

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENATA VIEIRA LIMA

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL CONDUTOR A PARTIR DE PIRÓLISE  
CONTROLADA PARA CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES

CURITIBA, PR

2024

RENATA VIEIRA LIMA

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL CONDUTOR A PARTIR DE PIRÓLISE  
CONTROLADA PARA CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientadora: Dra. Bruna M. Hryniewicz

CURITIBA, PR

2024

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

Lima, Renata Vieira

Desenvolvimento de material condutor a partir de pirólise controlada para construção de supercapacitores / Renata Vieira Lima. – Curitiba, 2024. 1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Marcio Vidotti

Coorientador: Bruna M. Hryniewicz

1. Pirólise. 2. Polipirrol. 3. Nanopartículas de ouro. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Vidotti, Marcio. IV. Hryniewicz, Bruna M.. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



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 dissertação de Mestrado de RENATA VIEIRA LIMA intitulada: Desenvolvimento de material condutor a partir de pirólise controlada para construção de super capacitores, 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 mestra 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, 06 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica  
07/03/2024 15:21:58.0  
MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
07/03/2024 15:42:56.0  
DIOGO SILVA PELLOSI  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
07/03/2024 15:22:19.0  
LUIS FERNANDO QUINTINO PEREIRA MARCHESI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico essa dissertação aos meus pais  
que não mediram esforços para que ela acontecesse.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo a todos que participaram da minha trajetória acadêmica até aqui. Todos de alguma forma contribuíram para esse momento. Obrigada.

Agradeço a minha família, meus pais e minha irmã, que sempre acreditaram em mim. Meus pais por acreditarem que a educação poderia mudar minha vida e me permitiram focar nela, que me permitiram viver a vida acadêmica de forma plena. A minha irmã pelos puxões de orelha e por não me deixar desistir no meio do caminho. Amo vocês imensamente.

Agradeço aos meus amigos da vida, a Maryna, a Maria, a Carol, o Pedro, o José, o Matheus e a Luana. Vocês me salvaram inúmeras vezes. Obrigada por não soltarem minha mão.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa, essa família da qual já faço parte há 8 anos, vocês me ajudam a aguentar essa vida louca que é a pós-graduação. Agradeço a Ana Letícia, Ana Carol, Renata, Letícia, Vanessa, Andrei, Raquel e Ana Beatriz. Sou grata pelos nossos cafés e almoços no ru regados a fofoca e risadas.

Agradeço em especial as pessoas que me acolheram no grupo e que fizeram a maior diferença nisso tudo, Isa e Tati. Vocês foram essenciais nesse processo. Amo vocês.

Agradeço as minhas ICs, Marina e Camilla que me auxiliaram nos experimentos e me ensinaram sobre responsabilidade. O desafio mais difícil e mais gostoso desse processo foi a tentativa de dividir o que sei com vocês.

Agradeço também aos meus orientadores, Bruna e Marcio, vocês me permitiram estar aqui, vocês nunca duvidaram de quão longe eu podia chegar e me deram condições para estar aqui. Meu muito obrigada. Vocês me deram a chance de sonhar com a ciência e ter orgulho de ser pesquisadora.

Agradeço a Universidade Federal do Paraná, eu sou fruto do SISU, sou a prova que a educação pública e de qualidade nos permite chegar onde nem imaginamos.

Agradeço aos órgãos de fomento, CAPES, CNPq e INCT.

Agradeço ao CME pelas análises de MEV, MET e Raman.

*“A humanidade certamente necessita de homens práticos, que obtêm o máximo de seu trabalho e, sem esquecer o bem geral, resguardam seus próprios interesses.*

*Contudo, a humanidade necessita também dos sonhadores, para quem o desenvolvimento desinteressado de um empreendimento é tão cativante que lhes torna impossível cuidar dos seus próprios interesses materiais.”*

Marie Curie

## RESUMO

Nos últimos anos, tem-se observado um notável aumento na produção da indústria têxtil, o que, por sua vez, resultou em um significativo aumento na geração de resíduos. Apenas no Brasil, aproximadamente 175.000 toneladas desse tipo de resíduo são geradas anualmente, com apenas 36.000 toneladas sendo reaproveitadas. Diante desse cenário, este trabalho foi conduzido com o propósito de explorar a utilização de resíduos têxteis como base na conversão em materiais condutores, buscando assim agregar valor a um material que, caso contrário, seria descartado. Para alcançar esse objetivo, empregou-se o processo de pirólise em elevadas temperaturas e em atmosfera controlada com caráter redutor. Esse método resultou na formação de um produto com uma estrutura grafítica, cuja confirmação foi realizada por meio de técnicas analíticas como infravermelho com transformada de fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A resistência elétrica encontrada nesse material foi medida em 174  $\Omega$ , embora sua aplicação direta como eletrodo não tenha demonstrado resultados satisfatórios. Em busca de melhorias, foram incorporados ao tecido pirolisado materiais adicionais, como malha de aço para aprimorar a coleta de corrente, polímero condutor e nanopartículas de ouro (AuNPs), sintetizadas por dois métodos diferentes. Essas adições foram realizadas com o intuito de reduzir a resistência elétrica, aumentar a corrente capacitiva e incorporar a corrente faradaica ao material. O estudo explorou as possíveis modificações do tecido pirolisado visando sua aplicação em dispositivos eletroquímicos, especialmente em supercapacitores. Essa pesquisa não apenas contribui para a busca de soluções sustentáveis na gestão de resíduos têxteis, mas também explora novas possibilidades na produção de materiais condutores com potencial aplicação em tecnologias eletroquímicas avançadas

**Palavras-chave:** pirólise; resíduos têxteis; material condutor; polipirrol; nanopartículas de ouro; supercapacitores.

## ABSTRACT

In recent years, there has been a notable increase in the production of the textile industry, which, in turn, has led to a significant rise in waste generation. In Brazil alone, around 175,000 tons of this type of waste are generated annually, with only 36,000 tons being reused. In light with this scenario, this study was conducted with the purpose of exploring the use of textile waste as a basis for conversion into conductive materials, thus adding value to a material that would otherwise be discarded. To achieve this goal, the pyrolysis process was employed at high temperatures and in a controlled atmosphere with a reducing character. This method resulted in the formation of a product with a graphitic structure, confirmed through analytical techniques such as Fourier-transform infrared FTIR, Raman spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD), and Transmission electron microscopy (TEM). The electrical resistance found in this material was measured at 174  $\Omega$ , although its direct application as an electrode did not show satisfactory results. In search of improvements, additional materials were incorporated into the pyrolyzed fabric, such as steel mesh to enhance current collection, conductive polymer, and gold nanoparticles (AuNPs), synthesized by two different methods. These additions were made with the intention of reducing electrical resistance, increasing capacitive current, and incorporating faradaic current into the material. The study explored possible modifications of pyrolyzed fabric aiming for its application in electrochemical devices, especially in supercapacitors. This research not only contributes to the search for sustainable solutions in the management of textile waste but also explores new possibilities in the production of conductive materials with potential applications in advanced electrochemical technologies.

**Keywords:** pyrolysis; textile waste; conductive material; polypyrrole; gold nanoparticles; supercapacitors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do PPI.....	18
Figura 2: Diagrama de Ragone para os diferentes tipos de dispositivo de armazenamento de energia .....	21
Figura 3: Processo de grafitação por meio da pirólise .....	23
Figura 4: Estrutura molecular do alginato de sódio .....	26
Figura 5: Estrutura molecular do PVA .....	26
Figura 6: Configurações dispositivo sólido .....	27
Figura 7: (A) Tecido de algodão (B) Tecido de algodão após a pirólise .....	30
Figura 8: Ilustração do (A) Pastilhador durante o uso, (B) malha de aço cortada no formato utilizado e (C) pastilha após a polimerização .....	31
Figura 9: Foto do produto da síntese de (A) AuNps e (B) AuNpsPPI. ....	32
Figura 10: Imagens de MEV do (A, B) tecido de algodão e (C, D) tecido de algodão após pirólise (Tecido pirolisado).....	36
Figura 11: Imagens de MET (A) do tecido de algodão e (B) do tecido de algodão pós-pirólise (tecido pirolisado).....	37
Figura 12: Difratoograma de Raios X para comparação do grafite comercial e do tecido pirolisado .....	38
Figura 13: Espectro RAMAN do tecido pirolisado em comparação ao grafite comercial.....	39
Figura 14: Espectros de FTIR do tecido pirolisado em comparação ao grafite comercial.....	40
Figura 15: Medida de ângulo de contato entre água e o tecido pirolisado.....	41
Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> do tecido pirolisado .....	42
Figura 17: VC do tecido pirolisado em diferentes velocidades de varredura em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mol L <sup>-1</sup> .....	45
Figura 18: Voltamogramas no intervalo de potencial de -0,1V a 0,8V do tecido pirolisado prensado na malha de aço em diferentes meios: HNO <sub>3</sub> , KOH e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mol L <sup>-1</sup> .....	46
Figura 19: Capacitância específica calculada a partir dos voltamogramas em diferentes velocidades de varredura para o Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub> a 1 mol L <sup>-1</sup> do tecido pirolisado prensado na malha de aço .....	47

Figura 20: Voltamograma dos supercapacitores em estado quase-sólido montados com tecido carbonizado prensados em malha de aço e géis de alginato de sódio e PVA contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub> como eletrólito...	49
Figura 21: VCs em diferentes velocidades de varredura das pastilhas de tecido macerado e PPI nas diferentes proporções estudadas (massa do tecido em mg/ volume de pirrol em µL) em HNO <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> .....	50
Figura 22: (A) MEV e (B) MET da pastilha de tecido pirolisado macerado e PPI (proporção 20mg:10µL).....	51
Figura 23: Espectro Raman do interior e da superfície da pastilha produzida a partir de tecido pirolisado macerado e PPI.....	52
Figura 24: Voltametrias em diferentes velocidades de varredura: pastilha produzida com a adição do monômero em solução.....	53
Figura 25: MEV da pastilha produzida com tecido pirolisado macerado e PPI, com pirrol presente no eletrólito de síntese .....	54
Figura 26: Espectros Raman obtidos para o material da superfície e do exterior da pastilha de tecido pirolisado macerado e PPI. ....	54
Figura 27: Comparação a partir de (A) VC e (B) EIE da pastilha produzida com tecido e Nujol e tecido e PPI .....	56
Figura 28: Curvas GCD a 2 A g <sup>-1</sup> da pastilha com tecido e Nujol e tecido com PPI em HNO <sub>3</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> .....	57
Figura 30: (A) VC e (B) EIE da pastilha produzida com grafite e nujol e grafite e PPI. ....	59
Figura 31: (A) VC e (B) EIE da pastilha produzida com tecido pirolisado macerado e PPI e grafite e PPI.....	60
Figura 32: Retenção da capacitância da pastilha formada com tecido pirolisado macerado e PPI durante 400 ciclos GCD consecutivos a 2 A g <sup>-1</sup> .....	60
Figura 33: MET das AuNps e das AuNpsPPI .....	61
Figura 34: Imagem de MEV das AuNps e AuNpsPPI agregadas ao tecido pirolisado .....	63
Figura 35: Voltamograma para comparação do tecido pirolisado, tecido pirolisado + AuNps e tecido pirolisado + AuNpsPPI a 20 mV s <sup>-1</sup> em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 mol L <sup>-1</sup> .....	64

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Lei de Ohm.....	43
Equação 2: Capacitância específica calculada a partir de voltametria cíclica .....	47
Equação 3: Cálculo de capacitância específica a partir de GCD.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as resistências de folha do presente trabalho e das referências utilizadas. ....	43
Tabela 2: Valores de mobilidade iônica para os íons presentes nos eletrólitos escolhidos para o estudo do tecido pirolisado prensado na malha de aço .....	46
Tabela 3: Comparação das capacitâncias encontradas em diferentes trabalhos da literatura utilizando materiais semelhantes .....	58
Tabela 4: Comparação entre as resistividades do tecido pirolisado puro, com AuNps e com AuNpsPPI.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AuNps – Nanopartículas de ouro

AuNpsPPI – Nanopartículas de ouro reduzido por pirrol

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

EDLC – Capacitor de dupla camada elétrica

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

GCD – Curvas Galvanostática de Carga e Descarga

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PPI – Polipirrol

PVA – Álcool Polivinílico

VC – Voltametria cíclica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	17
1.2 OBJETIVOS .....	17
Objetivo geral .....	17
Objetivos específicos .....	17
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
2.1 POLIPIRROL.....	18
2.2 NANOPARTÍCULAS DE OURO (AUNPS) .....	19
2.3 SUPERCAPACITORES .....	20
2.4 PIRÓLISE.....	22
PIRÓLISE DE MATERIAL TÊXTIL.....	23
2.5 ELETRÓLITO GEL.....	24
ALGINATO DE SÓDIO.....	25
PVA.....	26
2.6 DISPOSITIVOS SÓLIDOS .....	27
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 REAGENTES E INSTRUMENTOS .....	29
3.2 INSTRUMENTAÇÃO.....	29
3.3 PIRÓLISE DE TECIDO .....	29
3.4 PRODUÇÃO PASTILHA .....	30
3.5 SÍNTESE DE AUNPS E CARACTERIZAÇÕES .....	31
3.6 DISPOSITIVOS SÓLIDOS .....	32
3.7 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA - BET .....	34
<b>4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DO TECIDO PIROLISADO .....	35
CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS.....	35
CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	44
4.3 TECIDO PIROLISADO PENSADO A MALHA DE AÇO.....	45
PASTILHA COM PPI.....	49

	16
ESTUDOS DE COMPARAÇÃO .....	55
COMPARAÇÃO ENTRE PPI E NUJOL COMO AGLUTINANTES .....	55
COMPARAÇÃO ENTRE GRAFITE E TECIDO PIROLISADO .....	58
4.4 SÍNTESE DE AUNPS E CARACTERIZAÇÕES .....	61
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	65
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento econômico, crescimento populacional e aumento da quantidade de empresas chamadas *fast fashions*, a produção de têxtil no mundo dobrou nos últimos 20 anos, atingindo uma média de 100 milhões de toneladas em consumo mundial. Deste total, apenas 15% são recicladas, e estima-se que um terço seja destinado a aterros, sem um tratamento adequado [1], [2]. Este resíduo têxtil é formado majoritariamente por fibras sintéticas como nylon, poliéster e acrílico, sendo cerca de 70% da quantidade total, porém o uso de fibras naturais, como o algodão, ainda se faz presente na indústria atual, e apesar de

não ser um produto produzido a partir de petroquímicos, que são grandes poluentes ambientais, o algodão também apresenta poluição em seu processo e consumo exacerbado de água em sua plantação, que está estimado no equivalente a 2,6% do consumo global [3].

A fim de minimizar o impacto ambiental gerado por essa produção massiva de resíduo têxtil, tem aumentado o interesse para estudos que visem a aplicação desse material em dispositivos eletroquímicos. Os têxteis apresentam características desejáveis para a produção

de materiais com aplicação eletroquímica devido à sua alta porosidade e estrutura tridimensional, que proporcionam uma maior área de trabalho. No entanto, os tecidos naturais, como algodão não possuem condutividade elétrica significativa, apresentando resistência específica elevada em torno de  $10^{12}$ - $10^{15} \Omega \text{ m}^{-2}$  [4], [5]. Para o incremento de condutividade neste tipo de tecido pode-se utilizar materiais condutores como metais, materiais carbonáceos ou polímeros condutores que são adicionados de forma a revestir ou impregnar o tecido e agregar condutividade [6], [7]. Outra maneira de o tornar condutor é a partir de tratamentos térmicos, como a pirólise com atmosfera inerte ou com caráter redutor [8].

Aliado a isso, a construção de dispositivos sólidos flexíveis vem aumentando devido ao aparecimento de novas tecnologias portáteis, miniaturizadas e vestíveis. Para a produção destes dispositivos armazenadores de energia no estado sólido é preciso conseguir aliar o caráter flexível, a segurança do dispositivo com o uso de eletrólitos géis ou sólidos para que não ocorra vazamentos, a estabilidade nos processos eletroquímicos e o bom desempenho supercapacitivo. Os supercapacitores são dispositivos muito estudados devido ao seu alto desempenho energético e por apresentarem características intermediárias entre capacitores e baterias, com elevada densidade de potência ainda mantendo uma alta densidade de energia [9].

