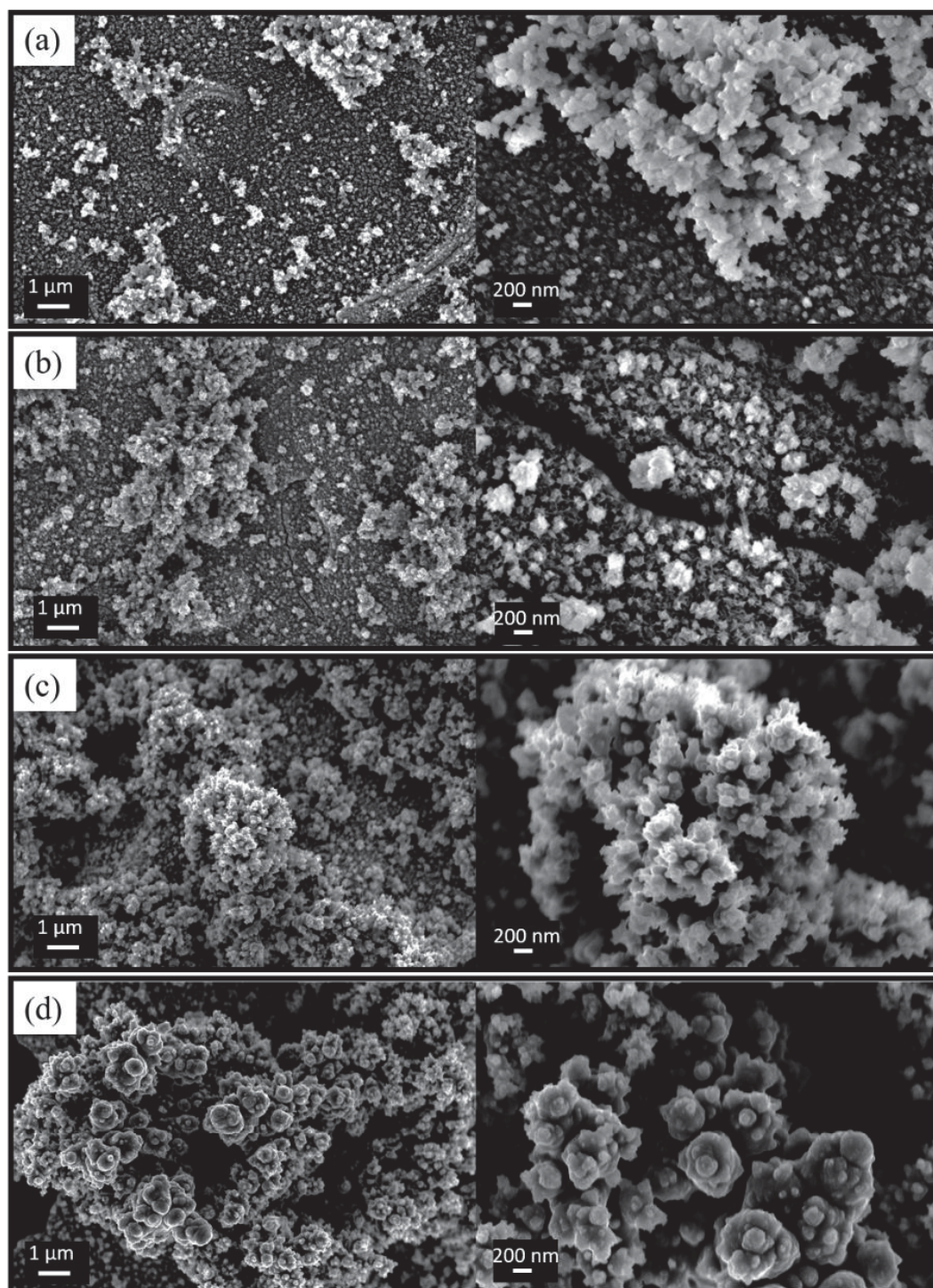
O DBS pode ser usado como dopante durante a síntese do PEDOT, promovendo a neutralidade das cargas durante o processo de oxidação. Devido ao tamanho das moléculas do DBS, uma vez que estas entram na matriz polimérica, permanecem imobilizadas na estrutura, alterando o processo de intercalação de carga do material.(NAOI; OURA, 1995) Além disso, quando a concentração do DBS é mais alta que sua concentração micelar crítica (CMC), que varia 1,2 mmol L⁻¹ a 5 mmol L⁻¹,(PAISAL et al., 2011) dependendo da presença de sais ou compostos orgânicos,(SHIMODA; SMELA, 1998) as micelas podem atuar como *soft templates* para a polimerização, afetando a morfologia e as propriedades eletroquímicas do material.

Na FIGURA 68 (c) é mostrada a comparação entre o primeiro ciclo dos depósitos de PEDOT:DBS-1 e PEDOT:DBS-20. Para a concentração acima da CMC (20 mmol L⁻¹), a corrente anódica é mais alta que para a concentração de 1 mmol L⁻¹ de DBS. Isso pode acontecer por dois motivos: devido a um aumento da condutividade do eletrólito com 20 mmol L⁻¹ de DBS ou devido a facilidade no transporte de massa na presença das micelas, que podem incorporar alguns monômeros de EDOT em seu núcleo hidrofóbico, que podem ser oxidados simultaneamente quando alcançam a superfície do eletrodo. Este comportamento foi observado anteriormente para o PEDOT sintetizado na presença de outros *templates*. (HRYNIEWICZ; VIDOTTI, 2018) Para os ciclos consecutivos de crescimento do PEDOT, é possível observar que nas duas concentrações de DBS as correntes anódicas e catódicas aumentam com os ciclos, com ondas redox centradas em aproximadamente 0,45 V para PEDOT:DBS-1 e 0,5 V e 0,38 V para PEDOT:DBS-20, relacionadas com a formação do polímero condutor na superfície do eletrodo.

O número de ciclos voltamétricos foi utilizado para controlar a quantidade de material depositado no BDD. Diversos números de ciclos foram testados, entretanto com 1 e 2 ciclos, o material não apresentou estabilidade eletroquímica nas caracterizações e para muitos ciclos (20 ou mais), o material começou a crescer na borda do BDD para o tubo de vidro. Desta forma, as quantidades de ciclos que apresentaram resultados interessantes foram: 3, 5, 10 e 15.

Na FIGURA 69 estão as imagens de MEV para os eletrodos de BDD modificados com PEDOT:DBS-1 com diferentes números de ciclos. As imagens mostram um aumento na quantidade de material depositado com o aumento de número de ciclos, confirmado o comportamento observado na VC de síntese (FIGURA 68 (a)). É possível verificar que inicialmente o PEDOT é depositado como um filme na superfície do BDD, especialmente nos eletrodos sintetizados com 3 e 5 ciclos, contendo uma morfologia globular característica do PEDOT. (MARZOCCHI et al., 2015; PANDEY; RASTOGI, 2013; TSAKOVA; ILIEVA; FILJOVA, 2015) Nos ciclos consecutivos, o crescimento 3D do polímero é iniciado, aumentando o número de aglomerados com alta porosidade.

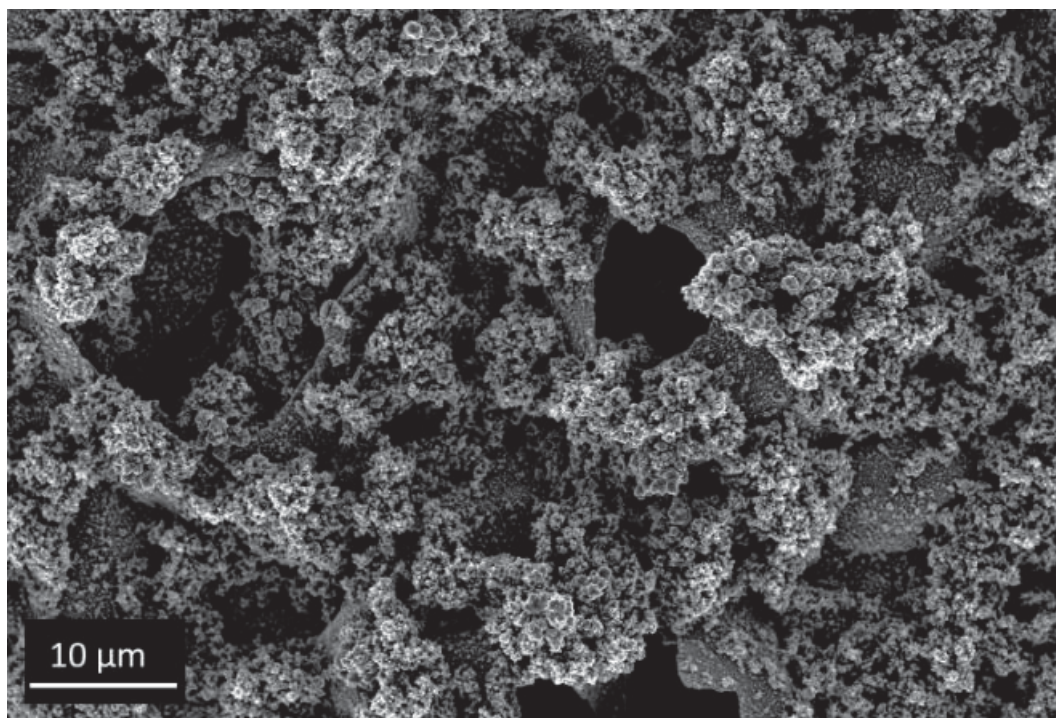
FIGURA 69 - Imagens de MEV dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT e 1 mmol L⁻¹ de DBS com (a) 3 ciclos, (b) 5 ciclos, (c) 10 ciclos e (d) 15 ciclos de VC.



FONTE: O autor (2022).

A formação dos poros pode ser verificada claramente no material formado com 15 ciclos de VC (FIGURA 70). Essa estrutura porosa pode facilitar a permeação do eletrólito, aumentando a área eletroativa do material.

FIGURA 70 - Imagem de MEV do eletrodo de BDD modificado com PEDOT e 1 mmol L⁻¹ de DBS com 15 ciclos de VC, com enfoque na estrutura porosa.

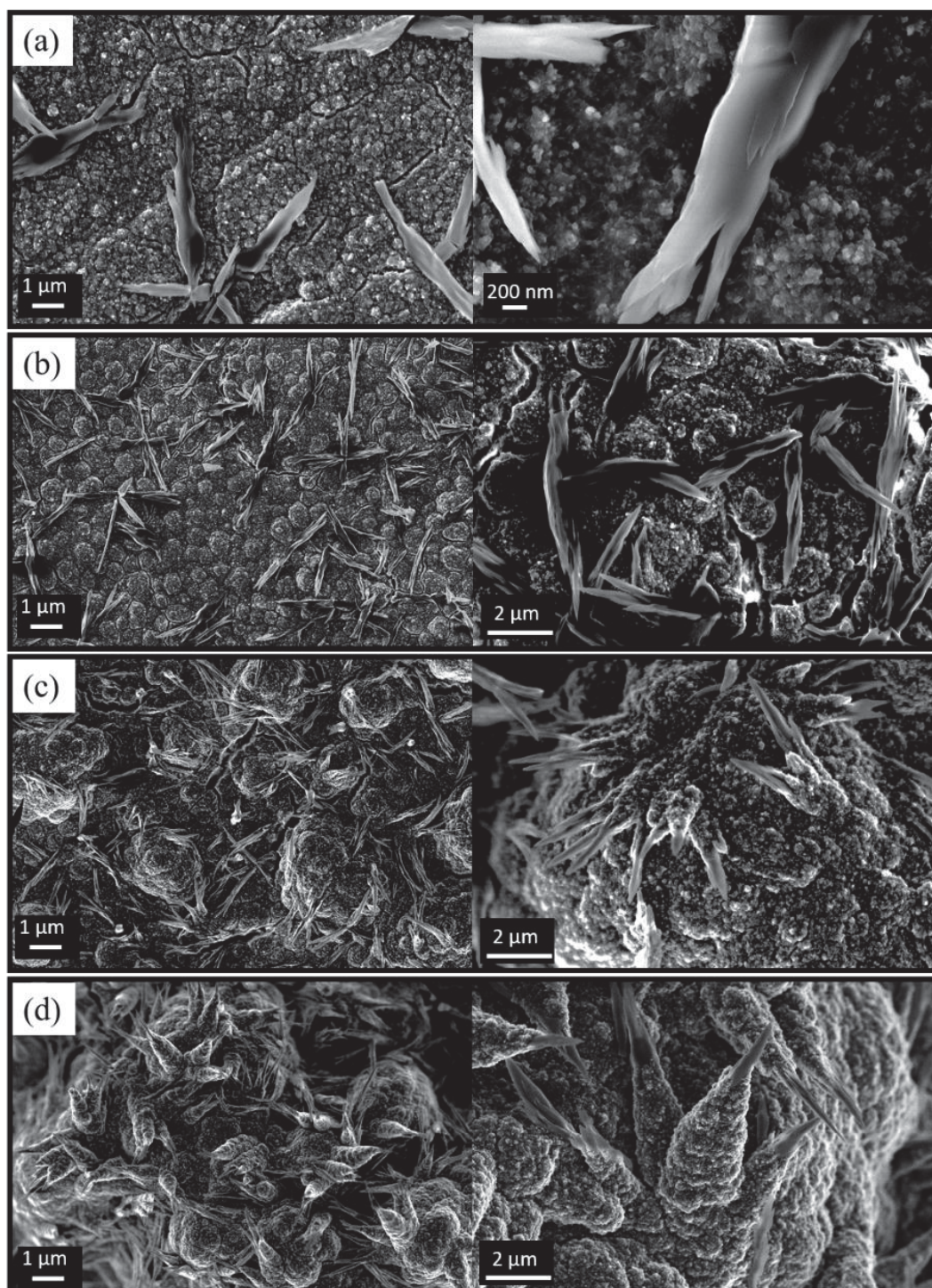


FONTE: O autor (2022).

Na FIGURA 71 são mostradas as imagens de MEV para os eletrodos de BDD modificados com PEDOT:DBS-20.

Também é verificado um aumento da quantidade de material com o aumento do número de ciclos utilizados nas VCs de síntese. Entretanto, na presença de micelas as morfologias obtidas foram completamente diferentes. Em todas as amostras, agregados ordenados com superfícies lisas foram formados; estes podem ser mais bem visualizados no material formado com 3 ciclos (FIGURA 71 (a)). Para os materiais sintetizados com mais ciclos, houve o recobrimento destas estruturas com o PEDOT, criando uma nova morfologia. Neste caso, a estrutura porosa não foi observada, entretanto, o PEDOT cresce perpendicularmente sobre a superfície do eletrodo (FIGURA 71 (d)).

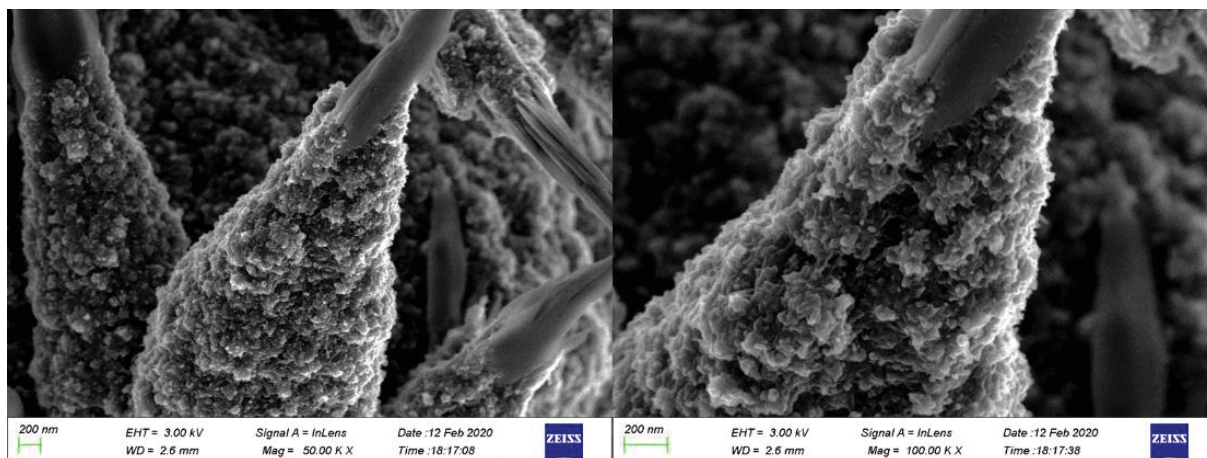
FIGURA 71 - Imagens de MEV dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT e 20 mmol L⁻¹ de DBS com (a) 3 ciclos, (b) 5 ciclos, (c) 10 ciclos e (d) 15 ciclos de VC.



FONTE: O autor (2022).

O crescimento do PEDOT recobrindo os agregados pode ser visualizado com mais detalhes nas imagens com maiores magnificações (50 e 100 mil vezes), como mostra a FIGURA 72 para o material crescido com 15 ciclos.

FIGURA 72 - Imagens de MEV do eletrodo de BDD modificado com PEDOT e 20 mmol L⁻¹ de DBS com 15 ciclos de deposição, com enfoque no recobrimento do PEDOT nos agregados.



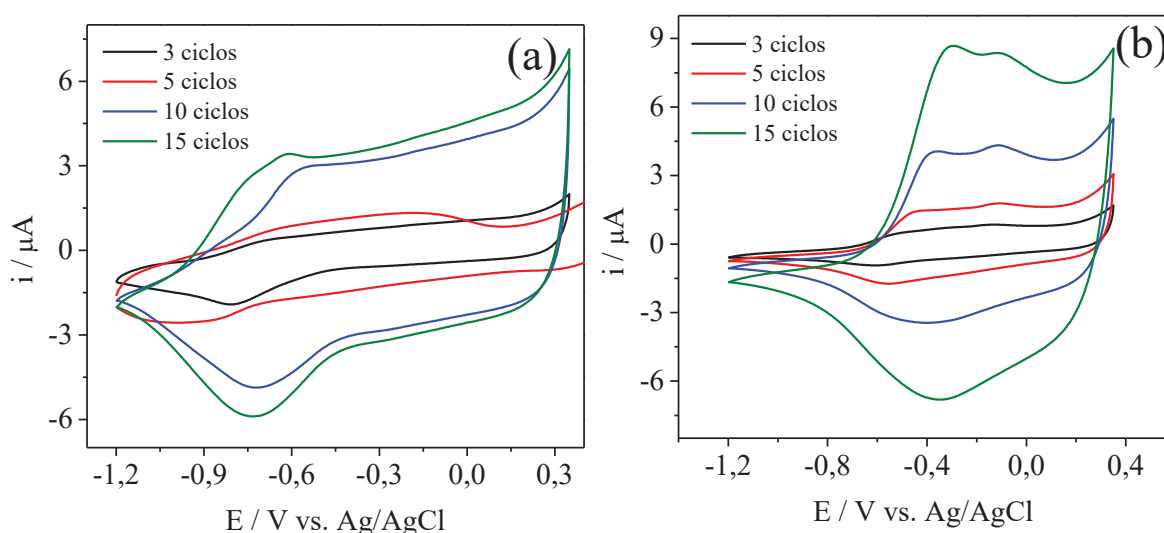
FONTE: O autor (2022).

A geração dos agregados pode ser explicada por meio da formação de um complexo supramolecular entre o PEDOT no estado oxidado e as moléculas de surfactante. Na literatura, é possível encontrar uma classe de polímeros condutores com grupamentos iônicos nas cadeias laterais com o comportamento de polieletrólitos, chamados de polieletrólitos conjugados.(BILGER et al., 2017; DANESH; STARKWEATHER; ZHANG, 2012; EVANS, 2013; HEELEY et al., 2013) Foi mostrado que os polieletrólitos conjugados e surfactantes com carga oposta podem se auto-organizar em complexos polieletrólitos-surfactantes ordenados, gerando uma conformação mais rígida e plana para alguns polímeros à base de politiofeno.(GUTACKER et al., 2010)

No caso dos polieletrólitos conjugados, a formação desses agregados usualmente ocorre em soluções aquosas com o polímero contendo grupo iônicos nas cadeias laterais e moléculas de surfactante de carga oposta.(DANESH; STARKWEATHER; ZHANG, 2012; KNAAPILA et al., 2010) Neste trabalho, o polímero condutor não possui as cadeias laterais carregadas, entretanto, os radicais com cargas positivas formados na solução aquosa durante a síntese podem formar complexos com o surfactante carregado negativamente,(LI et al., 2010) e com o progresso do processo de eletropolimerização, podem se tornar insolúveis e ser depositados na superfície do eletrodo. Este comportamento acontece especialmente quando o surfactante se encontra em concentrações acima de sua CMC, apresentando estruturas bem definidas que podem atuar como um *template* para os polieletrólitos conjugados, gerando os complexos de estruturas supramoleculares.(EVANS, 2013) Apesar deste comportamento ter sido verificado para outros polímeros condutores, principalmente polieletrólitos conjugados e surfactantes, nunca foi reportado na literatura a formação de complexos entre PEDOT e DBS.

Os eletrodos modificados com PEDOT:DBS foram caracterizados por VC em tampão bifalato de potássio pH 4. Na FIGURA 73 (a) e (b) estão presentes as comparações entre os materiais crescidos com diferentes números de ciclos de VC para a mesma concentração de DBS. O aumento na corrente da VC com o número de ciclos usados na deposição é referente ao aumento na quantidade de material depositado, como verificado nas imagens de MEV. Os eletrodos modificados com PEDOT:DBS-20 apresentaram dois processos de oxidação (FIGURA 73 (b)), que podem estar relacionados com as duas estruturas de PEDOT formadas na superfície do BDD: o filme de PEDOT e os agregados do complexo supramolecular. Entretanto, apenas um processo de redução é observado a aproximadamente -0,4 V.

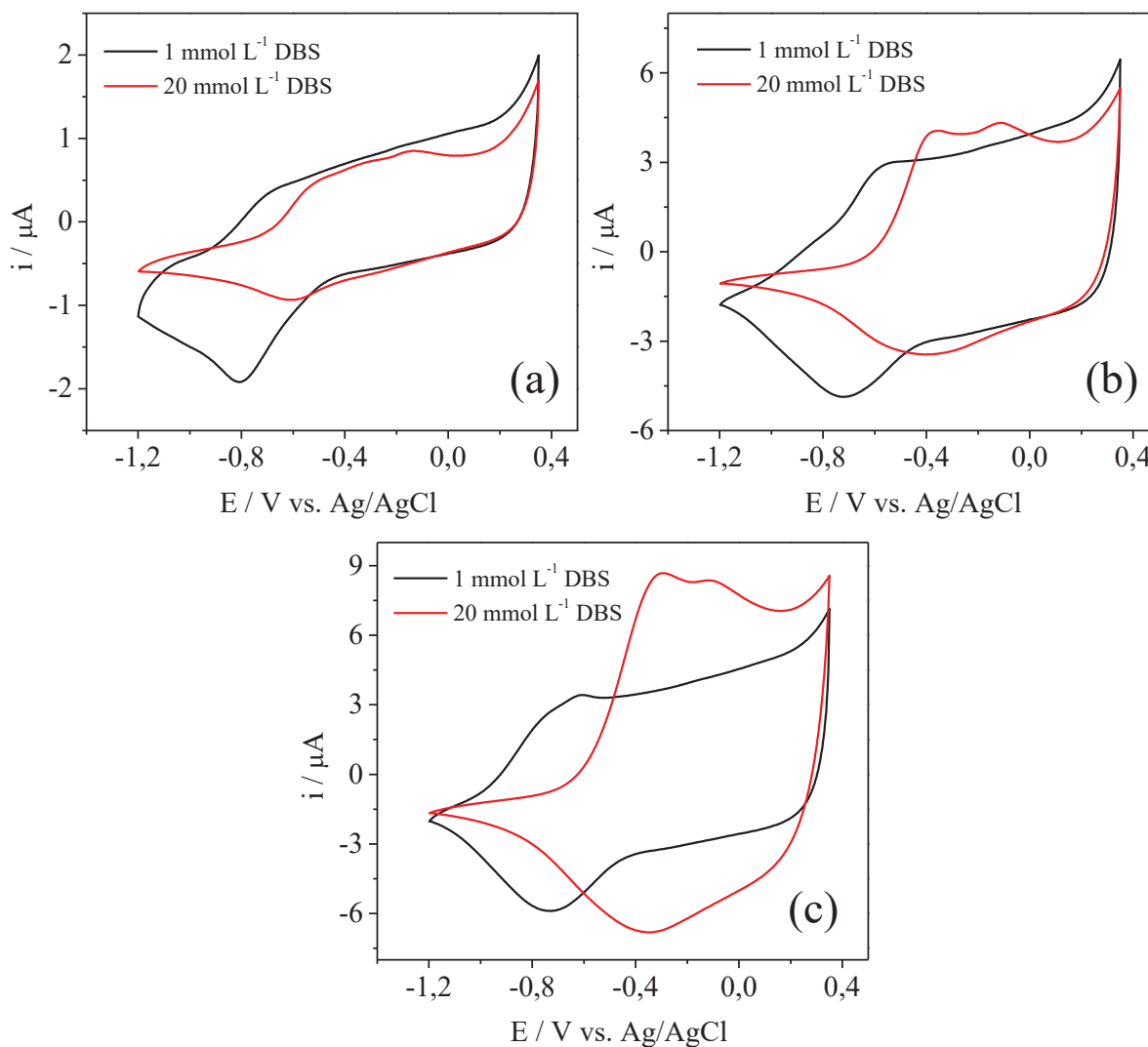
FIGURA 73 - VCs dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT com diferentes ciclos de deposição e (a) 1 mmol L⁻¹ de DBS e (b) 20 mmol L⁻¹ de DBS. Eletrólito= tampão bifalato pH 4,0, velocidade de varredura= 25 mV s⁻¹.



FONTE: O autor (2022).

Na FIGURA 74 (a-c) estão presentes as comparações das duas concentrações de DBS para o mesmo número de ciclos. Na presença de uma maior quantidade de DBS, mais íons devem intercalar na matriz polimérica para manter a eletroneutralidade do material, assim, uma maior corrente é verificada nos voltamogramas do material sintetizado com 20 mmol L⁻¹ de DBS.

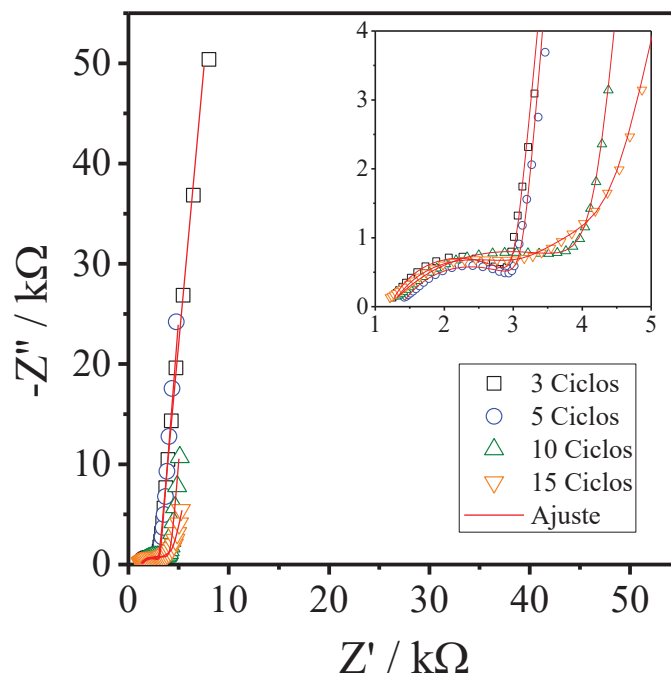
FIGURA 74 - VCs dos eletrodos de BDD modificados com PEDOT e diferentes concentrações de DBS sintetizados com (a) 3 ciclos, (b) 10 ciclos e (c) 15 ciclos de deposição. Eletrólito= tampão biftalato pH 4,0, velocidade de varredura= 25 mV s⁻¹.



FONTE: O autor (2022).

Medidas de EIS foram empregadas para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados com PEDOT:DBS. Para o PEDOT:DBS-20, duas linhas retas podem ser visualizadas no diagrama de Nyquist presente na FIGURA 75, uma se aproximando de 45° em altas frequências e outra se aproximando de 90° em frequências menores, e um semicírculo achatado em frequências médias/altas. Assim, considerando o material em estudo, onde uma queda de potencial no filme polimérico pode ocorrer, um modelo de linha de transmissão foi utilizado para ajustar os dados de EIS. (GARCIA-BELMONTE et al., 2001) Desta forma, o circuito equivalente misto com LT presente na FIGURA 15 foi utilizado para calcular os parâmetros de EIS.

FIGURA 75 - Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS-20 sintetizado com diferentes números de ciclo. As medidas foram feitas em ocp.



FONTE: O autor (2022).

Os parâmetros calculados usando o circuito equivalente presente na FIGURA 15 em função do número de ciclos usados na síntese estão presentes na TABELA 9. Para os eletrodos modificados com PEDOT:DBS-20, considerando os mesmos cabos, coletores de corrente e eletrólito, as variações observadas no R_s podem ser relacionadas com variações na constante de célula, que foi levemente alterada cada vez que um novo eletrodo foi utilizado e uma nova medida foi realizada. Um pequeno aumento nos valores de Q_{dl} representa um aumento na capacitância de dupla camada elétrica, indicando que a área da interface eletrodo/eletrólito aumentou, o que também é corroborado por uma diminuição dos valores de n_{dl} , onde uma distribuição heterogênea da morfologia pode ser observada, já evidenciado nas imagens de MEV.

Apesar de ter ocorrido um aumento na área da interface eletrodo/eletrólito, o número de sítios eletroativos onde o filme polimérico e o eletrólito trocam cargas não foi alterado com o número de ciclos, o que pode ser evidenciado por uma constância nos valores de R_{ct} . Em contrapartida, os parâmetros relacionados com o polímero condutor são bastante dependentes dos números de ciclos. A resistência do transporte eletrônico (r_{pol}) aumentou em uma ordem de magnitude de 3 a 15 ciclos, o que evidencia que a condutividade eletrônica é dificultada em filmes mais grossos, provavelmente devido ao maior número de moléculas do surfactante dentro do filme. Da mesma maneira, aumentando a quantidade de polímero depositado, um

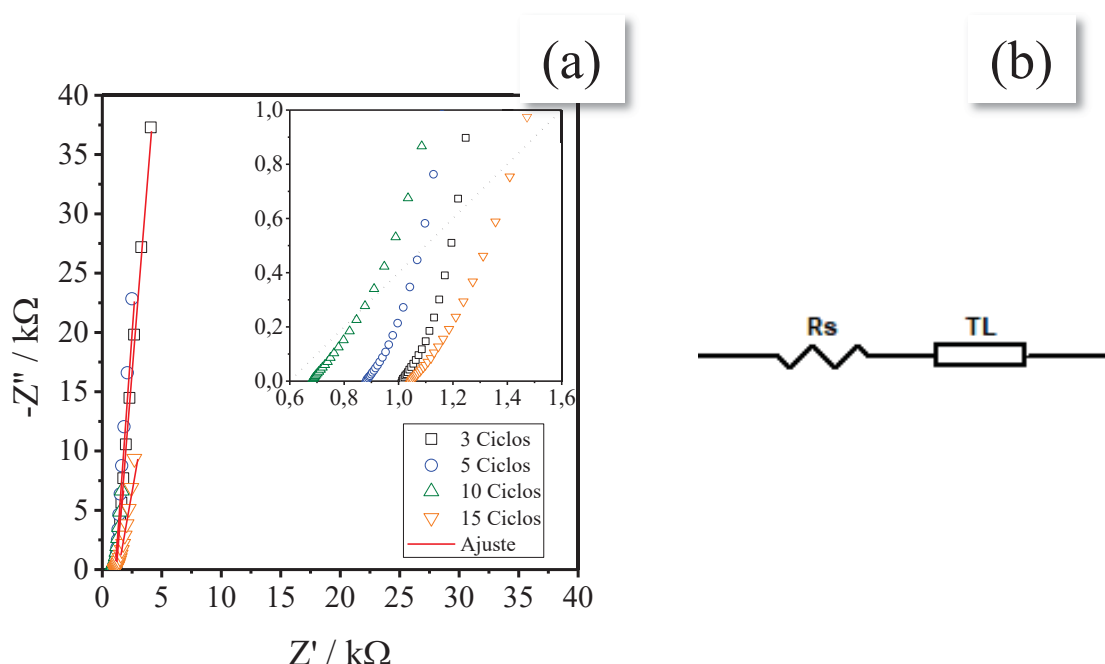
maior número de íons deve ser intercalado na matriz polimérica para manter a eletroneutralidade durante o processo de oxidação, o que explica o aumento nos valores da capacitância de baixa frequência (q_{lf}) ao longo dos ciclos. O fator de idealidade da capacitância de baixa frequência (n_{lf}) está relacionado a distribuição dos íons intercalados dentro do filme polimérico. A diminuição destes valores indica que a distribuição da carga iônica dentro da matriz polimérica fica menos homogênea ao longo dos ciclos.(MARCHESI et al., 2015)

TABELA 9 - Parâmetros calculados por meio do ajuste dos dados de EIS da FIGURA 75.