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um tecido condutor utilizando pirólise em atmosfera de  $\text{N}_2$  e benzaldeído. Em trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa [10], um tecido condutor foi fabricado utilizando atmosfera de isopropanol, porém almeja-se verificar as diferenças causadas no tecido com a alteração da atmosfera e a potencialidade de aplicação deste material ser aplicado como substrato na construção de um supercapacitor

sólido, flexível e oriundo de resíduos. Para isso, o material foi estudado e caracterizado por meio de técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e imagens de microscopia eletrônica. Para diminuir a resistência do material, foram realizadas diferentes modificações e caracterizadas para o estudo de suas aplicações.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Com o intuito de destinar resíduos têxteis a novas finalidades, esse projeto utilizou pirólise controlada para a conversão deste tipo de material em um material condutor, a partir de estrutura carbonácea. Isso foi realizado visando a aplicação em dispositivos eletroquímicos diversos, focando neste trabalho na aplicação em supercapacitores. Neste trabalho, apresenta-se também uma comparação entre o material desenvolvido e material comercial com o intuito de comprovar seu desempenho e a possibilidade de substituição.

## 1.2 OBJETIVOS

### Objetivo geral

Desenvolvimento de material carbonáceo condutor a partir de pirólise de tecido de algodão com atmosfera controlada para aplicação em supercapacitores.

### Objetivos específicos

- Pirólise do tecido de algodão em atmosfera de benzaldeído;
- Estudo das propriedades eletroquímicas do tecido pirolisado para o uso como eletrodo para aplicação em supercapacitores;
- Caracterização morfológica e estrutural do tecido pirolisado;
- Produção de um substrato de tecido pirolisado prensado em malha de aço;
- Caracterização eletroquímica deste substrato e aplicação em dispositivo sólido;
- Desenvolvimento de pastilhas utilizando o polipirrol e o tecido pirolisado;
- Caracterização eletroquímica, morfológica e estrutural da pastilha;
- Comparação entre o tecido pirolisado e grafite;
- Comparação entre Nujol e PPI como aglutinantes;
- Aplicação do eletrólito gel de alginato de sódio como eletrólito para construção de supercapacitor no estado sólido;

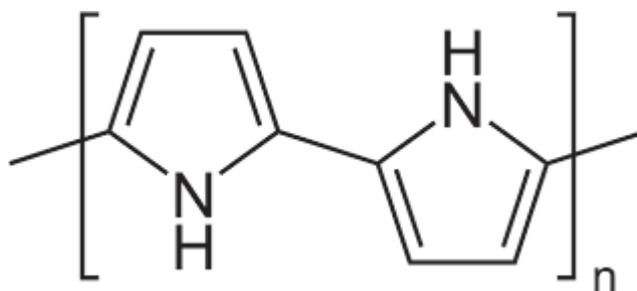
- Construção do dispositivo a partir dos materiais desenvolvidos e estudados;
- Caracterização eletroquímica, morfológica e estrutural do dispositivo desenvolvido.
- Modificação do tecido pirolisado pela agregação de nanopartículas de ouro produzidas por dois métodos;
- Caracterizações das nanopartículas e do material para a aplicação em eletrodos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 POLIPIRROL

Os polímeros condutores têm sido amplamente estudados devido às suas aplicações em diversas áreas como em sensores, dispositivos armazenadores de energia, *drug delivery* e em células solares. Estes apresentam boas propriedades eletroquímicas como elevada condutividade elétrica, eletroatividade, alta estabilidade térmica e reversibilidade nos processos redox. Sua condutividade elétrica se dá devido a presença de ligações simples e duplas de forma alternadas que levam a uma deslocalização da densidade eletrônica em toda molécula, que ao sofrer oxidação, química ou eletroquímica, agrega condutividade a este material [11]. Dentre os polímeros condutores, destaca-se o polipirrol (Figura 1), devido às suas propriedades eletroquímicas, podendo ser aplicados em sensores, biossensores devido à sua capacidade de interagir com moléculas biológicas sendo adequado para detecção de biomarcadores e monitoramento de processos biológicos, e em dispositivos supercapacitores por apresentarem altas capacitâncias e a presença de reações redox na sua superfície [12].

Figura 1: Estrutura molecular do PPI



Fonte: A autora, 2024

A síntese dos polímeros condutores pode ser feita de forma química ou eletroquímica, tendo na síntese eletroquímica uma redução no uso de reagentes, maior rapidez do processo e a possibilidade do controle da espessura do filme, com a utilização de equipamentos como potenciostatos e galvanostatos. Os filmes formados possuem a flexibilidade de polímeros convencionais, mas com elevada condutividade, adquirida por meio de processos de oxidação

da cadeia polimérica e introdução de íons para estabilizar as cargas formadas, chamados de dopantes [13]. Além disso, podem ser realizadas modificações na morfologia do polímero visando a alteração de suas propriedades, como a partir do uso de *templates*, podendo agregar uma maior área superficial, maior exposição dos sítios ativos e um menor caminho difusional. Essas alterações diminuem o estresse mecânico na matriz polimérica durante os processos de oxidação e redução, que levam a contrações e estiramentos da cadeia polimérica devido à intercalação iônica necessária para manter a eletroneutralidade do polímero.

Portanto, o polipirrol é um polímero condutor com características elétricas interessantes e de grande aplicabilidade. Sua condutividade ajustável, flexibilidade, ductilidade, capacidade de dopagem e alteração morfológica, o tornam um material atrativo para diversas aplicações, como eletrônica, energia e biossensores, em dispositivos flexíveis e vestíveis [14].

## 2.2 NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNps)

O número de estudos relacionados ao desenvolvimento de nanomateriais tem crescido significativamente, impulsionado pela alteração das propriedades intrínsecas do material como resultado da diminuição de suas dimensões, apresentando características únicas que as tornam atraentes para diferentes aplicações. Nanopartículas de metais são de grande interesse devido a sua larga aplicação em diferentes áreas de estudos como sensoamento, catálise, *drug delivery* e outras aplicações que abrangem a medicina, biologia, física e química, além de apresentarem boas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas que atraem foco para diferentes estudos. A sua forma e tamanho tem um papel importante em todas as aplicações em nanotecnologia. Diferentes abordagens são usadas para obter partículas com as propriedades de interesse, resultando no formato, tamanho ou distribuição de partícula desejado. Para a preparação e estabilização de nanopartículas metálicas são amplamente utilizados diversos métodos físicos e químicos, tais como processos eletroquímicos, redução química e redução fotoquímica [15].

A escolha do método de preparação das nanopartículas metálicas desempenha um papel fundamental, pois durante o processo de síntese, fatores como a cinética de interação dos íons metálicos com o agente redutor, o processo de adsorção do agente estabilizante nas nanopartículas metálicas, como pequenos compostos orgânicos ou polímeros, e várias técnicas experimentais exercem uma influência significativa na morfologia (estrutura e tamanho), estabilidade e propriedades físico-químicas dessas partículas [16].

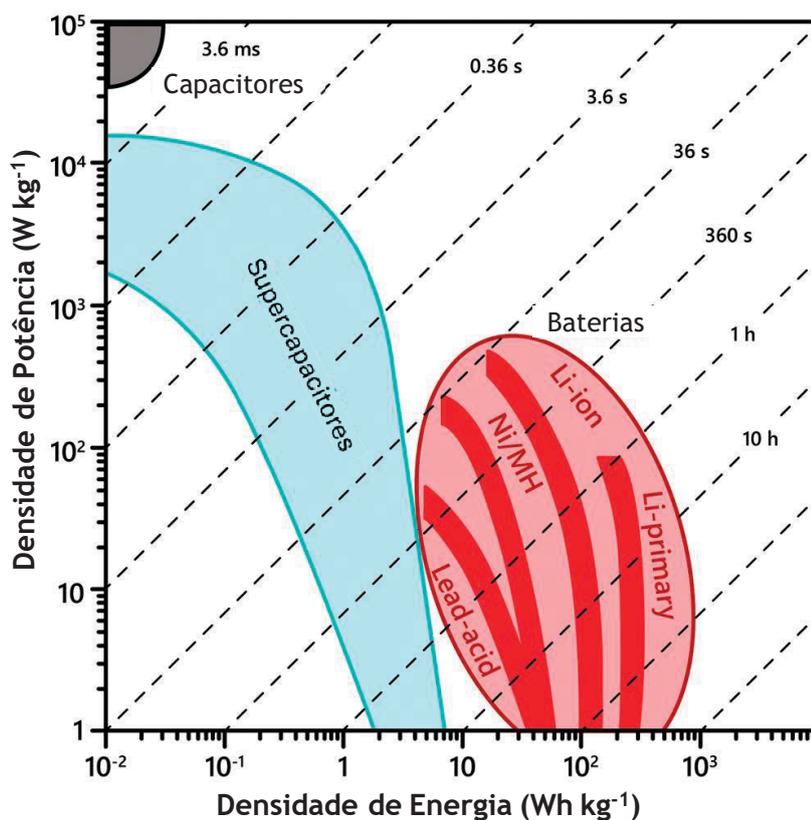
A síntese de AuNps pode ser feita por métodos químicos, com a utilização de agentes redutores, como NaBH<sub>4</sub>, citrato de sódio, hidrazina, formaldeídos, entre outros, podendo ser

adicionados agentes estabilizantes para prevenir a agregação das nanopartículas [17]. Foi relatado na literatura a utilização de polímeros como agente redutor para a formação da AuNps, podendo formar uma estrutura *shell* que proporciona estabilidade às nanopartículas evitando aglomerações sem a utilização de estabilizantes adicionais. Alguns exemplos são encontrados na literatura com o uso de poli(N-vinil-2-pirrolidona) [18], cálix[4]pirrol tetrahidrazida [19], poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)[20] e polipirrol[21], [22]. No caso do polipirrol, o polímero atua como agente redutor, formando AuNps e parcialmente sobreoxidando a sua matriz polimérica. No entanto, a utilização do monômero pirrol para reduzir o Au(III) e concomitantemente oxidar o monômero para formar o polímero condutor não foi reportada na literatura. Esta síntese resultar na formação de AuNps estabilizadas pelo polímero condutor, levando a um material com elevada condutividade e área superficial.

### 2.3 SUPERCAPACITORES

O desenvolvimento de energia limpa, eficiente e sustentável tem sido um grande desafio no mundo da ciência e tecnologia. Dentre os principais dispositivos para armazenamento de energia, encontram-se os supercapacitores eletroquímicos. Estes dispositivos possuem vantagens em relação ao rápido carregamento e a estabilidade em longos ciclos de carga/descarga. Os supercapacitores são capazes de armazenar maiores densidades de energia que capacitores convencionais e maiores densidades de potência que baterias e células a combustível. Este comportamento pode ser verificado no diagrama de Ragone (Figura 2), que relaciona a densidade de energia com a densidade de potência de diferentes dispositivos de armazenamento de energia [9].

Figura 2: Diagrama de Ragone para os diferentes tipos de dispositivo de armazenamento de energia.



Fonte: Adaptado de [23]

Os supercapacitores podem ser divididos em duas grandes classes: capacitores de dupla camada elétrica (EDLC) e pseudocapacitores. A primeira classe compartilha um mecanismo similar ao capacitor convencional, entretanto, diferentemente do capacitor convencional em que a energia é armazenada entre placas condutoras separadas por um material dielétrico, os EDLCs utilizam a carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito para o armazenamento de energia. Quando o potencial é aplicado, ocorre a migração dos íons da solução para os microporos do eletrodo, formando a dupla camada elétrica e a capacitância é determinada pelo tamanho desta dupla camada. Materiais carbonáceos geralmente constituem eletrodos para EDLCs [24], [25].

Além de possuir a capacitância gerada pelo carregamento da dupla camada elétrica, a segunda classe de supercapacitores conta com uma rápida reação redox. A corrente faradaica gerada irá aumentar de 10-100 vezes a capacitância em relação ao EDLC. Normalmente, óxidos de metais de transição e polímeros condutores, como PPI e polianilina, são empregados em pseudocapacitores [9], [24], [26]. Desta forma, este trabalho visa o desenvolvimento de um substrato para ser utilizado como eletrodo de alta-performance para aplicação em supercapacitores baseados em tecido pirolisado.

## 2.4 PIRÓLISE

A biomassa é uma fonte de energia renovável e sustentável, pois é produzida a partir de materiais orgânicos, como resíduos agrícolas, florestais, resíduos de alimentos e outros materiais de origem vegetal e animal. A biomassa vegetal é composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, e em menores quantidades, por alguns compostos inorgânicos, como metais. A pirólise é um processo no qual, geralmente, a biomassa é aquecida a altas temperaturas (geralmente na ausência de oxigênio) para que ocorra sua decomposição térmica. Esse processo promove a quebra das ligações químicas presentes na matéria orgânica, resultando em três produtos principais: biocarvão, bio-óleo e gás de síntese [27], [28].

Os produtos gerados na pirólise podem ter aplicações na indústria química, tratamento de águas, remediação de solos, geração de energia renovável e no armazenamento de energia, sendo de grande interesse em pesquisas e desenvolvimento tecnológico, pois oferece uma maneira de aproveitar resíduos orgânicos e transformá-los em produtos valiosos, contribuindo para a redução do impacto ambiental e a transição para fontes de energia mais sustentáveis. A composição destes produtos e suas propriedades baseiam-se na composição química dos componentes iniciais utilizados e nos parâmetros operacionais do processo [28], [29].

A pirólise é realizada em uma atmosfera com ausência total ou parcial de oxigênio e agentes oxidantes, podendo ser adicionados agentes redutores ou catalisadores para promover alterações na composição final dos produtos. Alguns parâmetros de reação como a origem da biomassa, condições da pirólise como a pressão, temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento podem ser alterados visando alterações em sua estrutura final ou o favorecimento da geração de algum produto de interesse. A temperatura de pirólise deve ser superior a 400°C para promover a decomposição de todas as estruturas presentes na biomassa e os tempos variam de acordo com os produtos a serem obtidos, podendo ser uma pirólise rápida, com segundos de duração, em que se obtêm bio-óleo, ou pirólise lenta que pode levar horas, e em que o produto principal é o biochar [30].

O bio-óleo, porção líquida gerada na pirólise rápida, pode ser utilizado como combustível ou para obtenção de produtos químicos e apresenta vantagem em relação aos derivados de petróleo por ser renovável. Já o biocarvão, composto sólido produzido em maior quantidade pela pirólise lenta, consiste principalmente em carbono e elementos carbonáceos, entre outros elementos em menores quantidades. Devido ao elevado teor de carbono, apresenta alto conteúdo energético e pode ser usado como fonte de calor em processos industriais. Também pode ser ativado fisicamente ou quimicamente, e apresentar grupos funcionais que podem ser carregados negativa ou positivamente [31]. Outra característica de



temperaturas elevadas, conforme descrito na figura 3. Além disso, a impregnação do tecido com solução de compostos modificadores antes da pirólise e a utilização de uma atmosfera rica em agentes redutores durante a pirólise foram abordados na literatura e apresentaram bons resultados na melhora da condutividade do material [36].

Apesar de ser relatado em alguns trabalhos a pirólise de tecidos de algodão para a fabricação de tecidos condutores, foram empregadas altas temperaturas (acima de 900 °C), etapas de pré-tratamento e o uso de catalisadores, fazendo com que o processo seja custoso e demorado [36], [37]. Anteriormente em nosso grupo de pesquisa foi estudada a pirólise de tecido de algodão em atmosfera de isopropanol, promovendo a redução dos grupos oxigenados presentes no biochar e, conseqüentemente, aumentando a aromaticidade da cadeia carbônica em temperatura de 800 °C, sem a necessidade de etapas de pré-tratamento [10]. Entretanto, faz-se necessária a extensão deste estudo com a utilização de outros agentes redutores, podendo influenciar na condutividade e área superficial do material produzido. Com esse reaproveitamento do tecido na pirólise para a aplicação no desenvolvimento de dispositivos supercapacitores, a sua vida útil se prolonga, diminuindo o impacto ambiental deste produto no planeta, e também a quantidade de resíduo descartados.

## 2.5 ELETRÓLITO GEL

O eletrólito é fundamental na construção do supercapacitor, auxiliando na formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, na reversibilidade dos processos redox, sendo fonte de íons positivos e negativos, fornecendo condutividade iônica ao sistema, e contribuindo para a performance do dispositivo [25]. É composto por um sal eletrolítico e o solvente, e as suas características como tamanho do íon, a janela de potencial do solvente, a interação entre o eletrodo e o eletrólito, entre outras, influenciam diretamente na capacitância do dispositivo, bem como nas densidades de energia e potência [38].