Ciclos	3	5	10	15
PEDOT:DBS-20				
R_s / Ω	1239	1416	1330	1221
$Q_{dl} / 10^{-6} F s^{n-1}$	1,08	3,24	3,76	4,38
n_{dl}	0,83	0,77	0,76	0,75
R_{ct} / Ω	1571	1448	1723	1415
r_{pol} / Ω	538,5	694,2	3104	5011
$q_{lf} / 10^{-5} F s^{n-1}$	1,67	3,48	7,89	15,62
n_{lf}	0,95	0,94	0,93	0,87
PEDOT:DBS-1				
$Q_{lf} / 10^{-5} F s^{n-1}$	2,24	3,66	12,46	8,88
n_{lf}	0,96	0,95	0,93	0,90

Para o ajuste dos resultados dos eletrodos modificados com PEDOT:DBS-1 (FIGURA 76 (a)), um modelo consistindo de uma resistência em série (R_s) em série com um elemento de LT foi utilizado (FIGURA 76 (b)), uma vez que os processos faradaicos não ficaram evidentes para estes materiais, isto é, o semicírculo em médias/altas frequências não apareceu. No entanto, a reta em altas frequências não ajustou bem usando o circuito equivalente proposto. O processo difusional no diagrama de Nyquist é caracterizado por uma reta com inclinação de uma unidade, então, comparando as retas nas regiões de alta frequência, é possível verificar que a inclinação é maior que uma unidade (FIGURA 76 (a)). Isso provavelmente está ocorrendo devido a uma combinação de processos, isto é, a difusão de elétrons e os processos faradaicos interfaciais.

FIGURA 76 - Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS-1 sintetizado com diferentes números de ciclo. Medidas feitas em ocp. (b) Primeiro modelo de circuito equivalente usado para ajustar os dados presentes em (a).

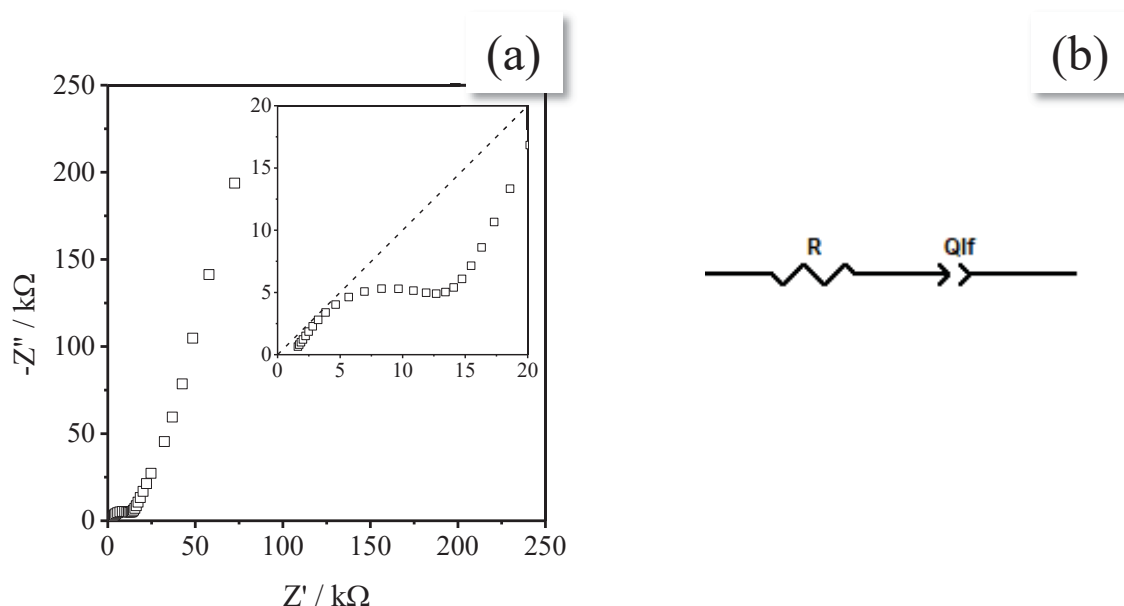


FONTE: O autor (2022).

Para corroborar essa ideia, uma medida de EIS foi realizada utilizando um potencial *dc* onde o polímero condutor se encontra em seu estado reduzido. Na FIGURA 77 (a) é possível verificar que os processos faradaicos interfaciais foram evidenciados, em conjunto com uma reta em alta frequência com a inclinação se aproximando de uma unidade, o que confirma a proposta da presença destes dois processos. Infelizmente, pelas razões citadas acima, não foi possível ajustar a região de alta frequência. Entretanto, a região de baixa frequência foi ajustada com um circuito equivalente simples (FIGURA 77 (b)) para calcular os parâmetros de capacitância de baixa frequência, presentes na TABELA 9.

Para um filme mais grosso, um número maior de íons intercalados será necessário para manter a neutralidade de cargas devido ao processo de redução, o que explica o aumento nos valores de Q_{lf} com o número de ciclos. O decréscimo dos valores de n_{lf} mostra que a distribuição de cargas intercaladas no filme polimérico vai se tornando menos homogênea com o aumento do número de ciclos.

FIGURA 77 - Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS-1 sintetizado com 3 ciclos. A medida foi feita usando um potencial *dc* de -1,1 V. (b) Modelo de circuito equivalente utilizado para ajustar os dados em (a). A resistência (R) foi empregada apenas por problemas de ajuste.

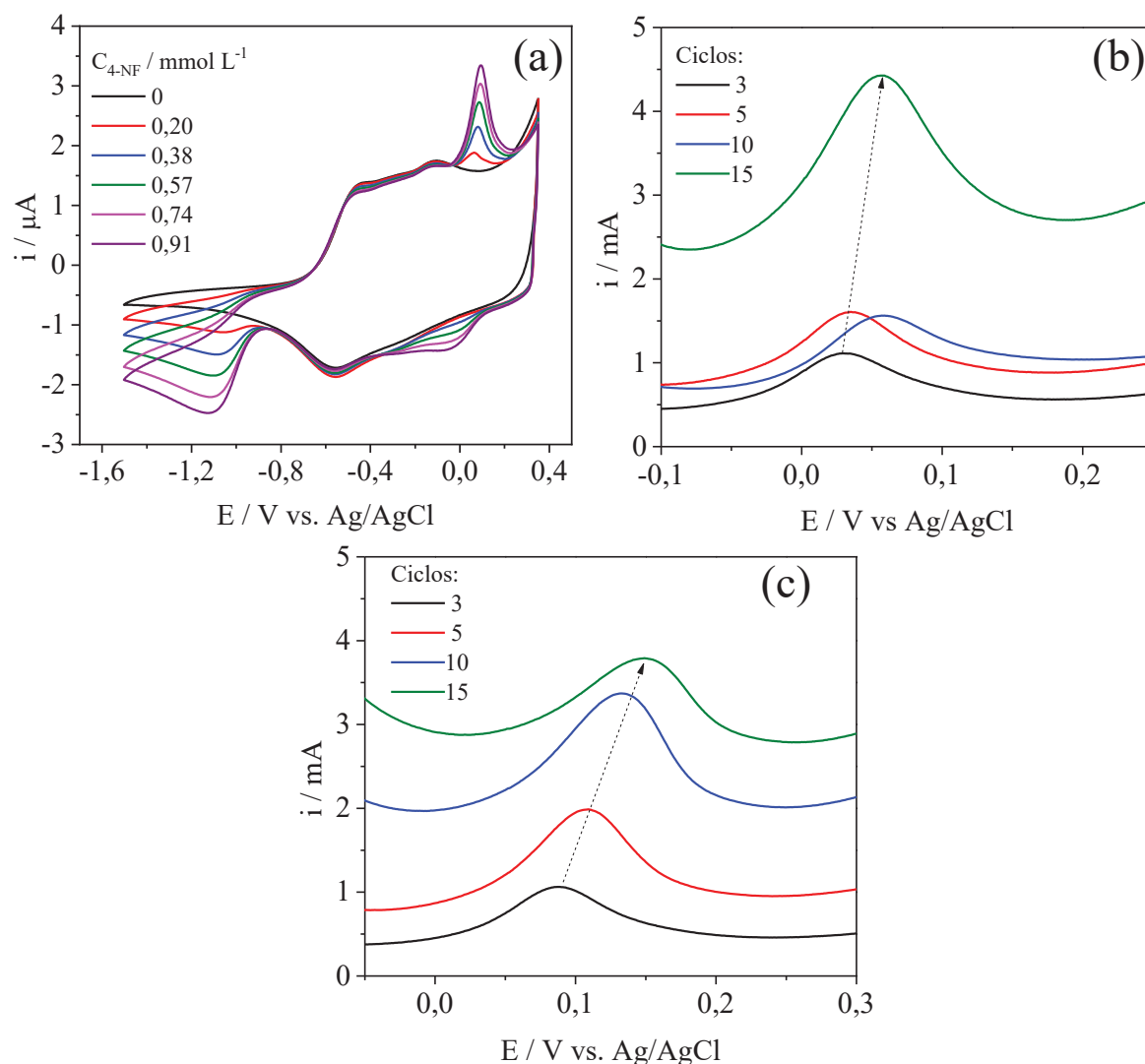


FONTE: O autor (2022).

Os materiais de PEDOT:DBS também foram caracterizados na presença de uma sonda para avaliar a influência da morfologia nas propriedades eletrocatalíticas. Como mencionado anteriormente, a atividade de eletrodos modificados com PEDOT na eletrocatalise dos isômeros do nitrofenol já foi estudada anteriormente em nosso grupo de pesquisa. O PEDOT foi utilizado tanto para detectar (HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018) e decompor os nitrofenóis (HRYNIEWICZ; BACH-TOLEDO; VIDOTTI, 2020) que foi realizado com o PEDOT no seu estado reduzido e oxidado utilizando os processos redox dos intermediários formados durante a eletrocatalise do nitrofenol. Desta forma, o nitrofenol se apresenta como uma sonda interessante para estudar as propriedades eletrocatalíticas do PEDOT depositado no BDD nos seus diferentes estados de oxidação.

Inicialmente, os eletrodos modificados com PEDOT:DBS foram submetidos a ciclos de VCs na presença de diferentes concentrações de 4-nitrofenol (4-NF), como pode ser visto na FIGURA 78 (a) para o PEDOT:DBS-20 em tampão biftalato pH 4. Um processo de redução em -1,1 V aparece com as adições de 4-NF, relacionado com a redução eletrocatalítica a 4-aminofenol. O aparecimento do par redox reversível em aproximadamente 0,0 V está relacionado com o par redox 4-nitrosfenol e 4-hidroxilaminofenol, que são intermediários formados no processo de redução do 4-NF. (HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018; NI; WANG; KOKOT, 2001)

FIGURA 78 - VCs do PEDOT:DBS-20 depositado com 5 ciclos em diferentes concentrações de 4-NF, velocidade de varredura= 25 mV s^{-1} . Voltametria linear do (b) PEDOT:DBS-1 e (c) PEDOT:DBS-20 sintetizados com diferentes números de ciclo, na presença de $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-NF. Velocidade de varredura= 10 mV s^{-1} , eletrólito suporte= tampão biftalato pH 4.0.



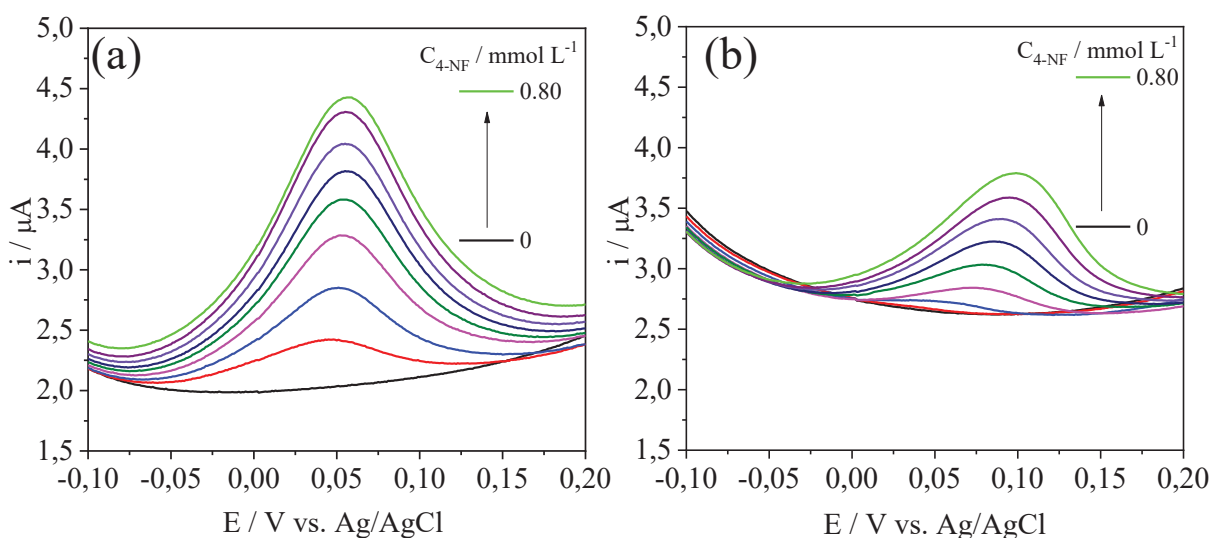
FONTE: O autor (2022).

O processo anódico relativo à oxidação do intermediário foi escolhido para investigar a influência da morfologia e concentração de DBS na eletrocatalise do 4-NF, uma vez que esse processo aparece em menores energias e foi utilizado anteriormente para avaliar as propriedades eletrocatalíticas de materiais.(HRYNIEWICZ; ORTH; VIDOTTI, 2018; YAO et al., 2015) Para isto, um voltamograma linear foi realizado em tampão biftalato pH 4 na presença de $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-NF, com um pré-tratamento de -1,5 V durante 90 segundos para reduzir o *p*-NF e formar os intermediários, seguido da varredura a 10 mV s^{-1} na região de oxidação do intermediário, conforme mostra a FIGURA 78 (b) para o PEDOT:DBS-1 e a FIGURA 78 (c) para o PEDOT:DBS-20 sintetizados com diferentes números de ciclo.

É verificado que os picos anódicos se deslocam para valores mais positivos de potencial com o aumento do número de ciclos usados na síntese do PEDOT:DBS-20, evidenciando o aumento no sobrepotencial para a reação ocorrer (FIGURA 78 (c)). Provavelmente, a maior quantidade de material PEDOT sintetizado com mais ciclos dificultam os processos de transferência de carga entre os intermediários e a superfície do PEDOT. Além disso, a corrente aumenta com o número de ciclos, que pode estar relacionado com a maior corrente capacitiva devido a maior quantidade de material. No caso dos eletrodos modificados com PEDOT:DBS-1 (FIGURA 78 (b)), com exceção do material sintetizado com 15 ciclos, o pico de oxidação se desloca muito pouco e a corrente não é alterada significativamente com o aumento do número de ciclos, uma vez que a morfologia desse material não mudou significativamente entre estes materiais. A exceção é o material sintetizado com 15 ciclos, onde a estrutura porosa é especialmente observada, deixando os sítios eletroativos do material bastante expostos, facilitando os processos de transferência de carga entre o polímero e o 4-NF.

A atividade eletrocatalítica do PEDOT:DBS com o 4-NF foi estudada em termos de sensibilidade usando os materiais sintetizados com 15 ciclos nas diferentes concentrações de DBS, uma vez que as maiores diferenças nas morfologias foram vistas neste número de ciclos. A FIGURA 79 mostra o voltamograma linear para o (a) PEDOT:DBS-1 e (b) PEDOT:DBS-20 sintetizados com 15 ciclos, na presença de diferentes concentrações de 4-NF.

FIGURA 79 - Voltametria linear do (a) PEDOT:DBS-1 e (b) PEDOT:DBS-20 sintetizados com 15 ciclos, na presença de diferentes concentrações de *p*-NF. Velocidade de varredura= 10 mV s⁻¹, eletrólito suporte= tampão biftalato pH 4.0.



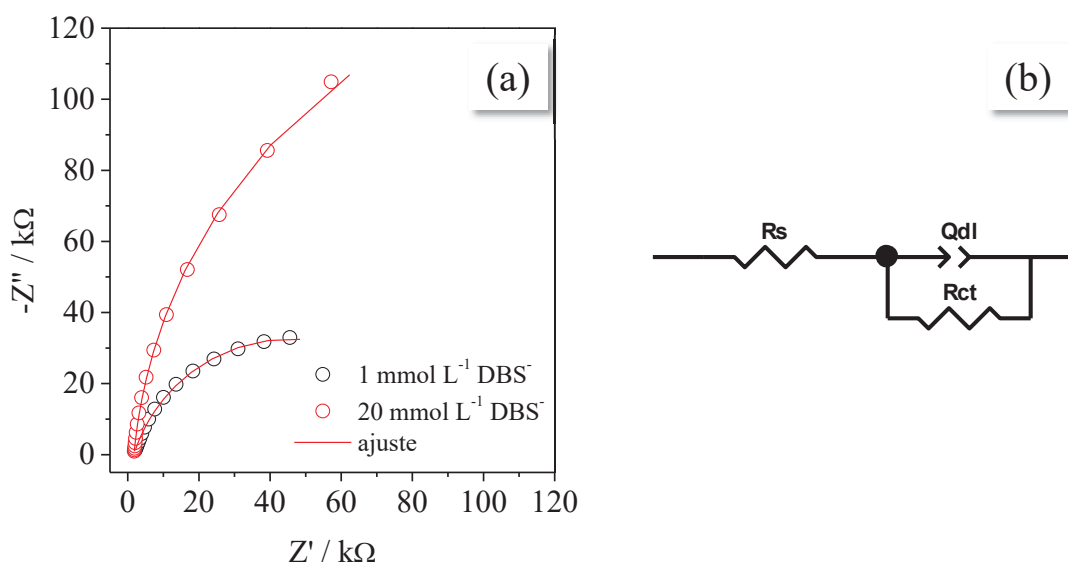
FONTE: O autor (2022).

Os valores de sensibilidade foram de $0,408 \text{ A L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para o PEDOT:DBS-1 e $0,192 \text{ A L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para o PEDOT:DBS-20, o que indica que a estrutura porosa do PEDOT sintetizado com 1 mmol L^{-1} facilita o processo de oxidação do intermediário por meio do aumento do número de sítios eletroativos disponíveis para a reação, o que não só leva a um incremento na sensibilidade, mas também diminui o sobrepotencial para esta reação ocorrer, indicado pelo menor potencial de pico para o PEDOT:DBS-1.

Por fim, medidas de EIS foram registradas na presença de $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ 4-NF para corroborar os resultados obtidos pela voltametria linear. As medidas foram realizadas com um potencial *dc* onde o 4-NF é reduzido ($-1,1 \text{ V}$), uma vez que os resultados do polímero no estado oxidado para o PEDOT:DBS-1 não puderam ser fitados de maneira adequada, como discutido anteriormente. O diagrama de Nyquist é mostrado na FIGURA 80 (a) e um semicírculo aberto apareceu, relacionado a resistência de transferência de carga (R_{ct}) da redução do 4-NF na superfície do PEDOT e uma capacitância de dupla camada elétrica na interface eletrodo eletrólito (Q_{dl}).

Usando o 4-NF como sonda, os processos interfaciais (R_{ct} e Q_{dl}) agora podem ser discutidos e comparados entre os dois materiais, o que não era possível nos resultados de EIS anteriores. A reta em baixas frequências, relacionada com os processos de intercalação de carga na matriz polimérica, não apareceu neste caso.

FIGURA 80 - (a) Diagrama de Nyquist para o PEDOT:DBS modifica com 15 ciclos nas diferentes concentrações de DBS. A medida foi feita na presença de $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de 4-NF e usando um potencial *dc* de $-1,1 \text{ V}$. (b) Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados em (a).



FONTE: O autor (2022).

Os dados de EIS foram ajustados de acordo com o circuito equivalente presente na FIGURA 80 (b) e os parâmetros calculados estão presentes na TABELA 10.

TABELA 10 - Parâmetros calculados por meio do ajuste dos dados de EIS presentes na FIGURA 80.

Parâmetro	PEDOT:DBS-1	PEDOT:DBS-20
R_s / Ω	1721	1753
$Q_{dl} / 10^{-8} F s^{n-1}$	9,57	2,99
n_{dl}	0,81	0,94
R_{ct} / Ω	87860	294260

As pequenas variações observadas nos valores de R_s podem estar relacionadas com as pequenas variações na constante de célula durante as diferentes medidas. Os valores de Q_{dl} indicam que o PEDOT:DBS-1 possui uma maior área eletroativa quando comparado ao PEDOT:DBS-20, uma vez que mais íons puderam ser acomodados na dupla camada elétrica deste material, provavelmente devido à sua alta porosidade, o que aumentou a capacitância de dupla camada elétrica. A alta porosidade dos eletrodos modificados com PEDOT:DBS-1 também diminuiu os valores de n_{dl} , indicando uma superfície menos homogênea em relação ao PEDOT:DBS-20. Os valores de R_{ct} , que estão relacionados com as reações faradaicas na superfície do PEDOT, indicam que a redução do 4-NF é facilitada na superfície do PEDOT:DBS-1, como discutido anteriormente, a estrutura porosa pode aumentar a exposição dos sítios eletroativos disponíveis para a reação de redução do 4-NF na camada polimérica.

15 CONCLUSÕES PARCIAIS

Em trabalhos anteriores, foi mostrada a potencialidade de nanotubos de PEDOT na aplicação individual em supercapacitores e em eletrocatalise. Neste trabalho, foi possível fazer a decomposição dos isômeros do nitrofenol por meio da eletrocatalise e a energia envolvida neste processo foi aproveitada em um supercapacitor. Para os isômeros 3-NF, 4-NF e mix de NF, o processo de decomposição deu origem a precipitados de poli(aminofenol), que é um resultado interessante uma vez que resíduos sólidos são facilmente removidos de matrizes aquosas. Ademais, os isômeros de NF aumentaram a capacitância específica, a durabilidade e integridade dos eletrodos modificados.

Além disso, em uma etapa do trabalho realizada durante o período de doutorado sanduíche na Universidade de Warwick, foi explorada a síntese de um novo material de PEDOT:DBS em eletrodos de diamante dopado com boro. A síntese do PEDOT:DBS em eletrodos de BDD foi realizada por meio da voltametria cíclica com diferentes números de ciclo e com duas concentrações de DBS. Cada combinação gerou um material com comportamento voltamétrico e morfologia distintas.

Os materiais depositados com 1 mmol L⁻¹ de DBS apresentaram uma morfologia mais porosa, facilitando os processos de intercalação iônica e transferência de carga na reação com o 4-nitrofenol, que foram avaliados por meio da técnica de EIS. Os materiais depositados em 20 mmol L⁻¹ de DBS, concentração acima da sua CMC, foram depositados perpendicularmente a superfície do eletrodo, devido à formação de um agregado supramolecular no meio de síntese. Entretanto, esta morfologia dificultou os processos de intercalação e transferência de carga, levando a uma menor atividade eletrocatalítica na reação com o 4-nitrofenol. Além disso, os resultados de EIS mostraram que, no caso do material sintetizado com 20 mmol L⁻¹, a resistência do transporte eletrônico aumentou significativamente com o aumento do número de ciclos, mostrando que a condutividade eletrônica é dificultada em filmes mais grossos, provavelmente devido ao maior número de moléculas do surfactante dentro do filme.

16 CONCLUSÕES FINAIS

Polímeros condutores nanoestruturados têm sido amplamente estudados, se destacando em aplicações como sensores e biossensores, supercapacitores e eletrocatalise. Isto apenas se torna possível devido às características destes materiais, como alta condutividade, elevada área superficial e a facilidade de criação de compósitos ou materiais híbridos. Apesar de existir um grande número de trabalhos sobre aplicações de polímeros nestas áreas, estes materiais ainda apresentam muitas possibilidades a serem exploradas, principalmente no que se refere à combinação com outros materiais e na investigação de sua multifuncionalidade.

Por exemplo, polímeros condutores têm sido extensivamente usados em dispositivos de armazenamento de energia e em processos eletrocatalíticos. Entretanto, obter em um único material a associação destas duas aplicações é uma tarefa difícil. Em trabalhos anteriores, foi mostrada a potencialidade de nanotubos de PEDOT na aplicação individual em supercapacitores e em eletrocatalise. Neste trabalho, foi possível decompor os isômeros do nitrofenol por meio da eletrocatalise e a energia envolvida neste processo foi aproveitada em um supercapacitor. Além disso, para os isômeros 3-NF, 4-NF e mix de NF, a decomposição

deu a origem a precipitados de poli(aminofenol), que é um resultado interessante uma vez que resíduos sólidos são mais facilmente removidos de matrizes aquosas. Ademais, os isômeros de NF aumentaram a capacitância específica, a durabilidade e integridade dos eletrodos modificados. Também foi desenvolvido e propriamente caracterizado um novo material de PEDOT:DBS em eletrodos de BDD, que pode encontrar aplicações futuras em eletrocatalise e no desenvolvimento de sensores.

Em outra etapa do trabalho, a aplicação de PPI em biossensores foi explorada. Uma plataforma de biossensoriamento para a detecção de anticorpos contra a proteína N da SARS-CoV-2 baseada em nanotubos de PPI e nanopartículas de ouro foi desenvolvida. A estratégia de construção do biossensor foi por meio da formação de uma SAM e imobilização da proteína N no eletrodo. Foi possível detectar a soroconversão da SARS-CoV-2 em humanos, conflitando soros de pacientes com histórico recente de COVID-19 e de indivíduos saudáveis. Assim, os resultados demonstram que o biossensor produzido é bastante promissor para o monitoramento e diagnóstico da infecção da COVID-19 por um método barato, empregando eletrodos de malha de aço, e na ausência de sondas eletroquímicas adicionais.

Neste trabalho também foi montada uma plataforma para a detecção do vírus SARS-CoV-2 utilizando eletrodos impressos modificados com PPI-NTs e hidróxido de níquel, utilizando anticorpos derivados de camelídeos (VHH), que mais estáveis, sensíveis e fáceis de serem produzidos. A presença do hidróxido de níquel foi fundamental para a imobilização orientada das unidades de anticorpo por meio da interação com a cauda de histidina. Foi possível detectar a presença do vírus em amostras de saliva por meio da ligação do anticorpo com o RBD da proteína Spike conflitando com a resposta de indivíduos saudáveis. Foi, então, realizado um teste estatístico que mostrou que o biossensor apresenta uma sensibilidade e especificidade acima de 93%, estando acima dos padrões exigidos pela OMS. Assim, este sistema apresenta grande potencial para ser aplicado em testes rápidos para o diagnóstico de COVID-19, além de ser portátil e utilizar um anticorpo que pode ser produzido rapidamente e com baixo custo.

Os materiais de PPI e PEDOT apresentam propriedades pseudocapacitivas interessantes, sendo amplamente aplicados no desenvolvimento de supercapacitores. Assim, foi feito um estudo relacionando a degradação de PPI durante os ciclos GCD. Na literatura, não há um estudo detalhado para entender as principais causas desta degradação, desta forma, o objetivo deste trabalho foi entender as mudanças na interface eletrodo/eletrólito durante os ciclos GCD. Foi verificado que a perda das propriedades eletroquímicas do material provém de mudanças morfológicas, e não de mudanças estruturais ou quebra de ligações da cadeia

polimérica. Então, foi estudada uma maneira de diminuir a degradação dos nanotubos de PPI e PEDOT. Os resultados indicaram que decorar os nanotubos com nanopartículas de ouro pode ser uma maneira de contornar a baixa estabilidade de polímeros condutores durante ciclos de carga e descarga, sendo esse um grande problema enfrentado pela comunidade científica. Além da melhoria na estabilidade do material, as nanopartículas de ouro foram capazes de aumentar a densidade de energia e diminuir a queda ôhmica de potencial.

Com isto, foi possível montar um supercapacitor sólido simétrico utilizando PPI-NTs/AuNPs, gel de PVA e alginato de sódio e as propriedades supercapacitivas foram avaliadas. Foram obtidos elevados valores de capacitância específica, alta estabilidade e boa flexibilidade para o dispositivo. Também foi possível acender um LED de 3 V utilizando 3 dispositivos conectados em série. Apesar disto, este dispositivo apresenta suas limitações para aplicações comerciais por ter sido montado em eletrodos de malha de aço, que são pesados e podem sofrer corrosão. Assim, um novo substrato baseado em tecido de algodão carbonizado foi desenvolvido, onde a pirólise em atmosfera de N_2 e isopropanol levou a formação de um material grafitico. Este substrato foi utilizado para a montagem de um supercapacitor sólido de PPI-NTs/AuNPs e os resultados mostraram uma capacitância específica e retenção da capacitância superiores ao dispositivo montado em malha de aço.

O presente trabalho mostra novas possibilidades de combinar propriedades bem conhecidas de polímeros condutores e de entender os mecanismos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, que certamente serão úteis em trabalhos futuros que buscam novos sistemas de armazenamento de energia que sejam de alto desempenho, baixo valor econômico e sustentáveis. Além disso, mostra novas possibilidades de modificação de eletrodos com duas classes de nanomateriais: polímeros condutores e metais/hidróxidos metálicos, sendo que cada material depositado foi devidamente caracterizado, apresentando propriedades interessantes para a aplicação em áreas distintas, como em armazenamento de energia e em imunossensores impedimétricos.

O trabalho aqui concluído é resultado de uma pesquisa de cunho interdisciplinar, abrangendo aspectos da química, ciência dos materiais e biologia. A colaboração de profissionais de cada uma destas áreas e a união das perspectivas específicas permitiu a elaboração aprofundada de metodologias e análise crítica dos resultados, respeitando as singularidades de cada um destes campos do conhecimento.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, F. et al. Systematic elucidation of interactive unfolding and corona formation of bovine serum albumin with cobalt ferrite nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 42, p. 35719–35730, 2016.
- ALHASHMI ALAMER, F. A simple method for fabricating highly electrically conductive cotton fabric without metals or nanoparticles, using PEDOT:PSS. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 266–273, 2017.
- ANKIREDDY, S. R.; KIM, J. Dopamine-functionalized InP/ZnS quantum dots as fluorescence probes for the detection of adenosine in microfluidic chip. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 121–128, 2015.
- ANTIOCHIA, R. Electrochemical biosensors for SARS-CoV-2 detection: Voltametric or impedimetric transduction? **Bioelectrochemistry**, v. 147, p. 108190, 1 out. 2022.
- ANTONIO, M. et al. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 2, p. 227–236, 2006.
- APPEL, A. M.; HELM, M. L. Determining the overpotential for a molecular electrocatalyst. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 630–633, 7 fev. 2014.
- APPLEBY, A. J. Electrocatalysis. Em: CONWAY, B. E. , B. J. O. , Y. E. , K. S. U. M. , W. R. E. (Ed.). **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**. 1. ed. Boston, MA: Springer, 1983. p. 173–239.
- ARJOMANDI, J. et al. In situ Raman and UV – vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly (pyrrole-2 , 6-dimethyl- β -cyclodextrin). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 1, p. 1–6, 2011.
- ARORA, P. K.; SRIVASTAVA, A.; SINGH, V. P. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 42–59, 2014.
- ARSHAK, K. et al. Conducting polymers and their applications to biosensors: Emphasizing on foodborne pathogen detection. **IEEE Sensors Journal**, v. 9, n. 12, p. 1942–1951, 2009.
- ARUL, N. S.; HAN, J. I.; CHEN, P. C. Solid State Supercapacitor Based on Manganese Oxide@Reduced Graphene Oxide and Polypyrrole Electrodes. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 19, p. 2747–2757, 1 out. 2018.
- ATSDR. Toxicological profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Dept Health & Human Services/Agency for Toxic Substances & Disease Registry**, n. July, 1992.