Há vários tipos de eletrólitos desenvolvidos e estudados em literatura, sendo o eletrólito líquido o mais reportado. Eletrólitos líquidos podem ser eletrólitos aquosos, eletrólitos orgânicos ou líquidos iônicos. Os eletrólitos líquidos orgânicos apresentam maior condutividade iônica e facilidade nos processos de transferência de carga em relação aos outros eletrólitos, sendo largamente aplicados em baterias. Além dos eletrólitos líquidos, os eletrólitos podem ser formados por polímeros os quais são classificados em sólidos ou *quasi*-sólidos (géis). O eletrólito gel é formado por uma rede polimérica, como exemplo o álcool polivinílico (PVA) de origem sintética ou alginato de sódio de origem vegetal, e um eletrólito que pode ser orgânico, inorgânico ou aquoso.

Apesar do eletrólito aquoso apresentar alta condutividade iônica, há uma limitação na janela de potencial de trabalho devido as reações de oxidação e redução da água. Outro

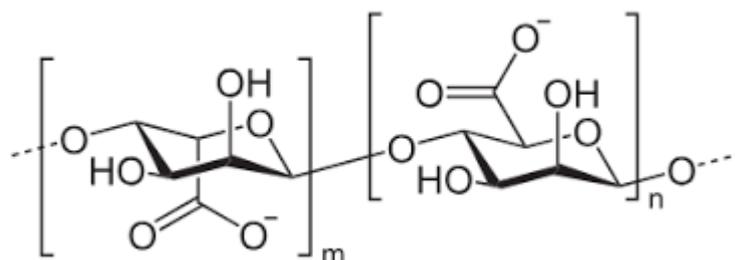
problema que o eletrólito aquoso pode apresentar são os vazamentos dentro do dispositivo, causando sérios danos a segurança do sistema. Devido aos problemas apresentados, se destaca o uso de eletrólito gel, sendo um material *quasi* sólido, evitando vazamentos. Porém, o gel apresenta diminuição da mobilidade iônica em relação ao eletrólito líquido, o que pode diminuir a capacitância e o desempenho do supercapacitor. Estes fatores podem ser minimizados pelo aumento de condutores de carga no meio e adição de materiais ativos na composição, para aumentar a condutividade iônica, e, portanto, a capacitância [39], [40].

## ALGINATO DE SÓDIO

É um biopolímero presente em algas marrons (pheophyta) dos gêneros "Macrocystis. É um polissacarídeo composto por dois sacarídeos principais o  $\beta$ - D-ácido manurônico (M) ligado à  $\alpha$ -L-ácido-gulurônico (G) através de ligações glicosídicas, estrutura representada na figura 4. São usualmente empregados como agentes aglutinantes, agente modificador de viscosidade, como estabilizador em sistema disperso na produção de suspensão e emulsão e também como agente espessante nas indústrias farmacêuticas [41].

Uma das características mais interessantes do alginato de sódio é sua capacidade de formar géis. O processo de gelificação envolve o uso de cátions, que interagem com a estrutura G de alginato, formando as ligações de hidrogênio que promovem a reticulação, o que torna a viscosidade da mistura próxima de um gel. Além disso, apresenta biocompatibilidade, alta solubilidade e flexibilidade características de interesse em um material para a utilização em eletrólitos géis para dispositivos sólidos[42]. Neste trabalho será utilizada a reticulação iônica a partir da inserção dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{H}^+$ . Para o aumento da condutividade iônica foi adicionado o sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Esta metodologia foi desenvolvida pelo grupo nos trabalhos [43], [44].

Figura 4: Estrutura molecular do alginato de sódio

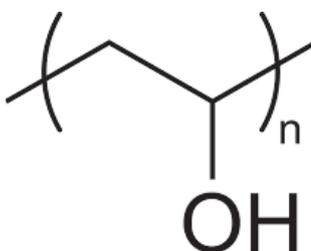


Fonte: A autora (2024)

## PVA

O PVA é um material versátil e amplamente utilizado em diversas aplicações devido às suas propriedades únicas e flexíveis. É conhecido por sua alta flexibilidade e resistência mecânica, o que o torna um componente valioso em películas plásticas, revestimentos e filmes. Além disso, possui estabilidade química, boa condutividade elétrica, resistência a altas temperaturas, permite a formação de filmes finos, além de uma ampla janela de potencial e não apresentar toxicidade. Esse polímero é preparado hidrolisando o acetato de vinila sob condições alcalinas, e o processo de hidrólise completa ou parcial separa grupos acetato de acetato de polivinila [45], [46]. O polímero linear em questão apresenta grupos hidroxila capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com outros grupos hidroxila em distintas cadeias, resultando na disposição dessas cadeias em uma trama cristalina. Nas soluções de PVA, além das ligações intracadeia e as intermédias de hidrogênio em cadeia, observa-se a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e as cadeias poliméricas (Figura 5). Adicionalmente, os grupos -OH do PVA têm a capacidade de absorver uma considerável quantidade de água, contribuindo assim para o aumento da condutividade iônica do eletrólito [47], [48].

Figura 5: Estrutura molecular do PVA



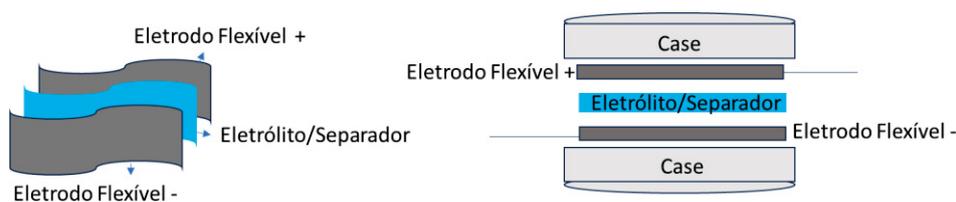
Fonte: A autora (2024)

## 2.6 DISPOSITIVOS SÓLIDOS

A produção de dispositivos eletrônicos flexíveis e portáteis está aumentando nos últimos anos devido a demanda tecnológica do mundo moderno. Com isso, há a necessidade do desenvolvimento de produtos que apresentem essas características e com caráter sustentável, considerando os desafios enfrentados pelo planeta e pelo meio ambiente nos últimos tempos. A comunidade científica vem procurando alternativas sustentáveis no desenvolvimento desses produtos, como o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia, devido ao aumento do uso de microeletrônicos que necessitam de alimentadores portáteis [49].

O desafio na produção de dispositivos armazenadores de energia no estado sólido é conseguir unir o caráter flexível, garantir segurança ao dispositivo com o uso de eletrólitos géis ou sólidos para que não ocorra o derramamento do material, estabilidade nos processos e bom desempenho supercapacitivo. O supercapacitor em estado sólido (ou *quasi* sólido) apresenta dois eletrodos de mesma dimensão, podendo ser simétrico, com os dois eletrodos contendo o mesmo material eletroativo e com a mesma massa, ou assimétrico, com materiais diferentes ou massas diferentes em cada eletrodo. Entre os eletrodos, é inserido um eletrólito gel que além de condutor iônico, atua como separador dos eletrodos para que não haja contato entre ambos (Figura 6) [50]. Para isso o eletrodo e eletrólito devem ser compatíveis. O eletrodo pode ser produzido a partir de materiais de baixo custo e sustentáveis.

Figura 6: Configurações dispositivo sólido.



Fonte: A autora. (2024)

Dispositivos eletroquímicos sólidos têm aplicações promissoras em setores como eletrônicos, veículos elétricos, armazenamento de energia renovável e dispositivos portáteis. Novos estudos visam melhorar a eficiência, a vida útil e a escalabilidade desses dispositivos. Além disso, a busca por materiais de eletrólitos sólidos mais eficazes e a otimização das interfaces entre os componentes são áreas de interesse. À medida que avançamos, os dispositivos eletroquímicos sólidos podem desempenhar um papel importante na transição para sistemas de energia mais limpos e sustentáveis. Neste trabalho, o objetivo final é a

produção de um supercapacitor em estado quase-sólido utilizando tecido pirolisado, com modificações que agreguem características de interesse ao material, na construção do eletrodo e eletrólito gel utilizando polímeros como PVA e alginato de sódio.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E INSTRUMENTOS

Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q (resistividade 18,2eMΩ cm). O monômero pirrol (Sigma, 98%) foi purificado por destilação simples. Alaranjado de metila (Sigma), alginato de sódio (Sigma Aldrich), sulfato de sódio Synth), cloreto de cálcio (Sigma Aldrich), benzaldeído (Sigma Aldrich, 99%), grafite em pó puro (Êxodo Científica) e Nujol (Petrolato Líquido - Plow Inc).

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em potenciostatos IviumStat, AutoLab e DropView e em uma fonte de alimentação digital Ininipa MPS-303D. A pirólise foi realizada em forno Mufla Digital EDG7000.

A morfologia do material foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um TESCAN VEJA3 LMU. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas em um microscópio JEOL JEM 1200EX-II, diretamente no eletrodo. Ambas as técnicas disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR).

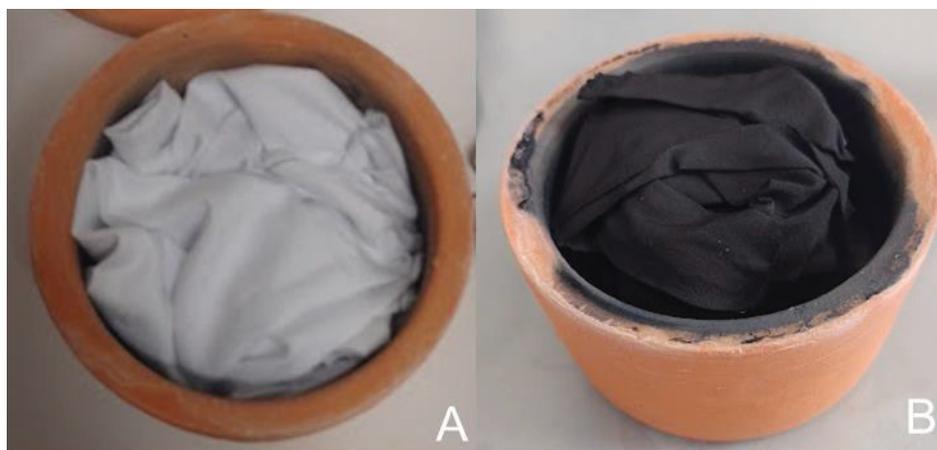
A caracterização estrutural foi feita através de Espectroscopia Raman Confocal Witec Alpha 300R (CME – UFPR) e Espectrofotometria na região do Infravermelho Bruker Vertex 70 no modo transmitância (DQ-UFPR). Também foi utilizada a técnica de isoterma de adsorção de dessorção de nitrogênio com o tratamento dos dados pelo método de BET, para análise da área superficial do material, no equipamento NOVA2000e da marca QuantaChrome. As medidas de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em um equipamento Shimadzu (modelo XRD - 6000) com radiação CuKD ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) em modo  $\theta/2\theta$  disponível no departamento de Química da UFPR.

#### 3.3 PIRÓLISE DE TECIDO

Os eletrodos foram produzidos a partir da pirólise do tecido de algodão, reportada na literatura [37]. Para isto, o tecido 100% algodão (tricoline em cor branca) foi colocado em um recipiente de cerâmica fechado a quantidade suficiente para completar todo o espaço do recipiente, a fim de diminuir o espaço livre para manter oxigênio presente no processo. O recipiente é inserido na Mufla digital EDG7000 com fluxo de N<sub>2</sub> que é borbulhado em

benzaldeído, que por arraste, carrega o vapor de benzaldeído para promover a alteração da atmosfera de pirólise. Essa alteração ocorre diretamente dentro do recipiente de cerâmica que possui uma abertura em sua tampa, que permite a inserção de um tubo de quartzo ligado a mangueira de gás. O processo foi realizado com uma rampa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $800^{\circ}\text{C}$ , e nesta temperatura foi deixado por 1 hora. Logo após, o resfriamento foi feito sem controle da temperatura, porém com a alteração da atmosfera até chegar a  $300^{\circ}\text{C}$ . Somente após o material chegar em temperatura ambiente é que foi retirado da mufla e aberto. Na Figura 7, é possível ver o tecido de algodão antes e após a pirólise. É visível a alteração do material pela mudança na sua coloração.

Figura 7: (A) Tecido de algodão (B) Tecido de algodão após a pirólise

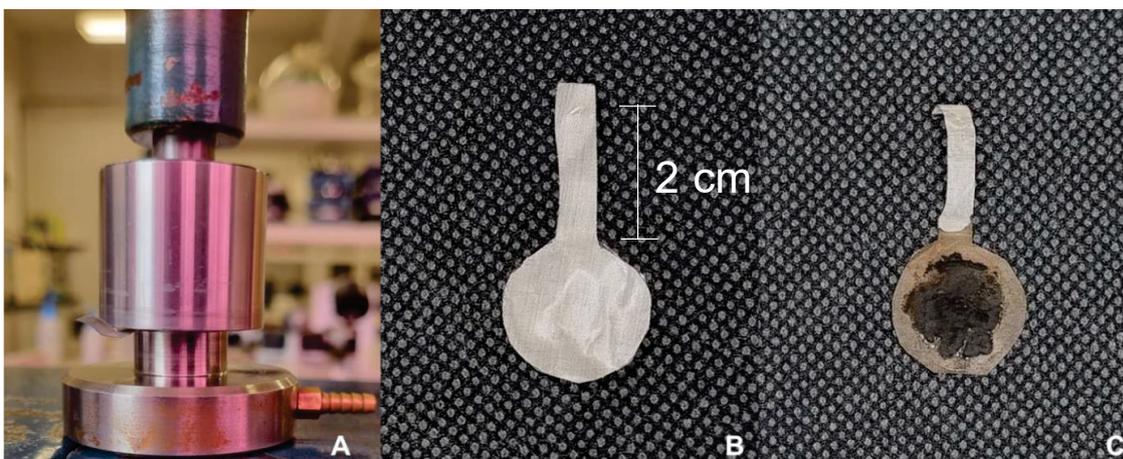


Fonte: A autora (2024)

### 3.4 PRODUÇÃO PASTILHA

Para a produção da pastilha, foram pesados 20 mg de tecido pirolisado e macerados em um pistilo até uma granulometria semelhante a pó. Sobre o tecido foram adicionados diferentes volumes de pirrol para estudo das melhores proporções, seguido da homogeneização, formando uma pasta. Após isso, a massa foi colocada em um pastilhador (Figura 8 (A)) em uma malha de aço 316, mesh 400 recortada em formato circular de área de  $1,33\text{ cm}^2$  e um contato elétrico de 2 cm, e foi realizada uma pressão de 6 ton com uma prensa por 20 min. Com a pastilha formada (Figura 8 (B)), o eletrodo foi levado para a polimerização em uma célula de 2 eletrodos com eletrólito suporte de  $\text{KNO}_3$   $8\text{ mmol L}^{-1}$  em pH 2 ajustado com  $\text{HNO}_3$  e  $0,0056\text{ mol L}^{-1}$  de monômero pirrol e uma malha de aço de  $8\text{ cm}^2$  submetido a aplicação de 2,0 V de potencial por 10 min, em uma fonte de alimentação. A pastilha com o grafite foi produzida com a mesma massa que o utilizado de tecido pirolisado, e a pastilha com nujol, o volume utilizado foi o mesmo que o utilizado de pirrol, em mesmas condições.

Figura 8: Ilustração do (A) Pastilhador durante o uso, (B) malha de aço cortada no formato utilizado e (C) pastilha após a polimerização



Fonte: A autora. (2024)

Após a síntese dos eletrodos, foi realizada a caracterização eletroquímica em eletrólito  $\text{HNO}_3$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em uma célula de três eletrodos, tendo o contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência o  $\text{Ag/AgCl/Cl}_{\text{sat}}$  e o eletrodo de trabalho a pastilha desenvolvida nesta etapa do trabalho (Figura 8 (C)). Foi realizada voltametria cíclica (VC) no intervalo de potencial de  $-0,40$  a  $0,60 \text{ V}$ . Foram feitos 20 ciclos para estabilização do sistema em velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . São apresentados o 4º ciclo em cada velocidade de varredura. Foram realizadas também VCs em diferentes velocidades de varredura entre  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Posteriormente foram feitas curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD) no intervalo de potencial de  $-0,40 \text{ V}$  a  $0,60 \text{ V}$ , com densidade de corrente de  $2 \text{ A g}^{-1}$  para avaliação do seu desempenho como supercapacitor. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial de circuito aberto com variação na frequência de  $10 \text{ KHz}$  a  $10 \text{ mHz}$  e potencial a.c.  $10 \text{ mV}$ .