- AVELINO, K. Y. P. S. et al. Nanostructured sensor platform based on organic polymer conjugated to metallic nanoparticle for the impedimetric detection of SARS-CoV-2 at various stages of viral infection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 206, p. 114392, 2021.
- AYDIN, E. B.; AYDIN, M.; SEZGINTÜRK, M. K. Highly selective and sensitive sandwich immunosensor platform modified with MUA-capped GNPs for detection of spike Receptor Binding Domain protein: A precious marker of COVID 19 infection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 345, 15 out. 2021.
- AYDIN, M.; AYDIN, E. B.; SEZGINTÜRK, M. K. A highly selective electrochemical immunosensor based on conductive carbon black and star PGMA polymer composite material for IL-8 biomarker detection in human serum and saliva. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 117, n. June, p. 720–728, 2018.
- BAHADIR, E. B.; SEZGINTÜRK, M. K. Label-free, ITO-based immunosensor for the detection of a cancer biomarker: Receptor for Activated C Kinase 1. **Analyst**, v. 141, n. 19, p. 5618–5626, 2016.
- BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014.
- BAO, L.; LI, X. Towards textile energy storage from cotton T-shirts. **Advanced Materials**, v. 24, n. 24, p. 3246–3252, 2012.
- BARBUCCI, R. et al. Antigen–antibody recognition by Fourier transform IR spectroscopy/attenuated total reflection studies: Biotin–avidin complex as an example. **Biopolymers**, v. 31, n. 7, p. 827–834, 1991.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods. Fundamentals and applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARRAL, G.; MAXIMOVITCH, S.; NJANJO-EYOKE, F. Study of electrochemically formed Ni(OH)₂ layers by EIS. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, p. 1305-1311, 1996.
- BHUYAN, M.; SAMANTA, S.; KAR, P. Selective Sensing of Methanol by Poly(m-aminophenol)/Copper Nanocomposite. **Electronic Materials Letters**, v. 14, n. 2, p. 161–172, mar. 2018.
- BILGER, D. et al. Multi-Scale Assembly of Polythiophene-Surfactant Supramolecular Complexes for Charge Transport Anisotropy. **Macromolecules**, v. 50, n. 3, p. 1047–1055, 2017.
- BISQUERT, J. et al. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 452, n. 2, p. 229–234, 1998.

- BISQUERT, J. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 325–333, 2002.
- BOCKER, U. et al. Fourier-transform infrared spectroscopy for characterization of protein chain reductions in enzymatic reactions. **Analyst**, v. 142, p. 2812–2818, 2017.
- BOGOMOLOVA, A. et al. Challenges of electrochemical impedance spectroscopy in protein biosensing. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 10, p. 3944–3949, 2009.
- BONANNI, A.; DEL VALLE, M. Use of nanomaterials for impedimetric DNA sensors: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, n. 1, p. 7–17, 2010.
- BOTTARI, F.; DE WAEL, K. Electrodeposition of gold nanoparticles on boron doped diamond electrodes for the enhanced reduction of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 521–526, 2017.
- BOWDEN, F. P.; RIDEAL, E. K. The electrolytic behaviour of thin films. Part I.—Hydrogen. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 120, n. 784, p. 59–79, 1 ago. 1928.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.
- BRILLAS, E. et al. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4487–4496, 2004.
- CASTAGNO, K. R. L.; DALMORO, V.; AZAMBUJA, D. S. Characterization and corrosion of polypyrrole / sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100. v. 130, p. 721–726, 2011.
- CASTILLO, M. et al. Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural waters using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 353, n. 1, p. 133–142, 1997.
- CESEWSKI, E.; JOHNSON, B. N. Electrochemical biosensors for pathogen detection. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 159, n. April, p. 112214, 2020.
- CETINER, S.; KALAOGLU, F.; KARAKAS, H. Electrospun Nanofibers of Polypyrrole- Poly (Acrylonitrile- co -Vinyl Acetate). v. 80, n. 17, p. 1784–1792, 2010.
- CHAO, F.; COSTA, M.; TIAN, C. Modification of poly (3-methylthiophene) (PMeT) structure during electrochemical doping-undoping, studied by in situ atomic force microscopy (ECAFM). **Synthetic Metals**, v. 75, p. 85–94, 1995.

- CHEBIL, S. et al. Polypyrrole functionalized with new copper complex as platform for His-tag antibody immobilization and direct antigen detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 185, p. 762–770, 2013.
- CHEN, J. et al. Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal–organic framework Cr-BDC. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 775–781, 2017.
- CHODANKAR, N. R. et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. **Small**, v. 16, n. 37, p. 2002806, 6 set. 2020.
- CHRISTINELLI, W. A.; GONÇALVES, R.; PEREIRA, E. C. A new generation of electrochemical supercapacitors based on layer-by-layer polymer films. **Journal of Power Sources**, v. 303, p. 73–80, 30 jan. 2016.
- COLOMBO, R. N. P. et al. Porous Polymeric Templates on ITO Prepared by Breath Figure Method for Gold Electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 158, p. 187–195, 2015.
- COMPTON, R. G.; FOORD, J. S. Electroanalysis at Diamond-Like and Doped-Diamond Electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 17, p. 1349–1363, 2003.
- CUI, F.; ZHOU, H. S. Diagnostic methods and potential portable biosensors for coronavirus disease 2019. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 165, p. 112349, out. 2020.
- DAI, T.; LU, Y. Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 629–633, 2007.
- DANESH, C. D.; STARKWEATHER, N. S.; ZHANG, S. In situ study of dynamic conformational transitions of a water-soluble poly(3-hexylthiophene) derivative by surfactant complexation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 42, p. 12887–12894, 2012.
- DE BETTENCOURT-DIAS, A.; TIGAA, R. A. Sensitization of near-infrared LnIII [Ln = Yb or Nd] ions using water-soluble, band gap tuneable 3-MPA-capped CdS nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 11, p. 2814–2821, 2018.
- DE SANTANA, A. T. Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores. p. 34, 2012.
- DEBIEMME-CHOUVY, C. Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 2, p. 298–301, 2009.
- DU, X.; WANG, Z. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 12, p. 1713–1717, 2003.

- DUAN, H. et al. Synthesis of poly(4-aminophenol) by horseradish peroxidase and the evaluation of its adsorptivity for silver ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 12, p. 40367, jun. 2014.
- DUBAL, D. P. et al. Supercapacitors Based on Flexible Substrates : An Overview. v. 416004, p. 325–341, 2014.
- DUBAL, D. P. et al. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 2065–2129, 2018.
- DUBAL, D. P.; AYYAD, O.; RUIZ, V. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 1777–1790, 2015.
- DUMOULIN, M. et al. Single-domain antibody fragments with high conformational stability. **Protein Science**, v. 11, n. 3, p. 500–515, 2009.
- DURAN, B.; OZDEMIR, D. Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 153–160, 2007.
- EHSAN, M. A.; KHAN, S. A. Screen-Printed Graphene/Carbon Electrodes on Paper Substrates as Impedance Sensors for Detection of Coronavirus in Nasopharyngeal Fluid Samples. **Diagnostics**, v. 11, p. 1030, 2021.
- EICHELBERGER, J. W.; LICHTENBERG, J. J. Persistence of Pesticides in River Water. **Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 6, p. 541–544, 1971.
- ELLEDGE, S. K. et al. Engineering luminescent biosensors for point-of-care SARS-CoV-2 antibody detection. **Nature Biotechnology**, 2021.
- EVANS, R. C. Harnessing self-assembly strategies for the rational design of conjugated polymer based materials. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 27, p. 4190–4200, 2013.
- FERLONI, P.; MASTRAGOSTINO, M.; MENEGHELLO, L. Impedance analysis of electronically conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 1, p. 27–33, 1996.
- FILIZTEKIN, E.; OZKAYA, K. G. COVID-19 diagnosis — A review of current methods. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 172, n. October 2020, 2021.
- FINGOLO, A. C. et al. Boosting Electrical Conductivity of Sugarcane Cellulose and Lignin Biocarbons through Annealing under Isopropanol Vapor. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 18, p. 7002–7010, 11 maio 2020.
- FORTIN, E. et al. Interfacing Boron Doped Diamond and Biology : An Insight on Its Use for Bioanalytical Applications. **Electroanalysis**, v. 17, p. 517–526, 2005.
- FURUKAWA, Y. Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 39, p. 15644–15653, 1996.

- GANESANA, M. et al. Site-specific immobilization of a (His)₆-tagged acetylcholinesterase on nickel nanoparticles for highly sensitive toxicity biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 30, n. 1, p. 43–48, 2011.
- GAO, M. et al. Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 19, p. 7077–7084, 14 maio 2014.
- GAO, Z. et al. Cotton-textile-enabled flexible self-sustaining power packs via roll-to-roll fabrication. **Nature Communications**, v. 7, 18 maio 2016.
- GARCIA-BELMONTE, G. et al. Switching behaviour in lightly doped polymeric porous film electrodes. Improving distributed impedance models for mixed conduction conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 508, n. 1–2, p. 48–58, 27 jul. 2001.
- GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. Impedance analysis of galvanostatically synthesized polypyrrole films. Correlation of ionic diffusion and capacitance parameters with the electrode morphology. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 26, p. 4263–4272, 2002.
- GAZOTTI, W. A.; MATENCIO, T.; DE PAOLI, M. A. Electrochemical impedance spectroscopy studies for chemically prepared poly(o-methoxyaniline) doped with functionalized acids. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 5–6, p. 457–464, 1997.
- GENELHOUD, G. et al. Comparison of SARS-CoV-2 molecular detection in nasopharyngeal swab, saliva, and gargle samples. **Diagnostic Microbiology and Infectious Disease**, v. 103, n. 2, 1 jun. 2022.
- GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 149, n. 1–2, p. 101–113, 1983.
- GHOSH, S. et al. Infrared and Raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 95, p. 63–67, 1998.
- GHOSH, S.; MAIYALAGAN, T.; BASU, R. N. Nanostructured Conducting Polymers for Energy Applications: Towards a Sustainable Platform. **Nanoscale**, v. 8, p. 6921–6947, 2016.
- GONÇALVES, R. et al. Investigation of the electrochemical aging of poly(3-hexylthiophene) using impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 329–336, 2016.
- GONÇALVES, R.; PEREIRA, E. C.; MARCHESI, L. F. The Overoxidation of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) Thin Film: CV and EIS measurements. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 1983–1991, 2017.
- GRAHAM, B.; SPICCIA, L.; HEARN, M. T. W. Comparison of the binding behavior of several histidine-containing proteins with immobilized copper(II) complexes of 1,4,7-triazacyclononane and 1,4-bis(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)butane. **Journal of**

Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, v. 879, n. 13–14, p. 844–852, 2011.

GROENENDAAL, B. L. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. **Advanced Materials**, v. 12, n. 7, p. 481–494, 2000.

GRUBB, W. T. Catalysis, Electrocatalysis, and Hydrocarbon Fuel Cells. **Nature** **1963** **198:4883**, v. 198, n. 4883, p. 883–884, 1963.

GRUEL, H. et al. SARS-CoV-2 Omicron sublineages exhibit distinct antibody escape patterns Short article SARS-CoV-2 Omicron sublineages exhibit distinct antibody escape patterns. **Cell Host & Microbe**, v. 30, p. 1–11, 2022.

GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 8–9, p. 876–921, 2007.

GUO, Z. et al. Flexible self-standing carbon fabric electrode prepared by using simple route for wearable applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 2, p. 1554–1565, 1 jan. 2020.

GUTACKER, A. et al. All-conjugated polyelectrolyte block copolymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 1423–1430, 2010.

HAMERS-CASTERMAN, C. et al. Naturally occurring antibodies devoid of light chains. **Nature**, v. 363, n. 6428, p. 446–448, 1993.

HAN, M. G.; FOULGER, S. H. Facile Synthesis of Poly (3,4- ethylenedioxythiophene) Nanofibers from an Aqueous Surfactant. **Small**, v. 2, n. March, p. 1164–1169, 2017.

HEELEY, M. E. H. et al. Surfactant controlled aggregation of conjugated polyelectrolytes. **Chemical Communications**, v. 49, n. 39, p. 4235–4237, 2013.

HIGGINS, M. J.; MCGOVERN, S. T.; WALLACE, G. G. Visualizing Dynamic Actuation of Ultrathin Polypyrrole Films. n. 8, p. 3627–3633, 2009.

HOU, Y. et al. Raman characterization of pseudocapacitive behavior of polypyrrole on nanoporous gold †. p. 3523–3528, 2014.

HRYNIEWICZ, B. M. et al. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 447–457, 2019.

HRYNIEWICZ, B. M.; BACH-TOLEDO, L.; VIDOTTI, M. Harnessing energy from micropollutants electrocatalysis in a high-performance supercapacitor based on PEDOT nanotubes. **Applied Materials Today**, v. 18, p. 100538, 2020.

- HRYNIEWICZ, B. M.; ORTH, E. S.; VIDOTTI, M. Enzymeless PEDOT-based electrochemical sensor for the detection of nitrophenols and organophosphates. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 257, 2018.
- HRYNIEWICZ, B. M.; VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 8, p. 3913–3924, 24 ago. 2018.
- HU, F. et al. Joint Detection of Serum IgM/IgG Antibody Is an Important Key to Clinical Diagnosis of SARS-CoV-2 Infection. **Canadian Journal of Infectious Diseases and Medical Microbiology**, v. 2020, 2020.
- HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ γ -Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 143–149, jan. 2013.
- HUANG, Y. et al. Extremely Stable Polypyrrole Achieved via Molecular Ordering for Highly Flexible Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 2435–2440, 2016.
- HUERGO, L. F. et al. Magnetic Bead-Based Immunoassay Allows Rapid, Inexpensive, and Quantitative Detection of Human SARS-CoV - 2 Antibodies. **ACS Sensors**, v. 6, p. 703–708, 2021.
- HUSSACK, G. et al. Engineered single-domain antibodies with high protease resistance and thermal stability. **PLoS ONE**, v. 6, n. 11, 2011.
- HUTTON, L. et al. Amperometric oxygen sensor based on a platinum nanoparticle-modified polycrystalline boron doped diamond disk electrode. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 1023–1032, 2009.
- IDUMAH, C. I. **Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites. Synthetic Metals** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2021.
- ITTEBOINA, R. et al. Efficient One-Pot Synthesis and pH-Dependent Tuning of Photoluminescence and Stability of Au₁₈(SC₂H₄CO₂H)₁₄ Cluster. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 5, p. 1228–1234, 2018.
- JACOBSON, R. H. Validation of serological assays for diagnosis of infectious diseases. **Revue scientifique et technique (International Office of Epizootics)**, v. 17, n. 2, p. 469–526, ago. 1998.
- JAIN, R.; JADON, N.; PAWAIYA, A. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 363–373, 2017.
- JANG, J.; YOON, H. Facile fabrication of polypyrrole nanotubes using reverse microemulsion polymerization. **ChemC**, p. 720–721, 2003.

- JIANG, H. et al. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3818–3823, 21 mar. 2011.
- JIANG, P. et al. Electrochemical degradation of p-nitrophenol with different processes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 500–506, 2010.
- JIANG, X. et al. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel with high toughness and electric conductivity. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. November 2017, p. 377–383, 2018.
- JIANGUO, N.; RONG, Q. Thermogravimetric Analysis and Pyrolysis Kinetics of Cotton Fabrics Finished with Pyrovatex CP. **Journal of Fire Sciences**, v. 5, p. 355–362, 1986.
- JOHNSON, B. W. et al. Impedance characteristics of conducting polythiophene films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 364, n. 1–2, p. 103–109, 1994.
- JOST, K.; DION, G.; GOGOTSI, Y. Textile energy storage in perspective. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 28, p. 10776–10787, 2014.
- JU, K.-S.; PARALES, R. E. Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 74, n. 2, p. 250–272, 2010.
- KARAMAN, C. et al. Sensitive sandwich-type electrochemical SARS-CoV-2 nucleocapsid protein immunosensor. **Microchimica Acta**, v. 188, n. 12, 1 dez. 2021.
- KAUR, N.; PRABHAKAR, N. Current scenario in organophosphates detection using electrochemical biosensors. v. 92, p. 62–85, 2017.
- KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.
- KIM, B. K. et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. Em: **Handbook of Clean Energy Systems**. 1. ed. v. 1, p. 1–25, 2015.
- KIM, L. T. T. et al. Correlation between ion-exchange properties and swelling / shrinking processes in hexasulfonated calix [6] arene doped polypyrrole films : ac -electrogravimetry and electrochemical atomic force microscopy investigations. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 10, p. 3516–3525, 2011.
- KNAAPILA, M. et al. Structure and “Surfactochromic” Properties of Conjugated Polyelectrolyte (CPE): Surfactant Complexes between a Cationic Polythiophene and SDS in Water. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15634–15643, 2010.
- KOLKMAN, J. A.; LAW, D. A. **Nanobodies - From llamas to therapeutic proteins**. **Drug Discovery Today: Technologies**, jun. 2010.