### 3.5 SÍNTESE DE AuNps E CARACTERIZAÇÕES

O método de síntese das nanopartículas de ouro utilizado foi o de Turkevich et. al. modificado[51]. Foram preparados 5 mL de uma solução de  $\text{HAuCl}_4$  na concentração de  $1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Em um béquer de 10 mL foi despejada essa solução. Foi realizada agitação da solução com o auxílio de uma barra magnética. Com agitação incessante, foi adicionado a cada 3 min 200  $\mu\text{L}$  de uma solução de concentração  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaBH}_4$ , adicionando 2,4 mL no total. Essa adição foi feita de forma lenta e sobre agitação intensa para que o tamanho das AuNps ficasse próximo de 10 nm. Com a adição do agente redutor, a solução apresentou mudança na coloração, passando de incolor para magenta (Figura 9 (A)) [52]. No caso da

síntese com pirrol, o procedimento se manteve o mesmo, iniciando com 5 mL de uma solução de  $1,75 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de HAuCl<sub>4</sub> em agitação vigorosa e em béquer de pequeno tamanho. Foi adicionado 70 µL de pirrol previamente destilado, em adições de 10 µL a cada 3 min. Neste caso, a síntese alterou da cor incolor para um cinza claro devido a presença do PPI formado pela oxidação do pirrol (Figura 9 (B)), formando as nanopartículas de ouro recobertas com PPI, chamadas de AuNpsPPI.

O tecido pirolisado com uma fita adesiva em uma das suas faces, foi inserido nas dispersões de AuNps e AuNpsPPI por 10 min. Após isso, os materiais foram levados para secagem completa em estufa a 70 °C.

As caracterizações eletroquímicas foram feitas no eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com o eletrodo de referência de Ag/AgCl/Cl<sub>sat</sub>, um fio de platina como contra-eletrodo e o tecido pirolisado com as nanopartículas imobilizadas na superfície como eletrodo de trabalho. A caracterização por VC foi realizada na janela de potencial de -0,1 a 0,8 V em diferentes velocidades de varredura (10 - 100 mV s<sup>-1</sup>). Foram feitos 15 ciclos para estabilização do sistema a 20 mV s<sup>-1</sup>. Após isso, foram realizados 4 ciclos em cada velocidade de varredura, sendo representados os terceiros ciclos de cada.

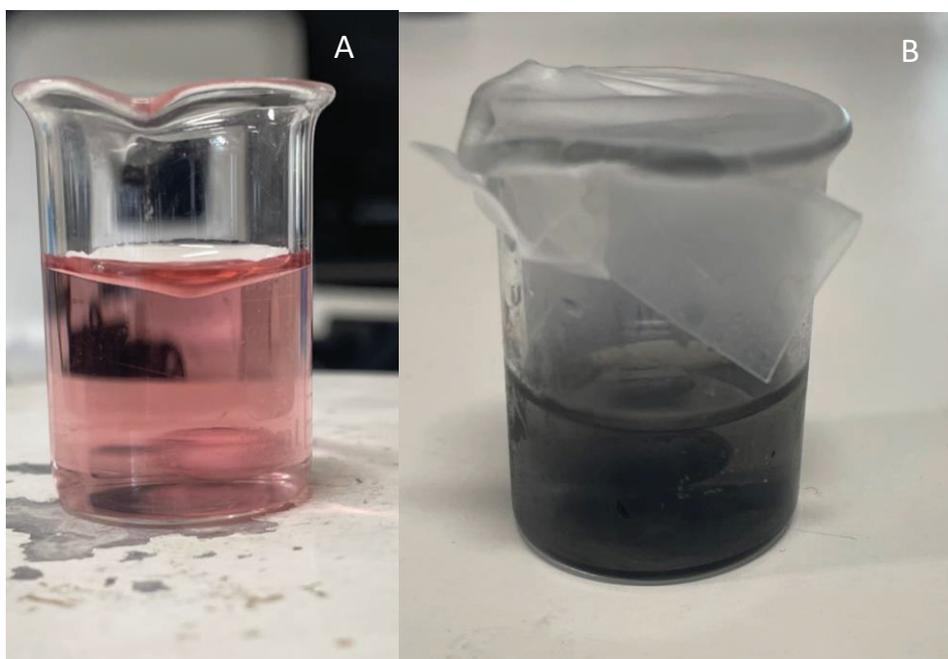


Figura 9: Foto do produto da síntese de (A) AuNps e (B) AuNpsPPI.

Fonte: A autora. (2024)

### 3.6 DISPOSITIVOS SÓLIDOS

#### PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Nesta etapa, o tecido pirolisado foi prensado diretamente em uma malha de aço 316, mesh 400 recortada em formato circular com 1,33 cm<sup>2</sup> de área e um contato elétrico de 2 cm, com pressão de 9 ton por 10 min. A diferença da massa da malha de aço sem e com tecido foi calculada para que a normalização dos dados fosse feita pela massa de material ativo.

## CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Este material, foi submetido a caracterizações eletroquímicas como VC em diferentes velocidades de varredura de 10 a 100 mV s<sup>-1</sup>, na janela de potencial de -0,1 a 0,8 V em uma célula de 3 eletrodos com o eletrodo de referência Ag/Ag/Cl<sub>sat</sub><sup>-</sup>, o contra-eletrodo um fio de platina e o eletrodo de trabalho o tecido prensado na malha de aço. Variou-se o eletrólito de estudo utilizando soluções de 1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e KOH para o estudo do meio que apresente os melhores resultados em relação a correntes capacitivas.

Além disso, este eletrodo desenvolvido foi caracterizado utilizando eletrólitos géis para o desenvolvimento de um dispositivo sólido simétrico. Foram utilizados os géis de PVA e de alginato de sódio, com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> como eletrólito.

## SÍNTESE DOS GÉIS

Para o gel de PVA, foi pesado 1 g de PVA e sobre essa massa foram adicionados 9 mL de água ultrapura. Foi colocado em agitação magnética em temperatura de 70 °C por 1 h para promover completa dissolução do polímero. Essa solução foi colocada em uma placa de petri e levada ao freezer *overnight*. Posteriormente, foi adicionado 10 mL do eletrólito de interesse para intumescer o gel formado. Foram utilizados os eletrólitos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> a 1 mol L<sup>-1</sup> de concentração.

Já para o gel de alginato de sódio utilizou-se a metodologia desenvolvida anteriormente no grupo [43], [44]. Foram preparados 20 mL de uma solução de alginato de sódio 2% (m/V) utilizando água ultrapura. Essa solução foi agitada com agitador magnético até completa homogeneização. Dessa solução, são retirados 6 mL e transferido para um béquer de 10mL com uma barra magnética de tamanho suficiente para uma agitação vigorosa. Sobre ela, foram adicionados 375 µL de uma solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>, sob agitação até homogeneizar. Preparou-se, também, uma solução de CaCl<sub>2</sub> 2% utilizando água ultrapura. Essa solução foi adicionada em 3 alíquotas de 100 µL, totalizando 300 µL sob constante agitação. A concentração final dos eletrólitos neste gel é de 0,056 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA - BET

Foi colocado uma massa de aproximadamente 0,100 g do tecido pirolisado dentro do tubo de análise e a amostra passou por secagem vácuo por 5h a 90 °C. Após isso, foi determinada a massa exata do tecido para que a relação área superficial/massa fosse calculada com maior exatidão. Em seguida, a análise foi realizada com a obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura de N<sub>2</sub> líquido.

## 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

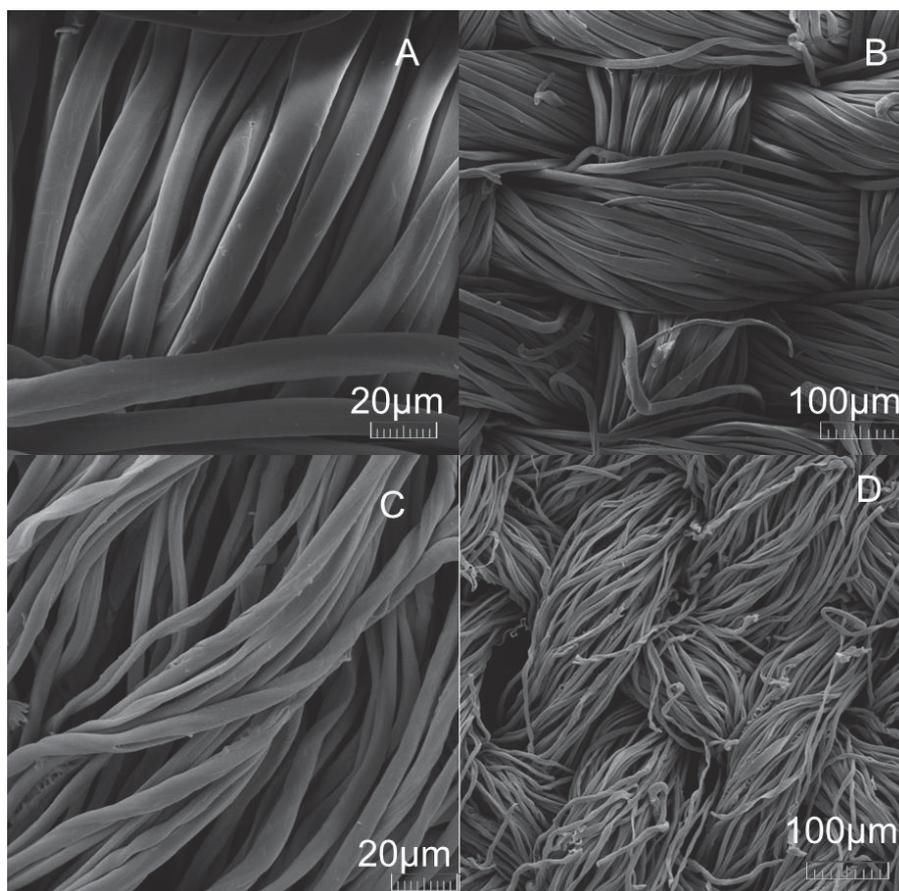
### 4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DO TECIDO PIROLISADO

#### CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

A MEV é uma técnica avançada de microscopia que permite a caracterização morfológica de uma microestrutura. É baseada na incidência de um feixe de elétrons que acarreta na emissão de elétrons secundários e também no retroespalhamento de elétrons. Esses elétrons são detectados e usados para criar uma imagem da superfície da amostra. A intensidade desses sinais varia de acordo com a topografia, a composição e outras propriedades da amostra. Essas informações são então usadas para criar uma imagem em escala microscópica [53], [54].

O tecido pós pirólise foi submetido a análise morfológica através de MEV. As condições utilizadas foram um aumento de 500 V e 2 kV para cada amostra. Na Figura 10 (C e D), observa-se que o processo de pirólise não promoveu a destruição da estrutura do tecido de algodão (Figura 10 (A e B)), permanecendo suas fibras e tramas intactas. Nota-se que ocorreu apenas uma diminuição na espessura das fibras e a reorganização das mesmas, o que pode estar relacionado com a quebra de ligações e remoção de grupos funcionais da estrutura do material, promovendo um rearranjo nas interações entre as fibras. Também verifica-se que a pirólise ocasionou a ruptura de algumas fibras do tecido.

Figura 10: Imagens de MEV do (A, B) tecido de algodão e (C, D) tecido de algodão após pirólise (Tecido pirolisado)



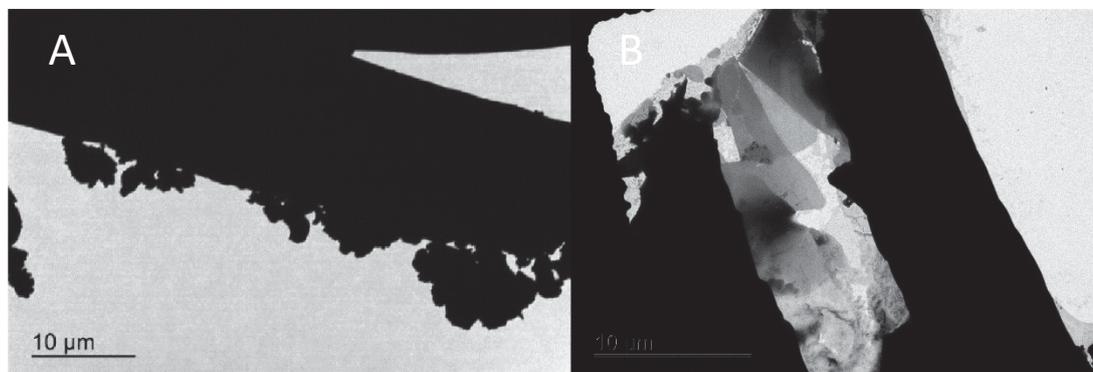
Fonte: A autora. (2024)

A técnica de MET fornece informações estruturais diretas sobre materiais nanoestruturados ajudando a entender a estrutura interna desses materiais. Consiste na incidência de um feixe de elétrons que é transmitido através da amostra. Ao adentrar a amostra, o feixe sofre interações com as estruturas, sofrendo espalhamento. Parte dos elétrons passará diretamente pela amostra, enquanto outros serão espalhados em várias direções. É a partir desses elétrons que passam pela estrutura e os que são espalhados que as imagens são formadas. Apresenta uma resolução muito mais alta que o MEV, podendo chegar a décimos na escala nanométrica, sendo muito utilizado para a caracterização de materiais cristalinos e nanoestruturas produzindo imagens com alto grau de detalhamento [55].

Nas imagens de MET do tecido original, (Figura 11 (A)), verifica-se a presença de fibras densas de algodão, enquanto na imagem do tecido pirolisado (Figura 11 (B)), é possível observar a presença de materiais lamelares, semelhante a estrutura de folhas do grafite. Isso corrobora para a hipótese de que a pirólise promoveu ao tecido a formação de estruturas carbonáceas semelhantes ao grafite, estrutura não encontrada no material sem o tratamento.

Para confirmar a formação de estrutura grafítica se fez necessário a caracterização estrutural a partir de diferentes técnicas.

Figura 11: Imagens de MET (A) do tecido de algodão e (B) do tecido de algodão pós-pirólise (tecido pirolisado).



Fonte: A autora. (2024)

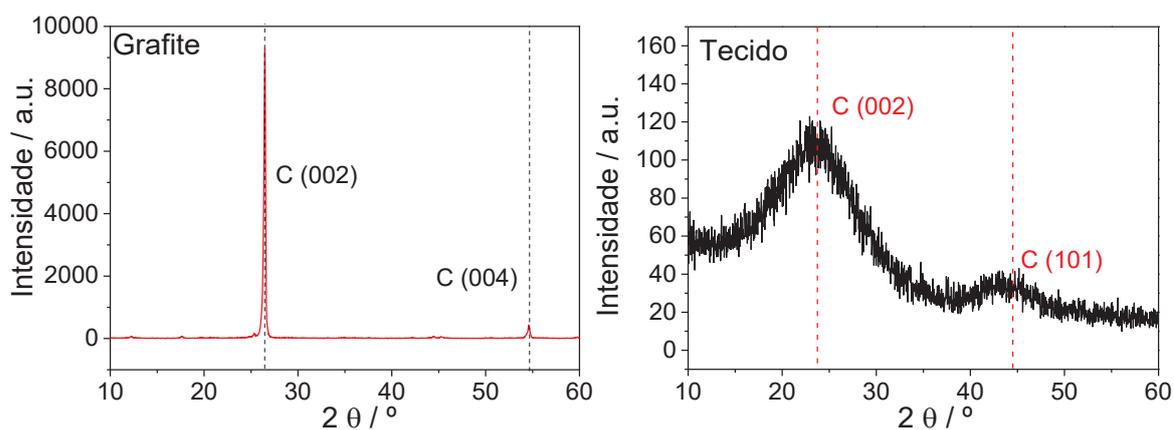
## CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

A DRX é um método não destrutivo que relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina. Os raios X são gerados ao aquecer um filamento e produzir elétrons que bombardeiam a amostra. Os raios que são difratados são então detectados, processados e contados, e uma vez que a análise é realizada em uma faixa de ângulos  $2\theta$ , todas as possíveis direções de difração da rede devem ser alcançadas. A conversão dos picos de difração permite a identificação do composto. Esta técnica é empregada para estudar a composição de fases da amostra e características estruturais de materiais de carbono cristalino. A estrutura cristalina é normalmente definida pelos planos  $d$  [56].

Para a amostra de grafite comercial, Figura 12, é possível identificar dois picos, um com maior intensidade em  $26,5^\circ$ , que se refere à estrutura bem-organizada que representa reflexões na direção perpendicular dos planos hexagonais (002) do grafite, e outro de menor intensidade em  $54,6^\circ$  que representa a difração no plano (004) [57], [58]. No difratograma do tecido pirolisado, é possível observar a presença de dois picos com intensidades semelhantes: um em aproximadamente  $23,7^\circ$  e outro em aproximadamente  $43^\circ$ . Esses picos estão presentes tanto em grafites, quanto em grafeno. O pico em  $24^\circ$  é referente a cristalinidade do composto, neste caso um cristal amorfo devido a intensidade e largura do pico, e está relacionado a estrutura (002), deslocado em relação ao valor obtido para o grafite puro e com menor intensidade, fato que pode ocorrer devido a produção de um material grafítico não uniforme [59]. Já o pico em  $43^\circ$  é referente a ordenação da estrutura cristalina em um material de carbono, correspondente ao plano (101). Portanto, a análise de DRX

evidência que houve a formação de estrutura carbonácea do tipo grafite/grafeno. Ao promover a formação dessa estrutura após a pirólise, espera-se que haja um incremento na condutividade elétrica do material.

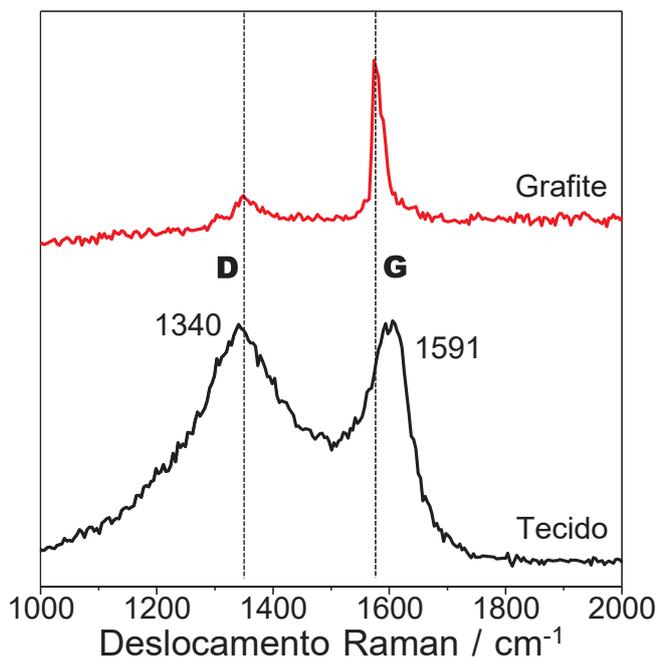
Figura 12: Difratoograma de Raios X para comparação do grafite comercial e do tecido pirolisado.



Fonte: A autora. (2024)

Para caracterizar o material e confirmar a formação de estrutura gráfitica, foi utilizada a espectroscopia Raman que é uma técnica molecular que consiste na interação da luz com a matéria e essa interação resulta na vibração intra e intermolecular para determinação da constituição e composição do composto. É muito utilizada para a caracterização de carbonáceos com a identificação dos tipos de ligações e indicando o grau de desordem da rede cristalina e exibem bandas características no visível e no infravermelho [60]. A Figura 13 apresenta o espectro Raman para o tecido de algodão e para o tecido pirolisado em atmosfera de  $N_2$  e benzaldeído.

Figura 13: Espectro RAMAN do tecido pirolisado em comparação ao grafite comercial.



Fonte: A autora. (2024)

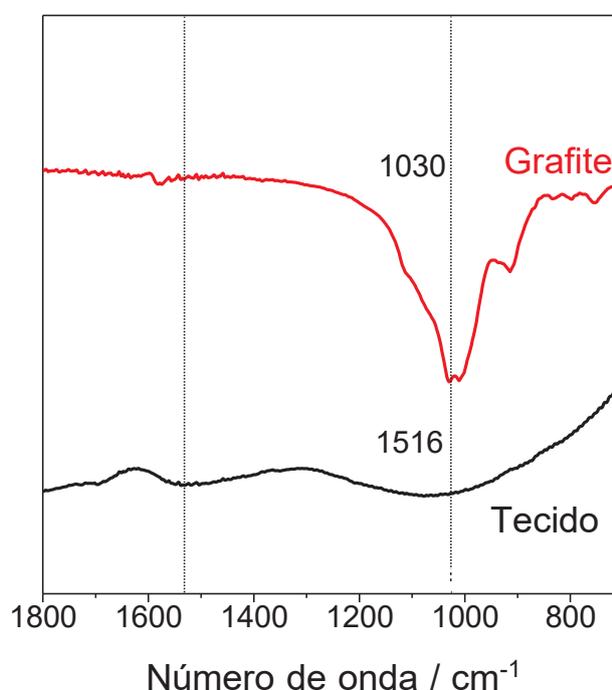
Ambas as amostras apresentam as mesmas bandas, diferindo apenas nas intensidades de cada uma. A banda D em  $1340\text{ cm}^{-1}$  é referente ao carbono defeituoso ou desordenado e a banda G em  $1591\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao carbono grafítico. O valor da intensidade relativa entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), que indica a densidade de defeitos da estrutura grafítica foi de 0,27 para o grafite comercial e de 1,01 no tecido pirolisado. Isso representa que a estrutura da amostra apresenta um grau de ordenamento significativo,[37] semelhante a outros tecidos pirolisado e grafites turbostráticos, [61], [62], [63] concordando com a análise de DRX que demonstrou a formação de estruturas do tipo grafite/grafeno. Tais estruturas podem apresentar alto valor de condutividade, produzindo, portanto, um substrato com possibilidade de aplicação em dispositivos eletroquímicos, devido a condutividade atribuída pela formação de carbonos  $sp^2$ , com elétrons deslocalizados ao longo do material [37], [58].

Em sequência, espectros de FTIR foram coletados, sendo uma técnica que identifica e analisa materiais com base em sua interação com radiação infravermelha, baseada na absorção dessa energia por moléculas. Quando uma amostra é exposta à radiação infravermelha, suas moléculas absorvem a energia em frequências específicas, resultando em mudanças nos níveis de energia das vibrações moleculares. Cada tipo de ligação química e grupo funcional possui frequências de vibração características, o que significa que diferentes materiais exibirão padrões de absorção únicos [64].

Para o material de estudo, foram coletados espectros de FTIR com a amostra macerada em granulometria de pó, sendo analisada em forma de pastilha com KBr. Para

comparação foi analisada da mesma forma uma amostra de grafite puro comercial. O espectro dessa análise pode ser visto na Figura 14. É possível observar que os espectros apresentam poucas bandas, porém algumas bandas ainda podem ser observadas, como a banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento C-OH e a banda em  $1516\text{ cm}^{-1}$ , que se refere a ligação C-O-O-H [65], demonstrando que ambos materiais apresentam grupos funcionais oxigenados, mas com menor intensidade no tecido pirolisado. A presença destes grupos funcionais é indesejada pois pode diminuir a condutividade do material produzido neste estudo visto que ocorre a quebra de duplas ligações que é a responsável pela condutividade elétrica na estrutura gráfica [66].

Figura 14: Espectros de FTIR do tecido pirolisado em comparação ao grafite comercial.

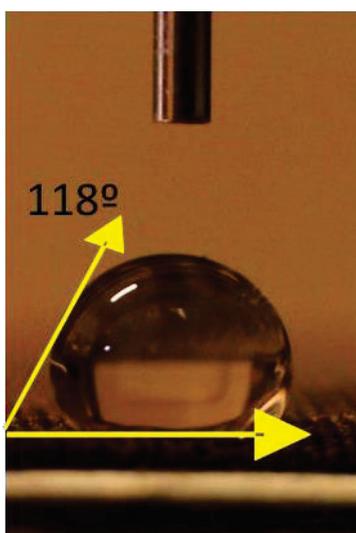


Fonte: A autora. (2024)

As análises de ângulo de contato consistem na deposição de uma gota em uma superfície e, a partir disso, relacionar o modo que a gota se espalha com as características da superfície estudada. A tensão superficial da gota e a atração do líquido com a superfície fazem com que a gota apresente diferentes ângulos de espalhamento na superfície do material. O ângulo é calculado pela tangente do líquido e a superfície [67]. Para o material proposto, foi dispensada uma gota de água através de uma seringa com agulha de 0,8 mm em um pedaço do tecido com o lado oposto colado a uma fita adesiva para manter a superfície plana, facilitando a análise. O procedimento foi realizado em diversos pontos do tecido e em diferentes amostras, que então foi calculado uma média entre os valores de ângulo

encontrados. Para a medida dos ângulos de contato foi utilizado o software ImageJ, que permite a captura de imagens e a medição dos ângulos. A Figura 15 apresenta um exemplo da análise de ângulo de contato, mostrando que não há espalhamento da gota na superfície do tecido. Através da medida de ângulo de contato podemos evidenciar a formação de estrutura carbonácea hidrofóbica produzida pelo processo de pirólise no tecido.

Figura 15: Medida de ângulo de contato entre água e o tecido pirolisado.



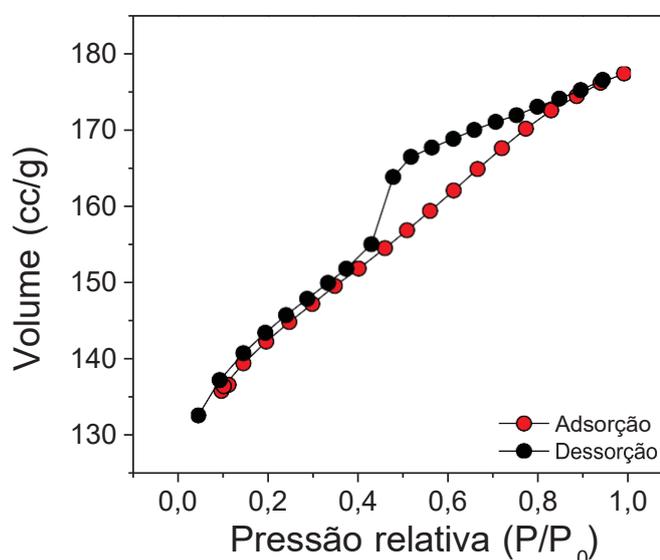
Fonte: A autora. (2024)

A média dos ângulos de contato entre a água e o tecido pirolisado é de  $118^\circ \pm 2$ , o que representa uma superfície hidrofóbica, uma vez que para apresentar essa característica o ângulo de contato deve ser maior que  $90^\circ$  [68], demonstrando que o tecido pirolisado não contém quantidade significativa de grupos funcionais que interagem com a gota de água. O mesmo foi obtido para a pirólise realizada nos mesmos parâmetros em atmosfera de  $N_2$  e isopropanol [10], que produziu uma superfície hidrofóbica com ângulo de contato de  $142^\circ \pm 4$ . Esse resultado corrobora para a hipótese de que o processo de pirólise com a utilização de um modificador de atmosfera leva a formação de uma estrutura predominantemente gráfica e promove a remoção da maior parte dos grupos funcionais do material.

Uma análise importante para explicar alguns resultados eletroquímicos obtidos é a análise de área de superfície por isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que utiliza isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a determinação da área superficial de materiais. Esse método admite a adsorção do gás em uma monocamada na superfície do material, e a partir da quantidade de gás adsorvido é calculado a área superficial e é possível também determinar a porosidade. A curva de adsorção e dessorção de  $N_2$  no tecido está

presente na Figura 16. O perfil da curva indica uma isoterma do tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, causando o fenômeno de histerese. Neste caso, a condensação do  $N_2$  ocorre dentro dos poros, existindo forças de atração elevadas devido as proximidades entre as moléculas, porém o processo de dessorção é dificultado pelo formato do poro, causando as diferenças nas curvas de adsorção e dessorção [31]. A formação de mesoporos com um diâmetro médio de 3,64 nm foi confirmada com a utilização do modelo de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) nas curvas de dessorção. O volume de poro médio calculado por este modelo é de  $0,069 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do tecido pirolizado



Fonte: A autora. (2024)

O resultado de área superficial obtido pela isoterma de BET foi de  $433 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o que representa uma área superficial maior que do trabalho utilizado como referência que utilizou os mesmos parâmetros para a pirólise, porém com a adição de isopropanol para alteração da atmosfera [10], que apresentou uma área superficial de  $26,907 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Portanto, o processo de pirólise desenvolvido nesta dissertação produziu um material com maior área superficial do que o anteriormente desenvolvido, característica de grande interesse para materiais carbonáceos empregados em supercapacitores à medida que esse tipo de dispositivo tem como um dos mecanismos de armazenamento de energia a adsorção de carga na superfície do eletrodo. Logo, ao utilizar um material com elevada área superficial como substrato, uma maior quantidade de carga pode ser armazenada. É possível que o vapor de benzaldeído adicionado duante a pirólise tenha se depositado no material conforme ocorre no processo de deposição química em fase vapor (CVD), similarmente ao observado na pirólise em atmosfera

de isopropanol [36][69]. Entretanto, sabe-se que precursores de carbono contendo cadeias alifáticas reagem de maneira diferente de compostos aromáticos no processo de CVD. Estes últimos requerem temperatura de reação mais baixa para crescimento de folhas de grafeno e podem gerar materiais com maiores áreas superficiais [70].

A resistência de folha dos materiais foi medida utilizando o método de 4 pontas. Esta é uma técnica experimental amplamente utilizada para determinar a resistência elétrica de materiais com alta precisão, especialmente em amostras de baixa resistência. Esse método minimiza os erros provenientes das resistências de contato entre a amostra e os fios de medição. O procedimento envolve quatro eletrodos na superfície da amostra, dois eletrodos de corrente são posicionados a uma distância fixa uma da outra, através das quais a corrente elétrica é aplicada à amostra e dois eletrodos de potencial que são colocados entre os eletrodos de corrente, a uma distância menor. Ao aplicar a corrente através dos eletrodos e medir o potencial, as resistências de contato dos eletrodos são canceladas. Esse método leva em conta a Lei de Ohm  $R = \frac{V}{I}$  (Equação 1), que relaciona a resistência elétrica (R), potencial (V) e corrente (I):

$$R = \frac{V}{I} \text{ (Equação 1)}$$

Por eliminar a interferência das resistências de contato na medição, o método de quatro pontas oferece maior precisão e é especialmente adequado para a determinação da resistência em materiais com resistividade muito baixa, em materiais finos ou em situações em que problemas de contato elétrico podem ocorrer [71], [72].

A partir desse método foi calculado o valor da resistência de folha do tecido pós pirólise, e o valor obtido foi de  $174 \Omega \text{ sq}^{-1}$ , valor próximo aos obtidos nos trabalhos de referência (Tabela 1). Sendo assim, este material apresenta condutividade elétrica adequada para sua aplicação em supercapacitores.

Tabela 1: Comparação entre as resistências de folha do presente trabalho e das referências utilizadas.

<b>Material</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega \text{ sq}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref.</b>
Pirólise em atmosfera de $\text{N}_2$	56	[37]
Pirólise em atmosfera de $\text{N}_2$ e isopropanol	172	[10]
Pirólise em atmosfera de $\text{N}_2$ e Benzaldeído	<b>174</b>	Este trabalho

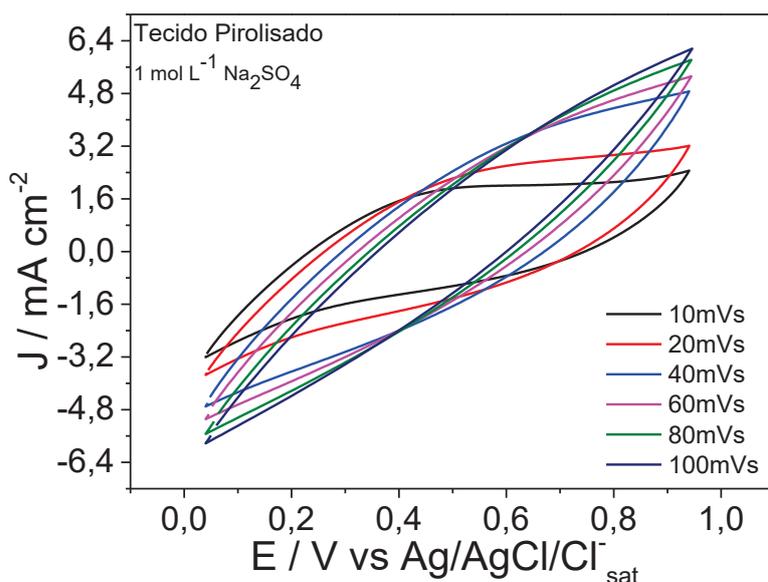
Fonte: A autora. (2024)

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O tecido pirolisado foi submetido a caracterizações eletroquímicas para o entendimento do mecanismo de armazenamento de energia e sua aplicabilidade em supercapacitores de alto desempenho. Através de VC em diferentes velocidades de varredura (Figura 17), observamos que há a predominância de corrente capacitiva, oriunda da formação da dupla camada elétrica no material, e ausência de corrente faradaica, devido à ausência de reações de oxidação/redução. Além disso, a partir da alta inclinação da curva voltamétrica conclui-se que o material apresenta, também, alta resistência interna. Como comprovado pela análise de BET, o tecido pós pirólise apresenta uma elevada área superficial o que garante a eletrossorção de uma grande quantidade de cargas na interface eletrodo/eletrólito, resultando em elevada corrente capacitiva, neste caso em dimensão de miliamperes. Esse processo pode ser considerado reversível, com uma alta densidade de potência envolvida.