- KONG, Y. et al. Electropolymerization of m-aminophenol on expanded graphite and its electrochemical properties. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21–22, p. 2301–2305, 2011.
- KOPECKÁ, J. et al. Polypyrrole nanotubes : mechanism of formation. **RSC Advances**, v. 4, p. 1551–1558, 2014.
- KUSMIJO, I. et al. Solution equilibria studies of complexes of divalent metal ions with 2-aminophenol and 3, 4-dihydroxybenzoic acid. **Polyhedron**, v. 88, p. 29–39, 2015.
- KWON, H.; HAN, D. J.; LEE, B. Y. All-solid-state flexible supercapacitor based on nanotube-reinforced polypyrrole hollowed structures. **RSC Advances**, v. 10, n. ii, p. 41495–41502, 2020.
- LEE, J. et al. Polypyrrole Films with Micro / Nanosphere Shapes for Electrodes of High-Performance Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 33203–33211, 2017.
- LEY, C. et al. Immobilization of histidine-tagged proteins on electrodes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, n. 2, p. 539–551, 2011.
- LI, P. et al. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 132–138, 2015.
- LI, R.; WANG, X.; YANG, J. Preparation and characterization of a flexible lithium ion electrode based on carbonized cotton fabric. **Journal of Industrial Textiles**, v. 52, p. 152808372211219, ago. 2022.
- LI, Y. et al. Improvement of the electrochemical properties via poly(3,4-ethylenedioxythiophene) oriented micro/nanorods. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 3025–3030, 2010.
- LI, Y. et al. Polypyrrole prepared in the presence of methyl orange and ethyl orange. **J. Mater. Chem. C**, v. 5, p. 4236–4245, 2017.
- LI, Y.; QIAN, R. Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions. v. 45, p. 1727–1731, 2000.
- LIMA, A. et al. Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene methanol in the presence of dodecylbenzenesulfonate. **Synthetic Metals**, v. 93, n. 1, p. 33–41, 1998.
- LIN, M. et al. Functionalized polypyrrole nanotube arrays as electrochemical biosensor for the determination of copper ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 63–69, 2012.
- LIU, J. et al. Electrochemical Sensor for o-Nitrophenol Based on β -Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets. **Electrochim. Acta**, v. 2013, p. 1–7, 2013.

- 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.
- LIU, R.; CHO, S. IL; LEE, S. B. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes as electrode materials for a high-powered supercapacitor. **Nanotechnology**, v. 19, n. 21, p. 1–8, 2008.
- LIU, R.; LEE, S. B. MnO₂/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Coaxial Nanowires by One-Step Coelectrodeposition for Electrochemical Energy Storage. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 2942–2943, 2008.
- LOBATO, B. et al. Capacitance and surface of carbons in supercapacitors. **Carbon**, v. 122, p. 434–445, 1 out. 2017.
- LORENZEN, A. L. et al. Influence of cationic and anionic micelles in the (sono)chemical synthesis of stable Ni(OH)₂ nanoparticles: “In situ” zeta-potential measurements and electrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 357–366, 15 out. 2018.
- LORENZEN, A. L. et al. PEDOT-AuNPs-based impedimetric immunosensor for the detection of SARS-CoV-2 antibodies. **Electrochimica Acta**, v. 404, p. 139757, 1 fev. 2022.
- LU, G.; WIECKOWSKI, A. Heterogeneous electrocatalysis: a core field of interfacial science. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, p. 95–100, 2000.
- MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 2935–2949, 2015.
- MADOZ-GÚRPIDE, J. et al. Modulation of electroenzymatic NADPH oxidation through oriented immobilization of ferredoxin:NADP⁺ reductase onto modified gold electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 40, p. 9808–9817, 2000.
- MAHTO, T. K. et al. Kinetic and thermodynamic study of polyaniline functionalized magnetic mesoporous silica for magnetic field guided dye adsorption. **RSC Advances**, v. 5, n. 59, p. 47909–47919, 2015.
- MALINAUSKAS, A. Electrocatalysis at conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 107, n. 2, p. 75–83, 1999.
- MARCELO, M. C. A. et al. Fast inline tobacco classification by near-infrared hyperspectral imaging and support vector machine-discriminant analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 14, p. 1966–1975, 14 abr. 2019.
- MARCHESI, L. F. et al. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 864–870, 2015.

- MARCHESI, L. F. Q. P. et al. Investigation of polypyrrole degradation using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 31, p. 9570–9575, 2011.
- MARQUETTI, I. et al. Partial least square with discriminant analysis and near infrared spectroscopy for evaluation of geographic and genotypic origin of arabica coffee. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 121, p. 313–319, 1 fev. 2016.
- MARTÍNEZ-GÓMEZ, F. et al. In vitro release of metformin hydrochloride from sodium alginate/polyvinyl alcohol hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 182–191, 2017.
- MARZOCCHI, M. et al. Physical and Electrochemical Properties of PEDOT:PSS as a Tool for Controlling Cell Growth. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 32, p. 17993–18003, 2015.
- MATHIS, T. S. et al. **Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems**. **Advanced Energy Materials** Wiley-VCH Verlag, , 1 out. 2019.
- MCFEE, R. B. SARS 2 human coronavirus (COVID -19, SARS CoV2). **Disease-a-Month**, v. 66, n. 9, p. 101063, 2020.
- 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, n. 2, p. 62–77, 2012.
- MEHMANDOUST, M. et al. Electrochemical immunosensor for rapid and highly sensitive detection of SARS-CoV-2 antigen in the nasal sample. **Talanta**, v. 240, n. January, p. 123211, 2022.
- MEIJIDE, J. et al. p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design. **Chemosphere**, v. 185, p. 726–736, 2017.
- MENACHEM, C.; GOLODNITSKY, D.; PELED, E. Effect of mild oxidation of natural graphite (NG7) on anode-electrolyte thermal reactions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 2, p. 81–87, 2001.
- MENG, Q. et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, n. April, p. 268–285, 2017.
- MENZEL, N. et al. Electrocatalysis Using Porous Nanostructured Materials. **ChemPhysChem**, v. 13, p. 1385–1394, 2012.
- 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.

- MOURA, S. J. et al. Education on vehicle electrification: Battery systems, fuel cells, and hydrogen. **2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2010**, n. October, 2010.
- MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, R. A. Chemically Modified Electrodes Molecular Design for Electroanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 379–390, 1987.
- MUYLDERMANS, S. Nanobodies: Natural single-domain antibodies. **Annual Review of Biochemistry**, v. 82, p. 775–797, 2013.
- NABILAH AZMAN, N. H.; LIM, H. N.; SULAIMAN, Y. Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 785–792, 2016.
- NANOMATERIALS, P. Current Trends in Sensors Based on Conducting Polymer Nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 3, p. 524–549, 2013.
- NAOI, K.; OURA, Y. Electrochemistry of Surfactant-Doped Polypyrrole Film(I): Formation of Columnar Structure by Electropolymerization. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 2, p. 417–422, 1995.
- NEUBAUER, D. et al. Combined in situ atomic force microscopy and infrared attenuated total reflection spectroelectrochemistry. **Analyst**, v. 138, n. 22, p. 6746–6752, 2013.
- NI, Y.; WANG, L.; KOKOT, S. Simultaneous determination of nitrobenzene and nitro-substituted phenols by differential pulse voltammetry and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, n. 1, p. 101–113, 2001.
- NOORBAKHSI, A.; SALIMI, A. Amperometric detection of hydrogen peroxide at nano-nickel oxide/thionine and celestine blue nanocomposite-modified glassy carbon electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6312–6321, 2009.
- NYFFENEGGER, R. et al. In-situ scanning probe microscopy for the measurement of changes in an electroactive polymer. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 1411–1415, 1995.
- OKAFOR, C. et al. Comparison between a conductometric biosensor and ELISA in the evaluation of John's disease. **Sensors (Switzerland)**, v. 14, n. 10, p. 19128–19137, 2014.
- OROOJI, Y. et al. An Overview on SARS-CoV-2 (COVID-19) and Other Human Coronaviruses and Their Detection Capability via Amplification Assay, Chemical Sensing, Biosensing, Immunosensing, and Clinical Assays. **Nano-Micro Letters**, v. 13, n. 1, p. 1–30, 2021.
- OUEINY, C.; BERLIOZ, S.; PERRIN, F. X. Assembly of polyaniline nanotubes by interfacial polymerization for corrosion protection. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 5, p. 3504–3509, 2016.

- 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. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 18, p. 6345–6351, 2011.
- PAN, D. et al. Amperometric glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized o -aminophenol film at copper-modified gold electrode. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 104, p. 68–74, 2005.
- PANDEY, G. P.; RASTOGI, A. C. Synthesis and characterization of pulsed polymerized poly(3,4- ethylenedioxythiophene) electrodes for high-performance electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 158–168, 2013.
- PARAYANGATTIL JYOTHIBASU, J.; CHEN, M. Z.; LEE, R. H. Polypyrrole/Carbon Nanotube Freestanding Electrode with Excellent Electrochemical Properties for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors. **ACS Omega**, v. 5, n. 12, p. 6441–6451, 2020.
- PASTOR-BELDA, M. et al. Determination of nitrophenols in environmental samples using stir bar sorptive extraction coupled to thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 189, n. May, p. 543–549, 2018.
- PEDROSA, V. D. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Electroanalytical Determination of 4-Nitrophenol by Square Wave Voltammetry on Diamond Electrodes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 4, p. 530–535, 2003.
- PEELING, R. W. et al. Scaling up COVID-19 rapid antigen tests: promises and challenges. **Lancet Infectious Disease**, p. e290–e295, 2021.
- PESQUEIRA, C. et al. Interfacial Characterization of Polypyrrole/AuNP Composites towards Electrocatalysis of Ascorbic Acid Oxidation. **Molecules**, v. 27, n. 18, p. 5776, 7 set. 2022.
- PIGANI, L. et al. Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 11, p. 1192–1198, 2004.
- PODLOVCHENKO, B. I.; ANDREEV, V. N. Electrocatalysis on polymer-modified electrodes. **Russian Chemical Reviews**, v. 71, n. 10, p. 837–851, 2002.
- POKHREL, P.; HU, C.; MAO, H. Detecting the coronavirus (COVID-19). **ACS Sensors**, v. 5, n. 8, p. 2283–2297, 2020.
- PRODROMIDIS, M. I. Impedimetric immunosensors-A review. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 14, p. 4227–4233, 2010.
- RABAAOUI, N. et al. Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode : Variable effects and mechanisms of degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 447–453, 2013.

- RAHMATI, Z. et al. An electrochemical immunosensor using SARS-CoV-2 spike protein-nickel hydroxide nanoparticles bio-conjugate modified SPCE for ultrasensitive detection of SARS-CoV-2 antibodies. **Microchemical Journal**, v. 170, n. August, p. 106718, 2021a.
- RAHMATI, Z. et al. Electrochemical immunosensor with Cu₂O nanocube coating for detection of SARS-CoV-2 spike protein. **Microchimica Acta**, v. 188, n. 3, 1 mar. 2021b.
- RAHMATI, Z.; ROUSHANI, M.; HOSSEINI, H. Amorphous Ni(OH)₂ nano-boxes as a high performance substrate for aptasensor application. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 189, 15 fev. 2022.
- RAMESH, T. N.; KAMATH, P. V. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 655–661, 1 jun. 2006.
- RAMOS-JESUS, J. et al. A piezoelectric immunosensor for Leishmania chagasi antibodies in canine serum. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 3, p. 917–925, 2011.
- RANDIN, J.-P.; YEAGER, E. Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite. **J. Electroanal. Chem**, v. 36, p. 257–276, 1972.
- RASHED, M. Z. et al. Rapid detection of SARS-CoV-2 antibodies using electrochemical impedance-based detector. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 171, n. October 2020, p. 112709, 2021.
- RODRIGUES, C. S. D. et al. p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 774–785, 2018.
- RODRIGUEZ-MARTINEZ, L. M.; OMAR, N. **Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017.
- ROLDÁN, S. et al. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 50, n. Figure 2, p. 1699–1701, 2011.
- ROLDÁN, S. et al. Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte. **Electrochim. Acta**, v. 83, p. 241–246, 2012.
- S. J. GREGG; K. S. W. SING. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. New York: Academic Press, 1982. v. 1
- 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. 1, n. 28, p. 2566–2574, 1999.

- SALAHANDISH, R. et al. Bi-ECDAQ: An electrochemical dual-immuno-biosensor accompanied by a customized bi-potentiostat for clinical detection of SARS-CoV-2 Nucleocapsid proteins. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 203, 1 maio 2022.
- SALAVAGIONE, H. J. et al. Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, n. 2, p. 375–383, 2004.
- SALAVAGIONE, H. J. et al. Study of redox mechanism of poly (o -aminophenol) using in situ techniques : evidence of two redox processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, p. 139–145, 2005.
- SAMANTA, D.; SARKAR, A. Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: Methods and sensor applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2567–2592, 2011.
- SANDOMENICO, A.; SIVACCUMAR, J. P.; RUVO, M. **Evolution of escherichia coli expression system in producing antibody recombinant fragments. International Journal of Molecular Sciences**, MDPI AG, , 1 set. 2020.
- SANTOS, I. DE A. et al. Antivirals Against Coronaviruses: Candidate Drugs for SARS-CoV-2 Treatment? **Frontiers in Microbiology**, v. 11, p. 1818, 13 ago. 2020.
- SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTO, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 20, p. 6141–6145, 2007.
- SARGENT, A.; SADIK, O. A. Monitoring antibody-antigen reactions at conducting polymer-based immunosensors using impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 26, p. 4667–4675, 1999.
- SARMAH, D.; KUMAR, A. Conducting Polymer-Based Ternary Composites for Supercapacitor Applications. Em: **Conducting Polymer-Based Energy Storage Materials**. CRC Press, 2019. v. 1p. 301–332.
- SCHMIDT-BÄUMLER, K.; HEBERER, TH.; STAN, H.-J. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part II: Substituted Phenols in Berlin Surface Water. **Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica**, v. 27, n. 3, p. 143–149, 1999.
- SCHROEDER, H. W.; CAVACINI, L. Structure and function of immunoglobulins. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 125, n. 2 SUPPL. 2, fev. 2010.
- SELVAGANESH, S. V. et al. Chemical Synthesis of PEDOT–Au Nanocomposite. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 11, p. 546–549, nov. 2007.

- SENTHILKUMAR, S. T.; SELVAN, R. K.; MELO, J. S. Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 40, p. 12386–12394, 2013.
- SERRÀ, A. et al. Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol. **Catalysts**, v. 10, n. 4, 1 abr. 2020.
- SHI, Q.; CHEN, M.; DIAO, G. Electrocatalytical reduction of m-nitrophenol on reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 693–699, 2013.
- SHIMODA, S.; SMELA, E. The effect of pH on polymerization and volume change in PPy(DBS). **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 2–3, p. 219–238, 1998.
- SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, 1977.
- SINGH, M.; KAUR, N.; COMINI, E. The role of self-assembled monolayers in electronic devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, p. 3938–3955, 2020.
- SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1–12, 2011.
- SOARES, A. L. et al. Adsorption of catechol onto PEDOT films doped with gold nanoparticles: Electrochemical and spectroscopic studies. **Electrochimica Acta**, v. 322, p. 134774, 2019.
- SOAVI, F. et al. Miniaturized supercapacitors: key materials and structures towards autonomous and sustainable devices and systems. **Journal of Power Sources**, v. 326, p. 717–725, 2016.
- SOUF, S. Review article Recent advances in diagnostic testing for viral infections. **Bioscience Horizons**, v. 9, p. 1–11, 2016.
- SPECTUS, C. O. N.; CHO, S. IL; LEE, S. B. Fast Electrochemistry of Conductive Polymer Nanotubes: Synthesis, Mechanism, and Application. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 6, p. 699–707, 2008.
- STERLIN, D. et al. IgA dominates the early neutralizing antibody response to SARS-CoV-2. **Science Translational Medicine**, v. 13, n. 577, 20 jan. 2021.
- SUN, C. et al. Carbonized cotton fabric in-situ electrodeposition polypyrrole as high-performance flexible electrode for wearable supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 617–626, 2019.
- SURJIT, M.; LAL, S. K. The SARS-CoV nucleocapsid protein: A protein with multifarious activities. **Infection, Genetics and Evolution**, v. 8, n. 4, p. 397–405, jul. 2008.