A VC também evidencia que o material não apresenta grupos funcionais eletroativos em quantidade suficiente para que gere corrente faradaica detectável a partir dessa técnica nas condições estudadas. Fato esse que corrobora para a teoria que a pirólise promoveu a redução dos grupos funcionais do tecido, formando a estrutura gráfitica com carbonos  $sp^2$ .

Figura 17: VC do tecido pirolisado em diferentes velocidades de varredura em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: A autora. (2024)

Ao analisar o voltamograma com diferentes velocidades de varreduras, nota-se um comportamento diferente do esperado para materiais carbonáceos, em que o aumento da

corrente capacitiva aumenta linearmente com a velocidade de varredura [59]. Com o aumento da velocidade de varredura, os íons não conseguem formar uma dupla camada elétrica completa, levando a um formato inclinado do voltamograma, que somado a resistência do material, levou a um perfil anômalo de voltamograma [73]. Apesar do material ter apresentado uma resistência de folha baixa quando medido por 4 pontas (que mede a resistência de folha entre pontas separadas a distâncias muito pequenas, na ordem de 1 mm), o perfil resistivo dos eletrodos pode estar relacionado a uma ruptura de ligações entre fibras mais distantes do tecido carbonizado ou também a não uniformidade da estrutura gráfica no tecido. A presença do benzaldeído pirólise pode causar a expansão das fibras de carbono durante a pirólise, o que resulta em um aumento da área superficial e em uma significativa quantidade de poros, mas também pode provocar a ruptura das ligações entre as fibras, comprometendo a condutividade do eletrodo como um todo.

### 4.3 TECIDO PIROLISADO PENSADO A MALHA DE AÇO

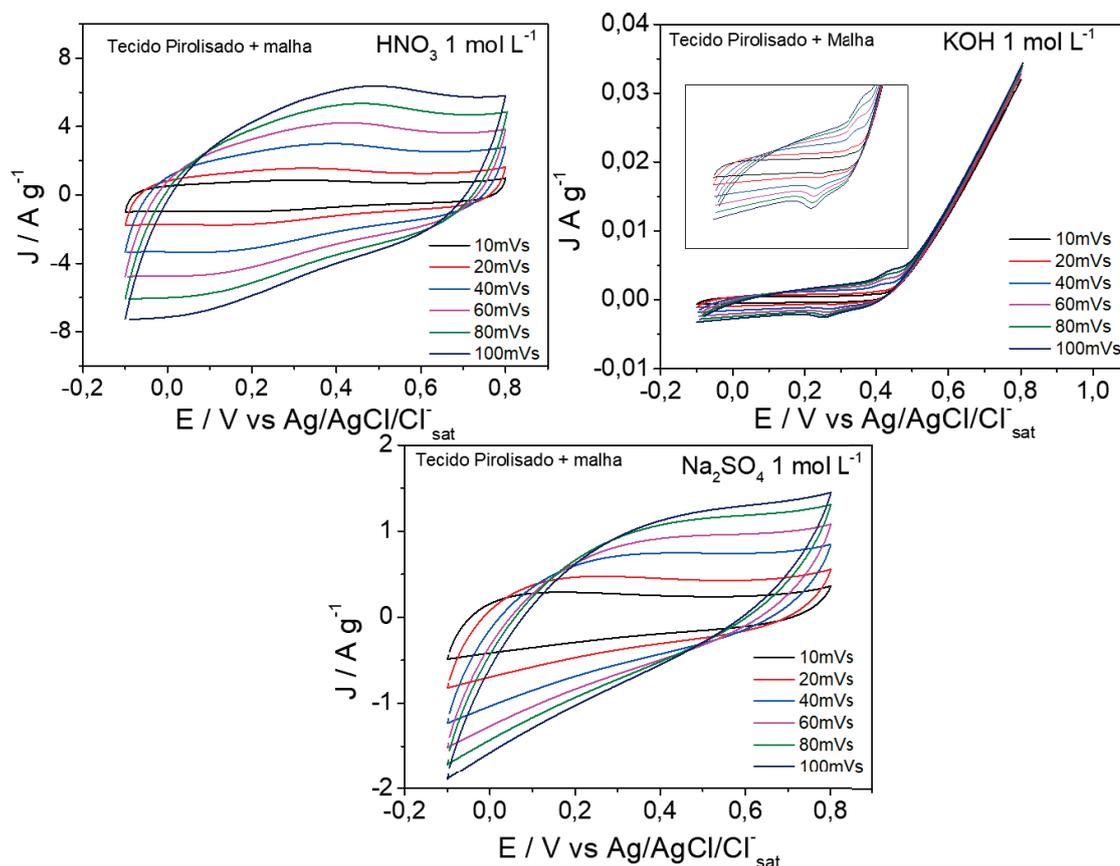
Como constatado pela caracterização eletroquímica do tecido pirolisado, o mesmo não apresentou comportamento ideal para a utilização direta como eletrodo de trabalho devido à alta resistência do material. Assim, foi estudada a adição de malha de aço, que apresenta alta condutividade elétrica, como coletor de corrente do material. Para isso, o tecido pirolisado foi diretamente prensado em uma malha de aço de forma a se manter aderido a esse substrato durante todo o estudo.

O material foi submetido a VC em diferentes eletrólitos para o estudo da influência dos diferentes meios no desempenho eletroquímico. Deste modo, foram estudados o sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a base KOH e o ácido  $\text{HNO}_3$  em concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , variando, portanto, o pH do meio. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 18.

Inicialmente, verifica-se um perfil voltamétrico retangular para o voltamograma em  $\text{HNO}_3$ , comprovando a importância do coletor de corrente no sistema. Ao comparar os perfis voltamétricos e a dimensão das correntes apresentadas entre os diferentes eletrólitos, observa-se que o tecido pirolisado apresentou maior caráter capacitivo em meio ácido, isto é, no eletrólito de  $\text{HNO}_3$ . Isso ocorre, pois a mobilidade iônica dos íons  $\text{H}^+$  é superior aos demais cátions testados, conforme mostra a Tabela 2, mobilidade iônica refere-se à capacidade dos íons se moverem em uma solução, geralmente em um eletrólito, e está relacionada à condutividade elétrica de uma solução iônica. Pode ser influenciada por vários fatores, incluindo o tamanho e a carga dos íons [68], bem como as interações com o solvente, e se relaciona com a constante de dissociação na influência que a mobilidade iônica tem na

dinâmica dos íons em solução, afetando a eficiência da dissociação ou ionização de compostos.

Figura 18: Voltamogramas no intervalo de potencial de -0,1V a 0,8V do tecido pirolisado prensado na malha de aço em diferentes meios:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: A autora. (2024)

Tabela 2: Valores de mobilidade iônica para os íons presentes nos eletrólitos escolhidos para o estudo do tecido pirolisado prensado na malha de aço.

Íon	Mobilidade iônica em $\text{H}_2\text{O}$ $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
$\text{H}^+$	36,26
$\text{K}^+$	7,62
$\text{Na}^+$	5,19

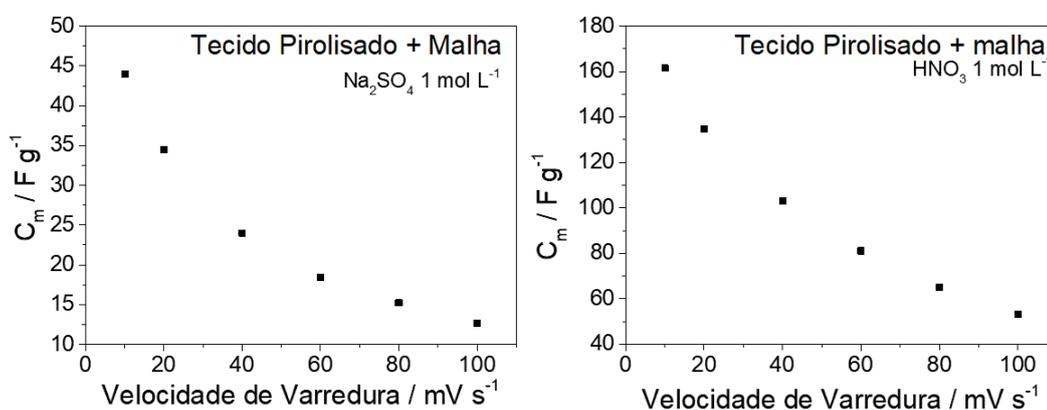
Fonte: Atkins, P. W. (2001) [74].

A partir das voltametrias em diferentes velocidades de varredura, Figura 18, foram calculadas as capacitâncias específicas do dispositivo normalizados pela área do material ativo. Para isso, foi utilizada a Equação 2: [75]

$$C_m = \frac{1}{\Delta V \times m \times \text{velocidade de varredura}} \int i(t) dV \quad (\text{Equação 2}) \quad [69]$$

onde  $\Delta V$  é a janela de potencial utilizada,  $m$  é massa de material eletroativo e é calculada a integral da área da voltametria. Os valores obtidos foram plotados em relação a cada velocidade de varredura e são apresentados no gráfico abaixo. Para o KOH não foi realizado este cálculo devido a janela de potencial escolhida não ser adequada e a corrente apresentada neste meio ser muito inferior às demais.

Figura 19: Capacitância específica calculada a partir dos voltamogramas em diferentes velocidades de varredura para o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  do tecido pirolisado prensado na malha de aço.



Fonte: A autora. (2024)

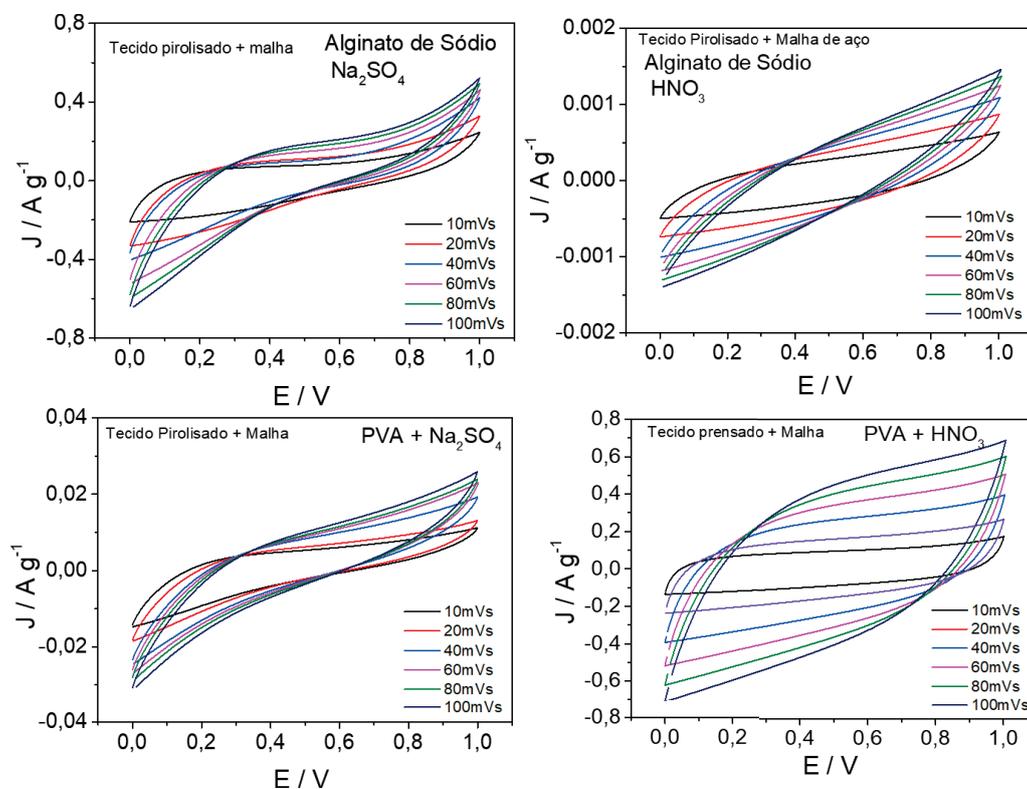
A maior capacitância específica calculada foi no eletrólito de  $\text{HNO}_3$ , com um valor máximo de  $162 \text{ F g}^{-1}$  para  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Este valor é similar ao encontrado em trabalhos da literatura como o de Hantel et. al (2011). que utilizou como material para eletrodo o óxido de grafite em  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$  em acetronitrila com capacitância específica de  $220 \text{ F g}^{-1}$  a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  [76], o trabalho de Maher et. al.(2021) que utilizou carbono ativado como material de eletrodo em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KBr}$  e obteve uma capacitância específica de  $84 \text{ F g}^{-1}$  a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  [77] e o trabalho de Lobato et. al. (2017) que utiliza como material de eletrodo o óxido de grafeno reduzido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito e obteve uma capacitância específica de  $100 \text{ F g}^{-1}$  a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  [78].

Em seguida, montou-se um dispositivo simétrico em uma célula de dois eletrodos, utilizando-se eletrodos de tecido pirolisado prensados com a malha de aço. Entre eles, inseriu-se um eletrólito em gel, que desempenha também a função de separador. Os géis testados foram de PVA e alginato de sódio, contendo os dois eletrólitos de melhor desempenho observado anteriormente,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Foram realizadas VCs em diferentes velocidades de varredura para os dois eletrólitos em gel (Figura 20), com uma janela de potencial de 1 V. O perfil voltamétrico mais retangular e com maior corrente capacitiva foi alcançado com o gel de PVA contendo  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em contrapartida, o eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentou uma menor corrente capacitiva, conforme observado também nos experimentos com eletrólito aquoso. Este fenômeno pode ser parcialmente atribuído ao fato de que, quando o PVA é intumescido com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ocorre um endurecimento do gel. Esse processo ocorre pela natureza cosmotrópica deste sal, produzindo o efeito *salting-out*, isto é, a saída de moléculas de água da matriz polimérica, aumentando assim as interações entre as cadeias do polímero. Como consequência, a difusão iônica se torna mais lenta e área de contato entre o eletrólito e o eletrodo diminui [79].

Os voltamogramas dos géis de alginato de sódio em ambos os eletrólitos apresentaram um perfil inclinado, principalmente em maiores velocidades de varredura, e baixa corrente capacitiva. Isto deve-se, principalmente, ao fato de que estes géis não podem ser produzidos com eletrólitos muito concentrados, uma vez que o aumento da força iônica leva à diminuição da viscosidade do gel. Isso ocorre devido à competição entre os cátions monovalentes presentes no eletrólito e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  pelas ligações com os grupos carboxilatos do alginato [80]. Assim, a menor concentração de eletrólito leva a um menor carregamento da dupla camada elétrica do material e uma maior resistência da solução.

Figura 20: Voltamograma dos supercapacitores em estado quase-sólido montados com tecido carbonizado prensados em malha de aço e géis de alginato de sódio e PVA contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  como eletrólito.



Fonte: A autora. (2024)

A melhor configuração para o dispositivo sólido é ao utilizar o tecido pirolisado prensado em malha de aço em conjunto com o eletrólito gel de PVA entumescido em  $\text{HNO}_3$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , tendo o perfil voltamétrico pseudocapacitivo mais evidenciado. Para uma análise melhor do desempenho deste dispositivo seria necessário a realização de mais caracterizações eletroquímicas e morfológicas para um melhor entendimento da sinergia entre os materiais utilizados.

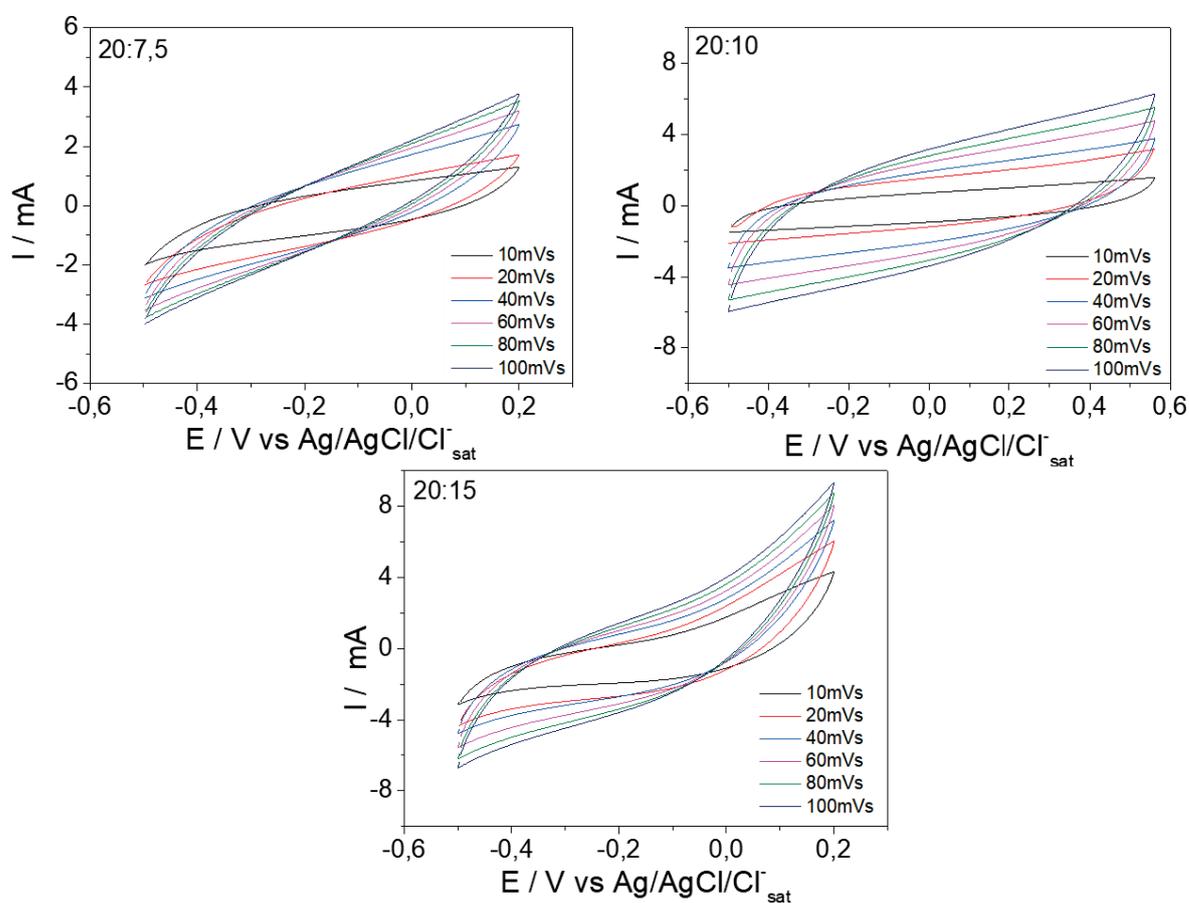
## PASTILHA COM PPI

Como uma tentativa para minimizar a resistência observada anteriormente, e ainda buscando a combinação da corrente faradaica a corrente capacitiva que o polímero condutor pode agregar ao sistema, optou-se pelo desenvolvimento de uma pastilha em que utiliza o material carbonáceo macerado misturado ao pirrol. Essa mistura é então prensada em um substrato condutor, neste caso em uma malha de aço, para imobilizar a pastilha e fazer o contato elétrico. A pastilha com o monômero foi submetida a aplicação de um potencial de 2,0

V para que ocorresse a polimerização do pirrol em um eletrólito suporte de  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ .

Inicialmente foi realizado um estudo de proporção do tecido fixa de 20 mg e alterando o volume de pirrol que foi utilizado 7,5, 10 e 15  $\mu\text{L}$ . A proporção foi estudada em relação ao volume do monômero focando na quantidade mínima necessária para que fosse possível a formação da pastilha com maior integridade e maior durabilidade, por esse motivo não foi feito o estudo a partir da concentração adicionada de pirrol.

Figura 21: VCs em diferentes velocidades de varredura das pastilhas de tecido macerado e PPI nas diferentes proporções estudadas (massa do tecido em mg/ volume de pirrol em  $\mu\text{L}$ ) em  $\text{HNO}_3 \text{ 1 mol L}^{-1}$ .



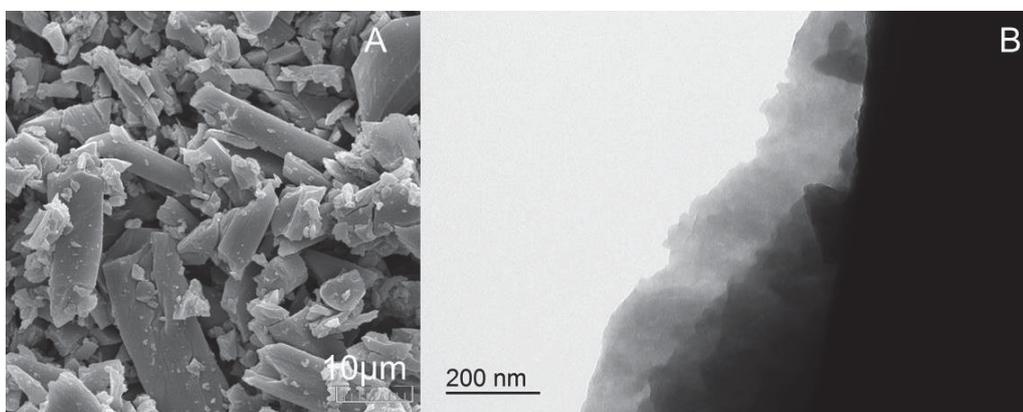
Fonte: A autora. (2024)

As pastilhas foram submetidas a VCs no eletrólito  $\text{HNO}_3 \text{ 1 mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura para estudo do seu comportamento (Figura 21). Ao comparar as três proporções em uma mesma velocidade de varredura, a pastilha com proporção 20:10 apresenta a maior corrente capacitiva, menor resistência e maior janela de trabalho. Essas características são de grande interesse em um material utilizado para construção de

dispositivo eletroquímico do tipo supercapacitor, e, portanto, foi a escolhida para seguir os estudos.

Apesar da etapa de polimerização do pirrol, não se observa a presença de processos redox na VC, sendo necessária a caracterização por outras técnicas do material para observar se houve de fato a formação do polipirrol. Ao realizar as caracterizações morfológicas por MEV não foi possível observar a deposição do material na superfície do material carbonáceo, contando apenas com imagens do tecido macerado em pequena granulometria. No MET observa-se que há a presença das folhas de grafite, porém, novamente, sem evidências do filme de PPI depositado na superfície (Figura 22).

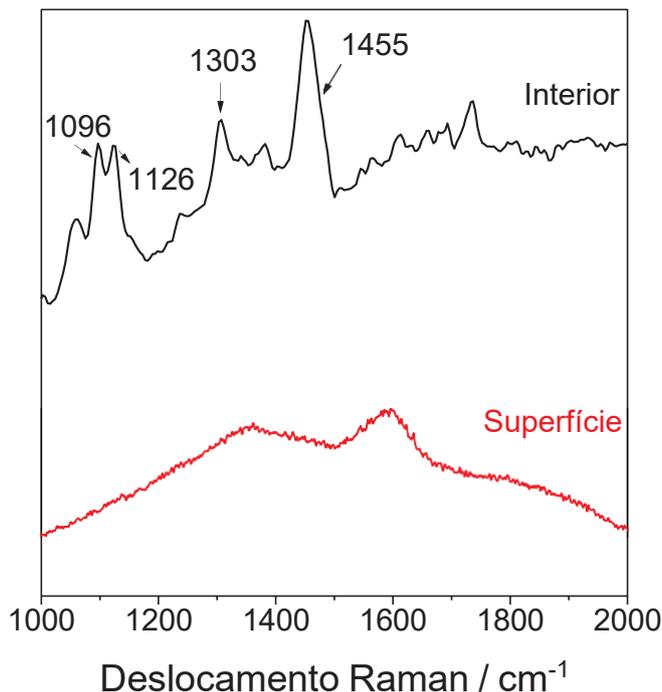
Figura 22: (A) MEV e (B) MET da pastilha de tecido pirolisado macerado e PPI (proporção 20mg:10 $\mu$ L).



Fonte: A autora.

Para uma análise estrutural e para verificar se o polímero realmente não estava presente na superfície, foi realizado espectroscopia RAMAN. Para isso o eletrodo foi levado a análise em sua forma normal e dobrado, de modo a expor o material presente no interior da pastilha. O espectro presente na Figura 23 apresenta bandas referentes apenas ao grafite, confirmando que a superfície do eletrodo não apresenta o polímero, o que corrobora com as imagens de MEV e MET de que não há a deposição de polímero na superfície da pastilha. No entanto, ao dobrar o eletrodo e analisar a parte interna dele, é possível observar bandas que são atribuídas ao PPI, pois apresentam perfil e deslocamento semelhantes ao do espectro obtido para este polímero. Como a banda em 1096  $\text{cm}^{-1}$  e 1126  $\text{cm}^{-1}$  que apesar de deslocadas em relação ao esperado para o PPI apresentam mesmo perfil, e representam a ligação C-H fora do plano e o anel benzóide respectivamente. Já a banda em 1303  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento do anel e a 1455  $\text{cm}^{-1}$  a vibração C=C [81]. Esta técnica comprovou que foi feita com êxito a polimerização do monômero pirrol, porém somente na parte interna da pastilha.

Figura 23: Espectro Raman do interior e da superfície da pastilha produzida a partir de tecido pirolisado macerado e PPI.

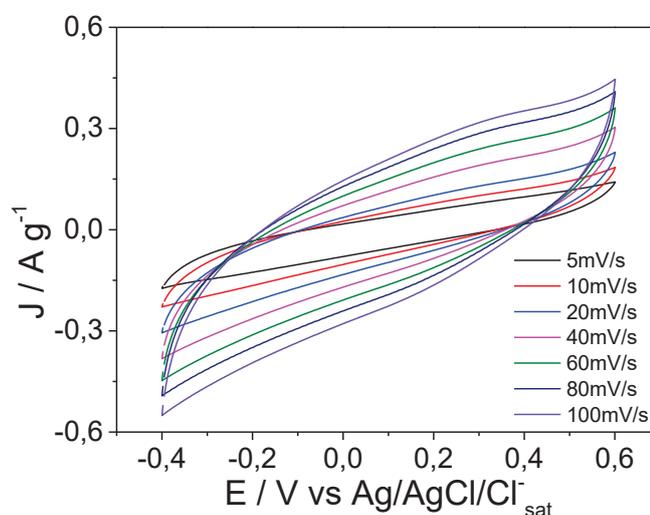


Fonte: A autora. (2024)

Visando a polimerização externa do PPI na pastilha na proporção otimizada 20:10, com o intuito de um aumento na corrente obtida e da resistência mecânica, uma vez que a pastilha sofreu desagregação durante as etapas de troca de eletrólito e ciclagem eletroquímica, foi realizada a síntese do polímero com monômero adicionado ao eletrólito. A polimerização foi feita através de uma fonte de alimentação para simular condições industriais. O eletrodo foi submetido a um potencial de 2,0 V por 10 minutos em eletrólito com a adição do monômero e ajuste do pH com ácido para facilitar a oxidação do monômero promovendo a polimerização. A célula de trabalho foi composta por 2 eletrodos, sendo o contra-eletrodo uma malha de aço de área superior à área da malha de aço presente na pastilha.

Após a polimerização, o eletrodo foi colocado em estufa para secagem e pesado para que os dados a partir desse ponto do estudo pudessem ser mais confiáveis, utilizando-os normalizados pela massa do material eletroativo. O eletrodo foi estabilizado, em 20 ciclos com velocidade de 10mV s<sup>-1</sup> utilizando o HNO<sub>3</sub> como eletrólito, e após isso foi caracterizado novamente por voltametrias em diferentes velocidades de varredura (Figura 24). Os dados são apresentados abaixo:

Figura 24: Voltametrias em diferentes velocidades de varredura: pastilha produzida com a adição do monômero em solução em eletrólito de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$

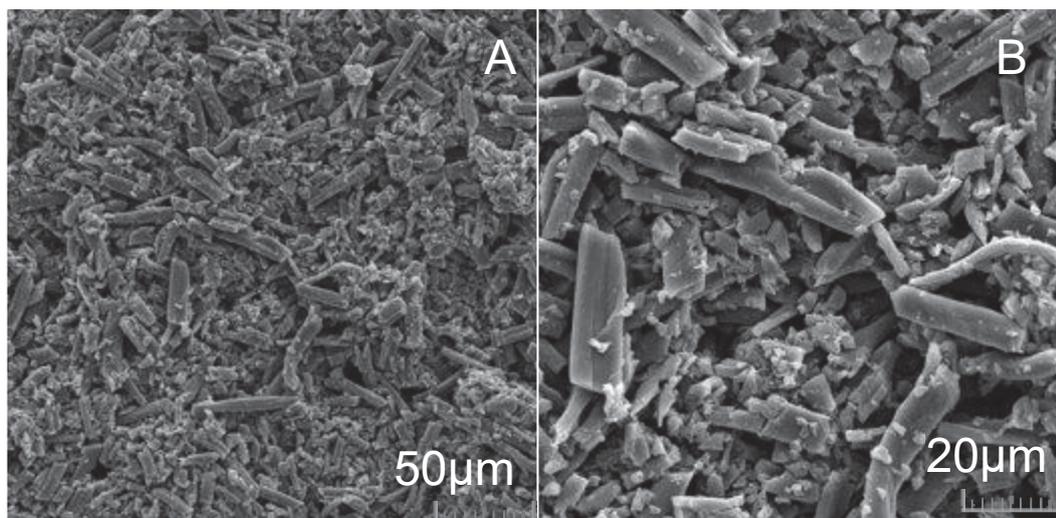


Fonte: A autora. (2024)

No voltamograma da Figura 24 é possível observar que houve o incremento da corrente pois há o aparecimento de picos de oxidação e redução que são atribuídos ao polímero. Com isso, o material apresenta além da corrente capacitiva já obtida na formulação inicial da pastilha, a presença da corrente faradaica, com picos de oxidação em aproximadamente  $0,3 \text{ V}$  e, portanto o material desenvolvido possui caráter de pseudocapacitor, o que leva a maiores capacitâncias específicas. Com o surgimento dos picos redox, foi levantada a hipótese que o material apresentou polimerização na sua superfície. Além disso, a nova formulação de pastilha se apresentou mais resistente mecanicamente durante as trocas de eletrólito e as ciclagens.

Para a análise da polimerização realizada com o monômero em solução e para confirmação se houve formação de PPI na camada externa da pastilha, o material foi novamente submetido a caracterização estrutural e morfológica, através de RAMAN e MEV.

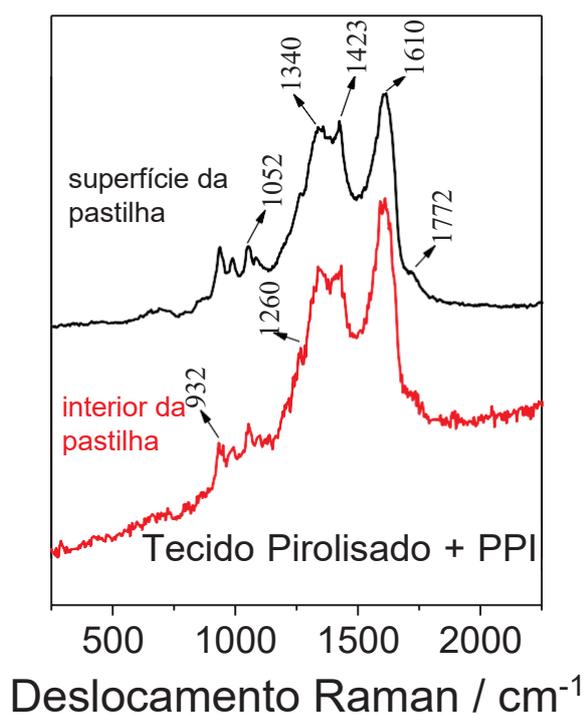
Figura 25: MEV da pastilha produzida com tecido pirolisado macerado e PPI, com pirrol presente no eletrólito de síntese.