- TAJ, S.; AHMED, M. F.; SANKARAPAPAVINASAM, S. Poly(para-aminophenol): a new soluble, electroactive conducting polymer. **J. Electroanal. Chem**, v. 338, p. 347–352, 1992.
- TAMBURRI, E. et al. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 5–6, p. 406–414, 2009.
- 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 and Pigments**, v. 16, n. 3, p. 241–251, 1991.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, nov. 2001.
- THENMOZHI, G.; AROCKIASAMY, P.; SANTHI, R. J. Isomers of Poly Aminophenol : Chemical Synthesis , Characterization , and Its Corrosion Protection Aspect on Mild Steel in 1 M HCl. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2014, 2014.
- TORRENTE-RODRÍGUEZ, R. M. et al. SARS-CoV-2 RapidPlex: A Graphene-Based Multiplexed Telemedicine Platform for Rapid and Low-Cost COVID-19 Diagnosis and Monitoring. **Matter**, v. 3, n. 6, p. 1981–1998, 2020.
- TORRES, M. D. T. et al. Low-cost biosensor for rapid detection of SARS-CoV-2 at the point of care. **Matter**, v. 4, n. 7, p. 2403–2416, 7 jul. 2021.
- TOZETTO-MENDOZA, T. R. et al. Nucleoprotein-based ELISA for detection of SARS-COV-2 IgG antibodies: Could an old assay be suitable for serodiagnosis of the new coronavirus? **Journal of Virological Methods**, v. 290, p. 114064, 1 abr. 2021.
- TSAKOVA, V.; ILIEVA, G.; FILJOVA, D. Role of the anionic dopant of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for the electroanalytical performance: Electrooxidation of acetaminophen. **Electrochimica Acta**, v. 179, p. 343–349, 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Fed. Reg. 52**, 1989.
- VERMA, S. K. et al. Poly (m-aminophenol)/functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposite based alcohol sensors. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 219, p. 199–208, 2015.
- VINOKUR, N. et al. Cathodic and Anodic Deposition of Mercury and Silver at Boron - Doped Diamond Electrodes Cathodic and Anodic Deposition of Mercury and Silver at Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, p. 125–130, 1999.

- WALLACE, G. G. et al. **Conductive Electroactive Polymers**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- WALLS, A. C. et al. Structure, Function, and Antigenicity of the SARS-CoV-2 Spike Glycoprotein. **Cell**, v. 181, n. 2, p. 281- 292.e6, 16 abr. 2020.
- WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 5925–5950, 2016.
- WILHELM, A. et al. Limited neutralisation of the SARS-CoV-2 Omicron subvariants BA.1 and BA.2 by convalescent and vaccine serum and monoclonal antibodies. **EBioMedicine**, v. 82, p. 104158, 2022.
- WOLFART, F. et al. Hybrid core-shell nanostructured electrodes made of polypyrrole nanotubes coated with Ni(OH)₂ nanoflakes for high energy-density supercapacitors. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 15062–15070, 2016.
- WOLFART, F. et al. Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 260–269, 2017.
- WOOD, E. J. Cellular and molecular immunology (5th ed.): Abbas A. K., and Lichtman, A. H. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, v. 32, n. 1, p. 65–66, 1 jan. 2004.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Antigen-detection in the diagnosis of SARS-CoV-2 infection. **Interim guidance**, n. October, 2021.
- WRÓBEL, K. et al. The determination of 3-nitrophenol and some other aromatic impurities in 4-nitrophenol by reversed phase HPLC with peak suppression diode array detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, n. 2, p. 295–300, 2000.
- WU, C. C.; CHIANG, Y. H.; CHIANG, H. Y. A Label-Free Electrochemical Impedimetric Immunosensor with Biotinylated-Antibody for SARS-CoV-2 Nucleoprotein Detection in Saliva. **Biosensors**, v. 12, n. 5, 1 maio 2022.
- WU, C.; LINDEN, K. G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4780–4790, 2008.
- WU, J. et al. A simple and high-effective electrolyte mediated with p-phenylenediamine for supercapacitor. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 19025–19030, 2012.
- XIA, T. et al. Flexible and Conductive Carbonized Cotton Fabrics Coupled with a Nanostructured Ni(OH)₂ Coating for High Performance Aqueous Symmetric Supercapacitors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 5, p. 5231–5239, 4 mar. 2019.
- XIE, Y.; DU, H.; XIA, C. Porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoarray used for flexible supercapacitor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, n. C, p. 163–172, 2015.

- XIONG, Z. et al. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. September 2018, p. 13–31, 2019.
- XU, B. et al. Pd@MIL-100(Fe) composite nanoparticles as efficient catalyst for reduction of 2/3/4-nitrophenol: Synergistic effect between Pd and MIL-100(Fe). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 1–6, jan. 2018.
- XU, L. et al. 3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 308–316, 8 jan. 2008.
- XU, R. et al. Well-Defined Nanostructures for Electrochemical Energy Conversion and Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 15, p. 2001537, 1 abr. 2021.
- XUE, J. et al. An all-cotton-derived, arbitrarily foldable, high-rate, electrochemical supercapacitor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 21, p. 8042–8045, 7 jun. 2013.
- YANG, E. et al. Engineering nanobodies for next-generation molecular imaging. **Drug Discovery Today**, v. 27, n. 6, p. 1622–1638, 2022.
- YANG, E. Y.; SHAH, K. Nanobodies: Next Generation of Cancer Diagnostics and Therapeutics. **Frontiers in Oncology**, v. 10, 23 jul. 2020.
- YANG, W. et al. Flexible conducting polymer/reduced graphene oxide films: synthesis, characterization, and electrochemical performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2015.
- YANG, X. et al. Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-Degraded Template. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1736–1740, 2005.
- YANG, X. et al. Facile template-free synthesis of vertically aligned polypyrrole nanosheets on nickel foams for flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8650–8657, 28 abr. 2016.
- YAO, C. et al. Sensitive simultaneous determination of nitrophenol isomers at poly (p-aminobenzene sulfonic acid) film modified graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 156, p. 163–170, 2015.
- YAO, J. et al. Hierarchical core-sheath polypyrrole@carbon nanotube/bacterial cellulose macrofibers with high electrochemical performance for all-solid-state supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 1578–1588, 1 set. 2018.
- YAO, L. et al. Omicron subvariants escape antibodies elicited by vaccination and BA.2.2 infection. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 22, n. 8, p. 1116–1117, 2022.

- YUKSEL, R.; ALPUGAN, E.; UNALAN, H. E. Coaxial silver nanowire/polypyrrole nanocomposite supercapacitors. **Organic Electronics**, v. 52, p. 272–280, 1 jan. 2018.
- ZACCARIOTTO, G. C. et al. A novel method for the detection of sars-cov-2 based on graphene-impedimetric immunosensor. **Materials**, v. 14, n. 15, 1 ago. 2021.
- ZAINUDEEN, U. L.; CAREEM, M. A.; SKAARUP, S. PEDOT and PPy conducting polymer bilayer and trilayer actuators. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 134, n. 2, p. 467–470, 2008.
- ZENG, J. et al. An impedimetric biosensor for COVID-19 serology test and modification of sensor performance via dielectrophoresis force. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 213, p. 114476, 1 out. 2022.
- ZENG, X.; SHEN, Z.; MERNAUGH, R. Recombinant antibodies and their use in biosensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 10, p. 3027–3038, abr. 2012.
- ZHANG, A.; FANG, Y. Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect. **Chemical Physics**, v. 331, n. 1, p. 55–60, 2006.
- ZHANG, B.; JIANG, Y.; BALASUBRAMANIAN, R. Synthesis, formation mechanisms and applications of biomass-derived carbonaceous materials: a critical review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 44, p. 24759–24802, 16 nov. 2021.
- ZHANG, H. et al. High performance, flexible, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) supercapacitors achieved by doping redox mediators in organogel electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 332, p. 413–419, 2016.
- ZHANG, M. et al. Carbonized Cotton Fabric for High-Performance Wearable Strain Sensors. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 2, 12 jan. 2017.
- ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 1401401, mar. 2015.
- ZHANG, T. et al. Simultaneous voltammetric determination of nitrophenol isomers at ordered mesoporous carbon modified electrode. **Electrochim. Acta**, v. 106, p. 127–134, 2013.
- ZHANG, X. et al. Inorganic/organic mesostructure directed synthesis of wire/ribbon-like polypyrrole nanostructures. **Chemical Communications**, n. 16, p. 1852–1853, 2004.
- ZHANG, Y. et al. Extraction of trace nitrophenols in environmental water samples using boronate affinity sorbent. **Analytica Chimica Acta**, v. 899, p. 75–84, 2015.
- ZHAO, J. et al. A flexible carbon electrode based on traditional cotton woven fabrics with excellent capacitance. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9773–9779, 1 ago. 2017.

ZHAO, Q. et al. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 557, p. 1–9, 2014.

ZHEN FANG; RICHARD L. SMITH JR; LUJIANG XU. **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. 1. ed. Singapore: Springer Singapore, 2020.

ZHU, P. et al. A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 645–655, 2004.

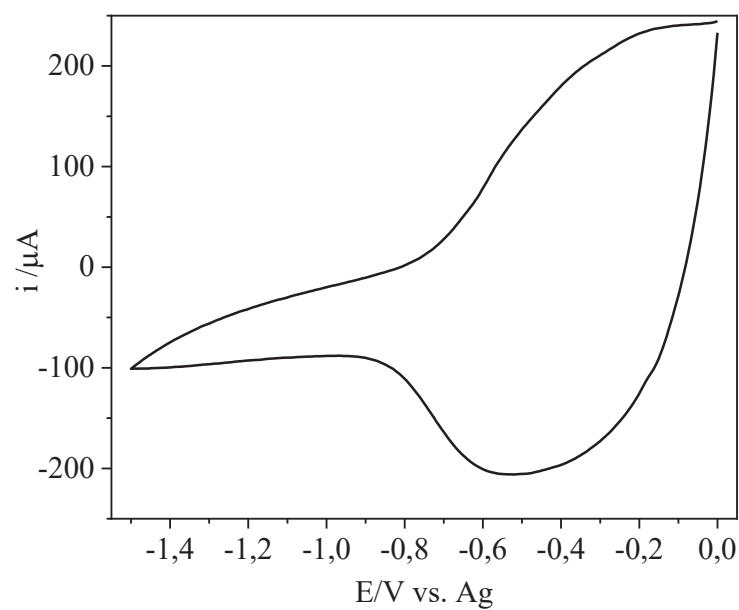
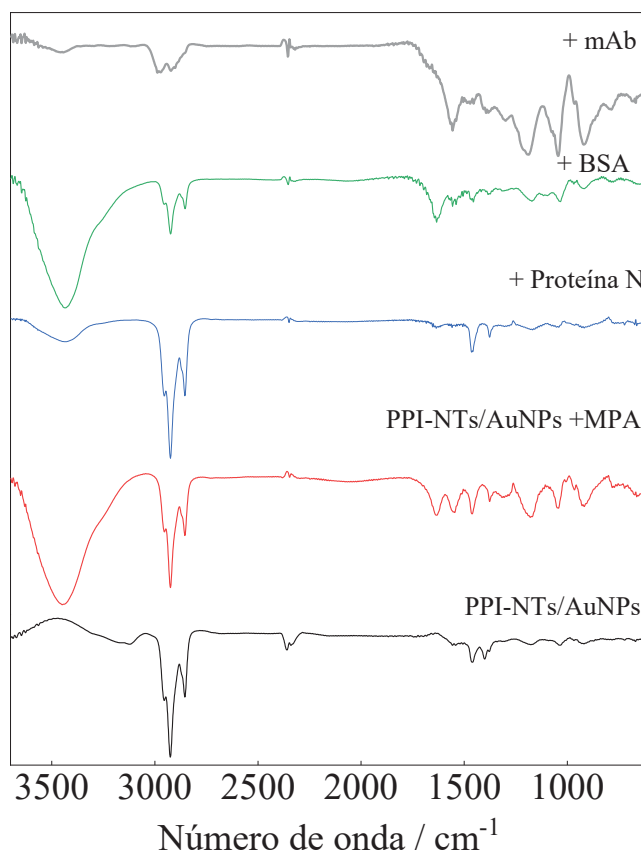
ANEXO 1 – FIGURAS SUPLEMENTARESFIGURA S1 - VC a 50 mV s^{-1} do SPCE modificado com PPI-NTs em solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ FIGURA S2 - Espectros FTIR obtidos de 3700 a 600 cm^{-1} a cada etapa de construção do biossensor.

FIGURA S3 - Caracterização por EIS do passo a passo da construção dos biossensores com mAb10540 e mAb105802.

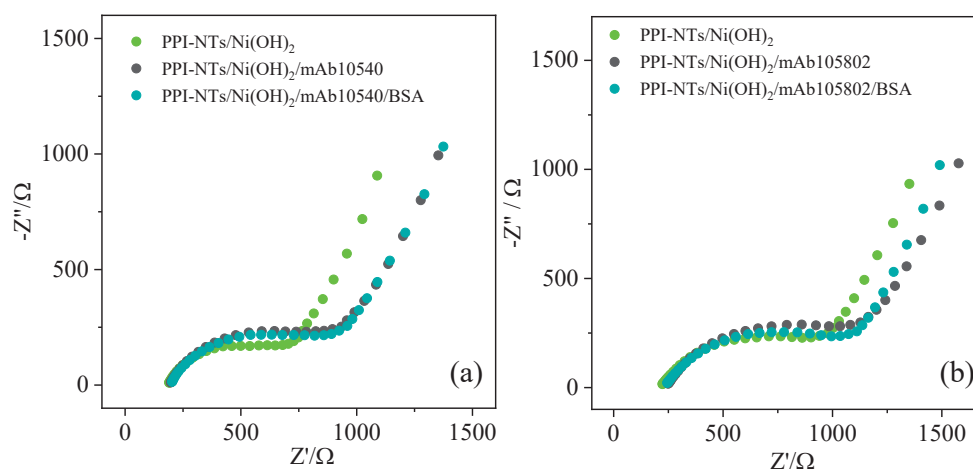


FIGURA S4 - Valores de ΔR_{ct} para cada amostra positiva e negativa de saliva testada nos diferentes biossensores.

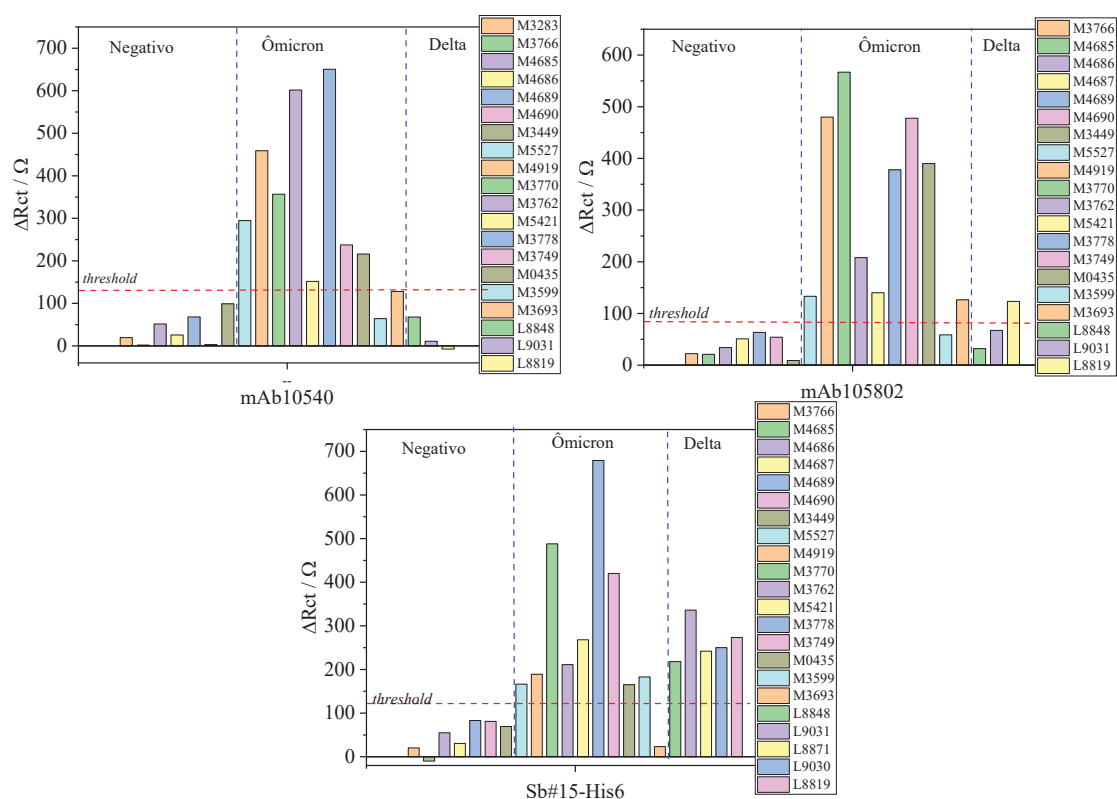


FIGURA S5 - VCs do eletrodo modificado com (a) PEDOT-NTs e (b) PEDOT-NTs/AuNPs em diferentes velocidades de varredura. GCD a diferentes densidades de corrente do (a) PEDOT-NTs e (b) PEDOT-NTs/AuNPs. Eletrólito = Na_2SO_4 1 mol L^{-1} .

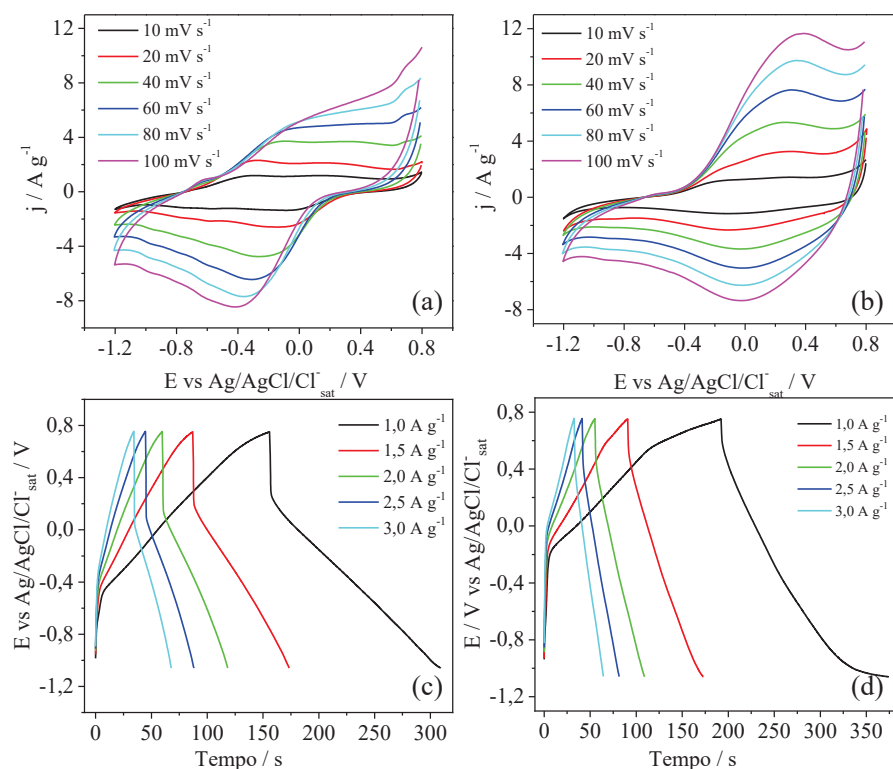


FIGURA S6 - VCs do supercapacitor sólido modificado com (a) PPI-NTs e (b) PPI-NTs/AuNPs em diferentes velocidades de varredura. GCD a diferentes densidades de corrente do (c) PPI-NTs e (d) PPI-NTs/AuNPs. Eletrólito = PVA/Alginato de sódio entumescido com H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

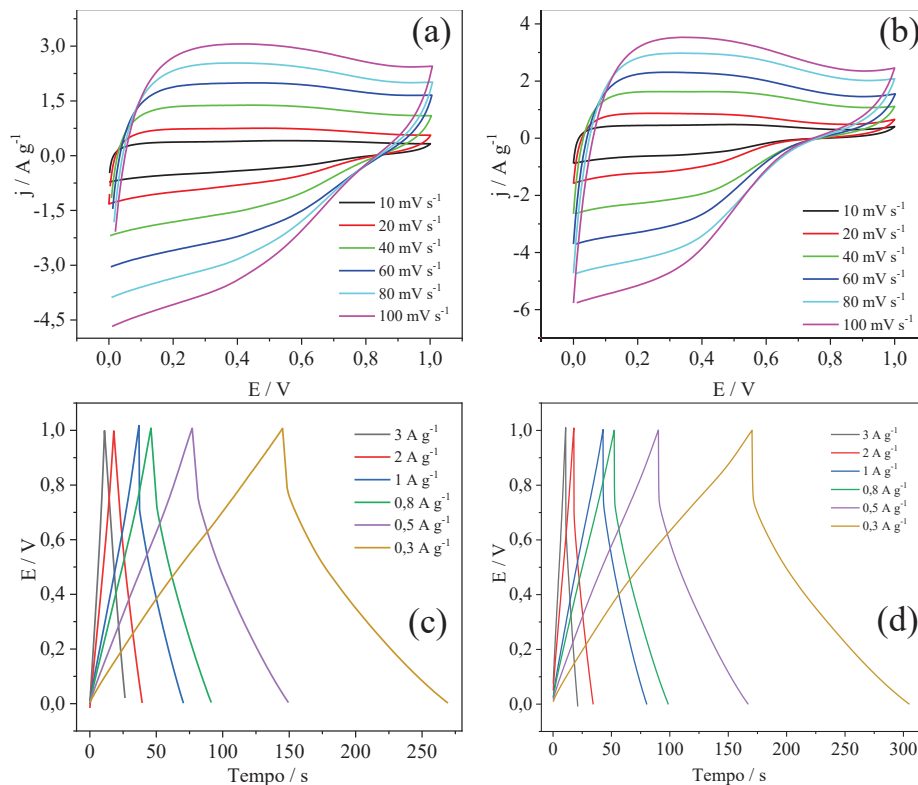


FIGURA S7 - (a) VC e (b) GCD do supercapacitor sólido antes e após os 2000 ciclos GCD.

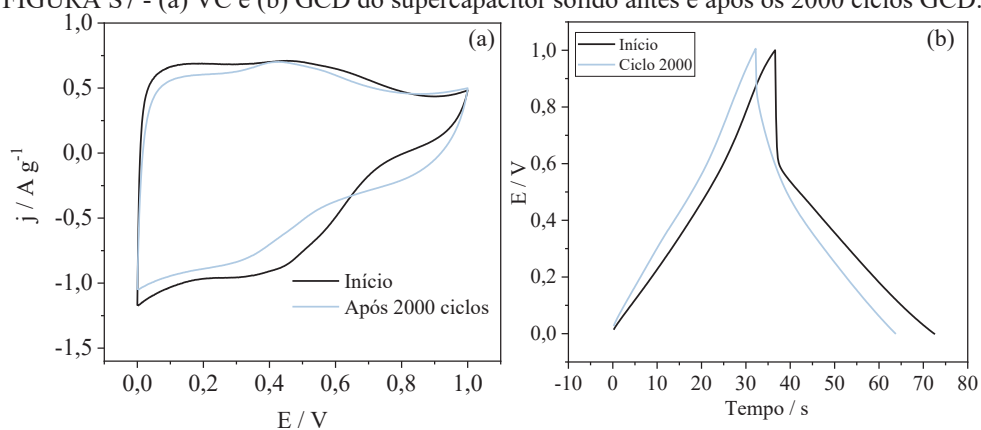
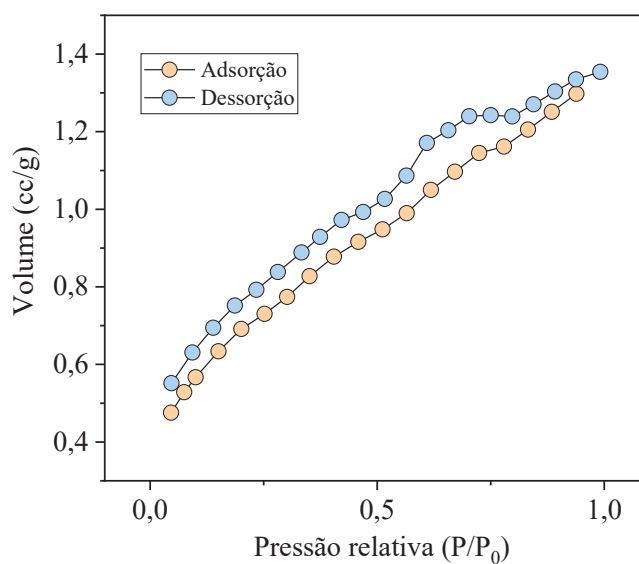
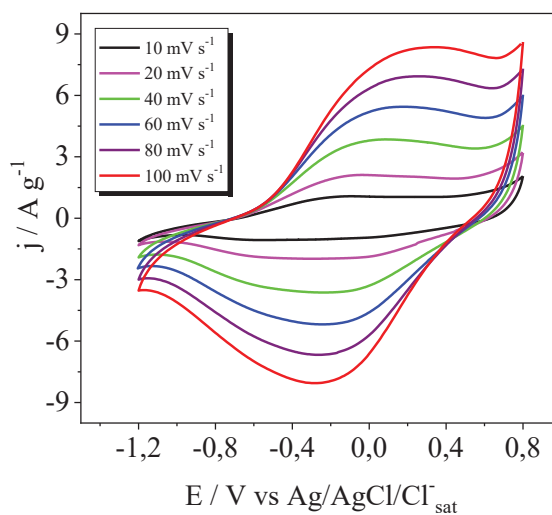
FIGURA S8 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 no tecido carbonizado.FIGURA S9 -VCs do eletrodo modificado com PEDOT-NTs em diferentes velocidades de varredura. Eletrólito = $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

FIGURA S10. GCD do eletrodo modificado com PEDOT-NTs em diferentes densidades de corrente em NaCl 1 mol L⁻¹ e na presença dos isômeros individuais e do mix de NFs.

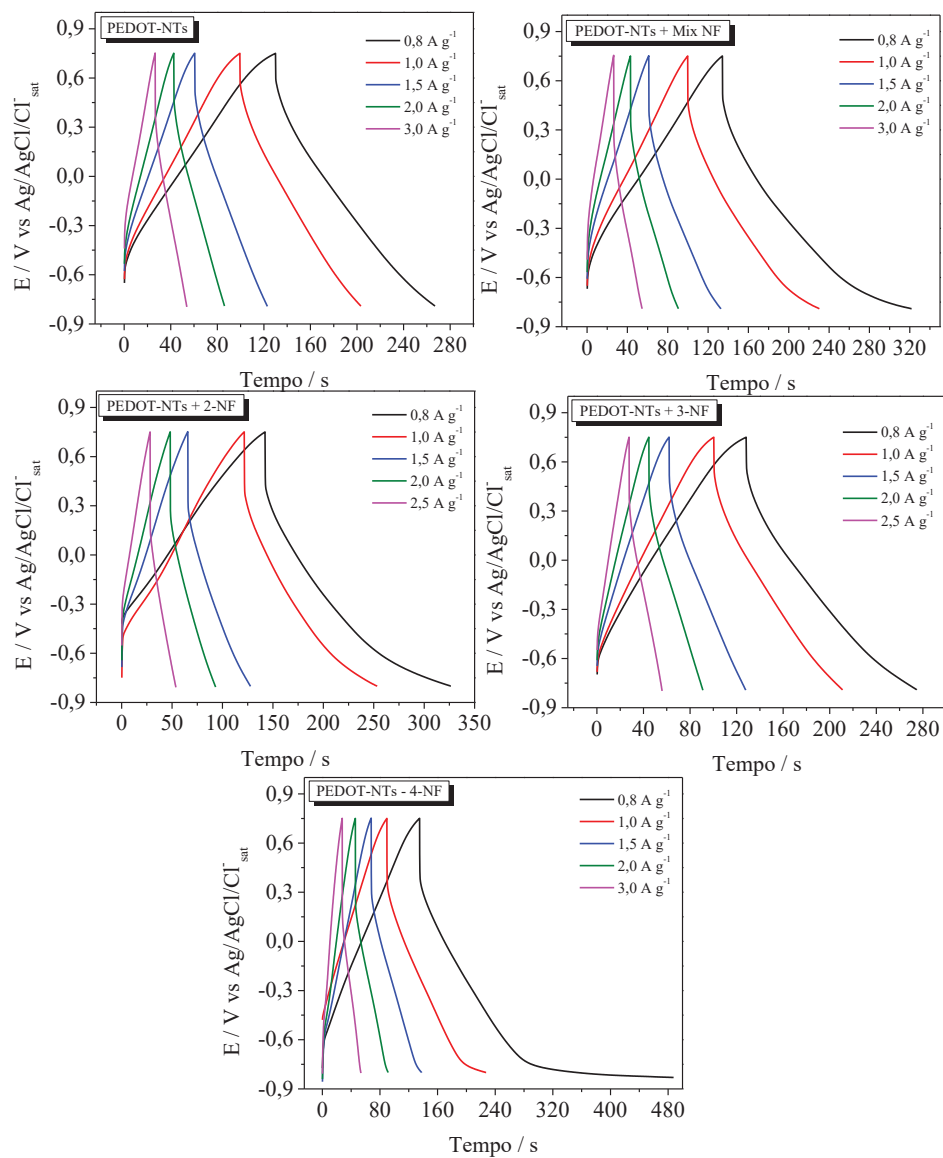


FIGURA S11. Espectros FTIR dos PEDOT-NTs antes e depois dos 1000 ciclos GCD em mix de NF, juntamente o espectro dos precipitados formados.

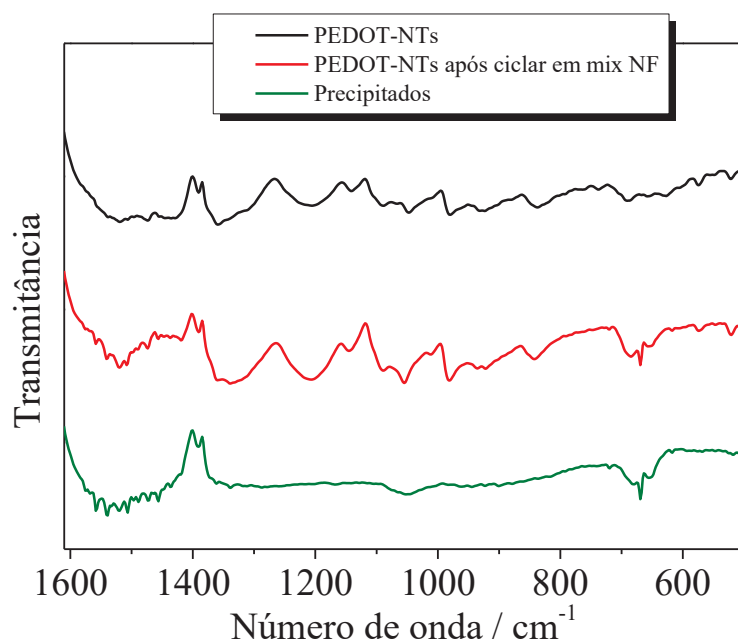


FIGURA S12. (a) Capacitância dos eletrodos de BDD a 100 mV s^{-1} . (b) Janela de potencial de eletrodos de BDD em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) reversibilidade dos eletrodos de BDD em Ruhex 1 mmol L^{-1} a 100 mV s^{-1} .