Fonte: A autora. (2024)

A partir das imagens de MEV, Figura 25, não é possível observar a deposição do filme de PPI na superfície do tecido macerado, provavelmente devido ao tamanho das partículas de PPI formadas, sendo necessária a análise com um equipamento de alta resolução para fazer essa observação.

Figura 26: Espectros Raman obtidos para o material da superfície e do exterior da pastilha de tecido pirolisado macerado e PPI.



Fonte: A autora. (2024)

No espectro pós polimerização a partir de um eletrólito com monômero em solução, nota-se que a superfície da pastilha apresenta bandas semelhantes ao interior da pastilha. Essas bandas são atribuídas ao PPI, como as bandas em  $1340\text{ cm}^{-1}$  que representa a ligação C-H fora do plano e  $1423\text{ cm}^{-1}$  que é referente ao anel benzóide e que estão deslocadas em relação ao espectro anterior, porém apresentam o mesmo perfil de banda. Já a banda em  $1610\text{ cm}^{-1}$  a vibração C=C. Neste espectro é possível observar o surgimento das bandas em  $1260\text{ cm}^{-1}$  referente as ligações  $\delta$ anel,  $\delta$ -H, a banda em  $1052\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação  $\delta$  C-H e a em  $932\text{ cm}^{-1}$  que aparece com maior intensidade no interior da pastilha e se refere a ligação  $\delta$ anel [82]. Essas bandas são referentes ao filme de PPI e confirma que a polimerização ocorreu tanto na região interna como externa da pastilha, e com isso, confirma que a etapa de adição do monômero na solução de síntese é necessária para uma melhora no desempenho do material.

Esta metodologia apresentou uma melhora no caráter resistivo do tecido pirolisado em relação a ele utilizado sem preparo. Isso acontece pois o tecido pirolisado puro não é um bom coletor de corrente, não tendo uma boa condutividade e, portanto, necessita de um material para suprir isso, no caso a malha de aço. Além disso, ao produzir a pastilha forma-se um compósito, que promove a combinação das características dos dois materiais melhorando sua performance, aliando a alta corrente capacitiva gerada pelo material gráfitico desenvolvido e as correntes capacitivas e faradaicas do polímero. Além disso o polímero promoveu a diminuição da resistência elétrica do material carbonácea a partir da sinergia devido a interação das ligações  $\pi$ - $\pi$  do material gráfitico com as ligações do anel benzóide presente no polímero [83], [84].

## ESTUDOS DE COMPARAÇÃO

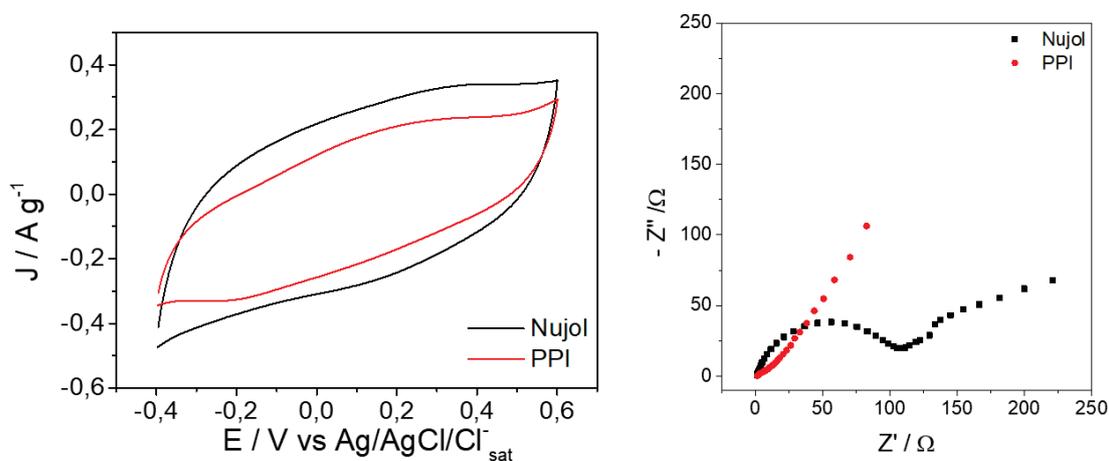
### COMPARAÇÃO ENTRE PPI E NUJOL COMO AGLUTINANTES

Eletrodos de pasta de carbono têm sido amplamente aplicados em sensores [85], [86], catálise [87], [88], [89] e supercapacitores [90], [91], [92], formados geralmente por grafite e nujol como aglutinante. Neste trabalho a pasta de carbono ou pastilha é produzida através do tecido pirolisado que substitui o grafite, e o pirrol, substituindo o nujol como aglutinante. A vantagem nessas substituições está no fato de que o tecido pirolisado é um material baseado em reaproveitamento de resíduos e o monômero quando polimerizado apresenta condutividade, caráter que tende a agregar no desempenho eletroquímico do eletrodo, além de apresentar reações de oxirredução, que são importantes para usos em sensores e

eletrocatalise. Por outro lado, o nujol, que é comumente utilizado, por ser um óleo mineral, não apresenta eletroatividade.

A partir dessas considerações foram feitos estudos de comparação visando comprovar que a substituição não acarreta desvantagens no seu uso, e até mesmo agrega resultados ao material. Para isso foi feito o estudo da pastilha com tecido pirolisado utilizando o nujol e comparado com os resultados obtidos na utilização do PPI. Os resultados são apresentados abaixo. As correntes na voltametria cíclica foram normalizadas em relação a massa do material eletroativo para uma comparação mais correta (Figura 27 (A)). Os voltamogramas apresentam pequena diferença nas densidades de correntes, porém na análise de EIE o nujol apresentou uma resistência de transferência de carga, identificada pelo diâmetro do semi-círculo no diagrama de Nyquist da Figura 27 (B), muito maior que o do PPI. Isto mostra a vantagem de utilizar o PPI como aglutinante, uma vez que a maior resistência de transferência de carga do nujol pode prejudicar o desempenho eletroquímico do material.

Figura 27: Comparação a partir de (A) VC e (B) EIE da pastilha produzida com tecido e Nujol e tecido e PPI.



Fonte: A autora. (2024)

## COMPARAÇÃO ENTRE GRAFITE E TECIDO PIROLISADO

Testes de GCD foram realizados utilizando o mesmo intervalo de potencial das voltametrias e em densidade de corrente de  $2 A g^{-1}$ . Os dados são apresentados no gráfico da Figura 28. Ao carregar o eletrodo com a pastilha composta de nujol e tecido, a carga começa em um potencial diferente do inicial, isso acontece devido a resistência interna do sistema (*IR drop*) que dissipa a energia em forma de calor. O mesmo efeito pode ser observado no ciclo de descarga. A resistência elétrica da pastilha com nujol promove um salto no potencial, nesse caso apresentando uma queda ôhmica de 0,576 V [93], e, portanto, um

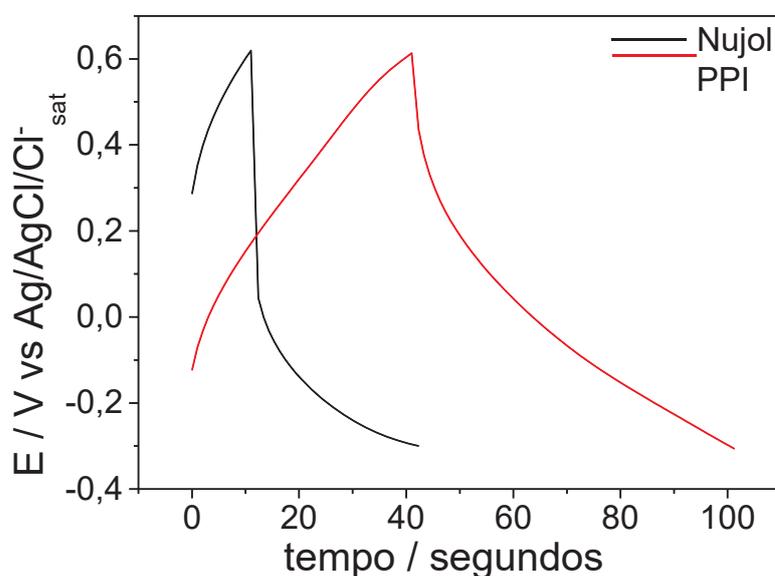
intervalo de potencial para a descarga menor do que o esperado, diminuindo em torno de 40% a janela de potencial. Assim, o valor de capacitância específica para os dois tipos de pastilha foi calculado conforme a Equação 3:

$$C_m = \frac{\Delta t \times I}{\Delta E \times m} \text{ (Equação 3)}$$

onde  $I$  é a corrente aplicada,  $\Delta t$  é o tempo de descarga,  $\Delta E$  é a janela de potencial e  $m$  é a massa do material eletroativo. Geralmente a  $C_m = \frac{\Delta t \times I}{\Delta E \times m}$  (Equação 3) é utilizada considerando a janela de potencial descontando a queda ôhmica. Neste caso, a queda ôhmica não foi considerada, isto é, foi considerado o intervalo de potencial completo, para não favorecer o dispositivo com maior resistência elétrica interna.

A capacitância específica encontrada para a pastilha de tecido e nujol foi de  $68,92 \text{ F g}^{-1}$  e da pastilha de tecido com PPI foi de  $149,45 \text{ F g}^{-1}$ , mostrando que o eletrodo de tecido pirolisado com PPI apresentam melhores resultados para aplicação em supercapacitor devido às excelentes características eletroquímicas do PPI.

Figura 28: Curvas GCD a  $2 \text{ A g}^{-1}$  da pastilha com tecido e Nujol e tecido com PPI em  $\text{HNO}_3 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: A autora. (2024)

Esses valores são semelhantes aos encontrados na literatura para dispositivos supercapacitivos desenvolvidos com materiais semelhantes aos utilizados neste trabalho, como mostrado na Tabela 3. O que demonstra que o material desenvolvido neste trabalho apresenta potencial para ser aplicado como substituto de materiais escolhidos usualmente.

Tabela 3: Comparação das capacitâncias encontradas em diferentes trabalhos da literatura utilizando materiais semelhantes.

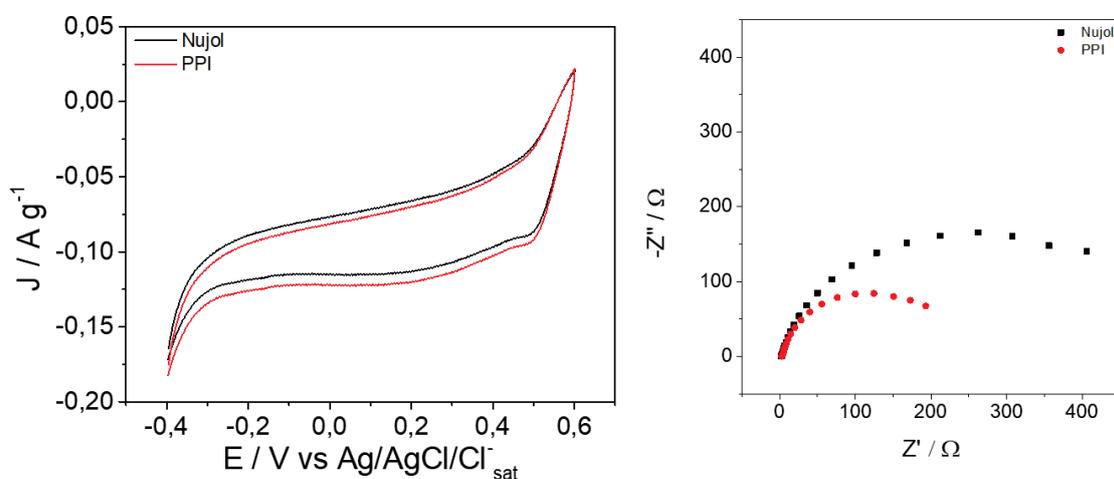
<b>Eletrodo</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Capacitância Específica</b>	<b>Retenção da Capacitância (%)</b>	<b>Ref.</b>
Grafite + PPI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	197 F g <sup>-1</sup> a	47% após 1200 ciclos	[74]
Grafite em papel + PPI	NaCl	848 F g <sup>-1</sup> a 0.8 mA cm <sup>-2</sup>	54% após 1000 ciclos	[75]
Óxido de Grafite + Grafite + PPI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1320 mF cm <sup>-2</sup> a 0.5 mA	83% após 5000 ciclos	[76]
Grafite de lápis + filme de PPI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	695,12 F g <sup>-1</sup> a 0,1 A g <sup>-1</sup>	77% após 1000 ciclos	[77]
Grafite + PPI nanocompósito	NaNO <sub>3</sub>	193,3 F g <sup>-1</sup> a 0,1 A g <sup>-1</sup>	89,5% após 1000 ciclos	[78]
Grafeno + PPI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	617,5 F g <sup>-1</sup> a 1,8 A g <sup>-1</sup>	95% após 5000	[79]

Fonte: A autora. (2024)

### COMPARAÇÃO ENTRE GRAFITE E TECIDO PIROLISADO

Também foi realizada a comparação entre a produção de pastilha com tecido pirolisado e o grafite puro comercial a fim de confirmar que o material desenvolvido neste trabalho é promissor na substituição do grafite. Para isso foi feito o estudo do grafite com os dois tipos de aglutinantes abordados neste estudo e é possível observar que a voltametria em ambos os casos apresentou correntes menores que na do tecido pirolisado (Figura 29 (A)), porém sem diferença significativa entre os diferentes aglutinantes. Na EIE (Figura 29 (B)), houve a repetição dos resultados anteriores, em que a pastilha produzida com nujol apresentou resistência de transferência de carga muito maior que a do PPI, e, portanto, apresentou pior desempenho para aplicação em supercapacitor que o PPI.

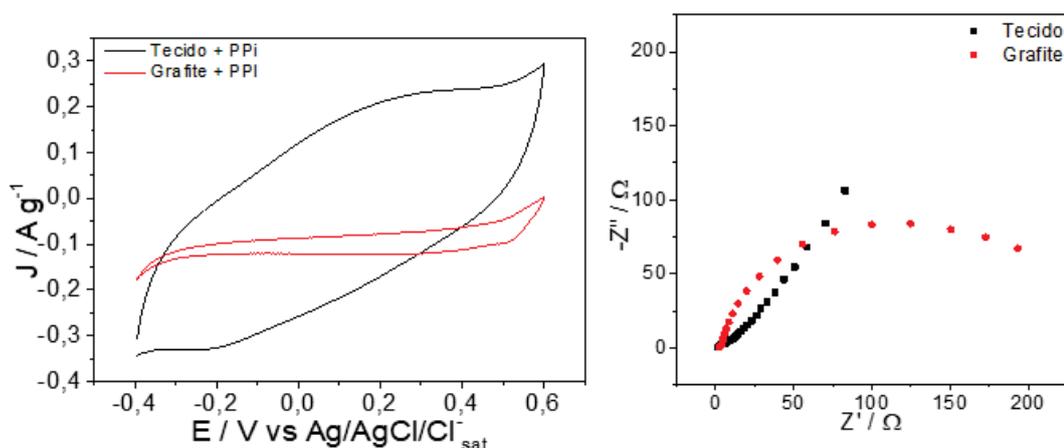
Figura 29: (A) VC e (B) EIE da pastilha produzida com grafite e nujol e grafite e PPI.



Fonte: A autora. (2024)

As voltametrias, em mesmo intervalo de potencial e em velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$  das pastilhas com grafite e PPI e tecido e PPI foram plotadas em conjunto para avaliar o melhor desempenho entre elas. No voltamograma apresentado na Figura 30 (A), os dados estão normalizados pela massa do material eletroativo. A diferença na corrente entre os dois materiais é bem grande, tendo o tecido pirolisado uma corrente capacitiva de quase  $10\times$  maior que o grafite. Uma hipótese para esse resultado é que o grafite por apresentar um caráter mais oxidado, com mais grupos inseridos na sua estrutura e, portanto, diminuição de ligações conjugadas que permitem o fluxo de elétrons, conforme mostrado a partir do FTIR, ocorrendo uma diminuição em sua condutividade e eletroatividade, conforme verificado pelas maiores resistências na EIE (Figura 30 (B)).

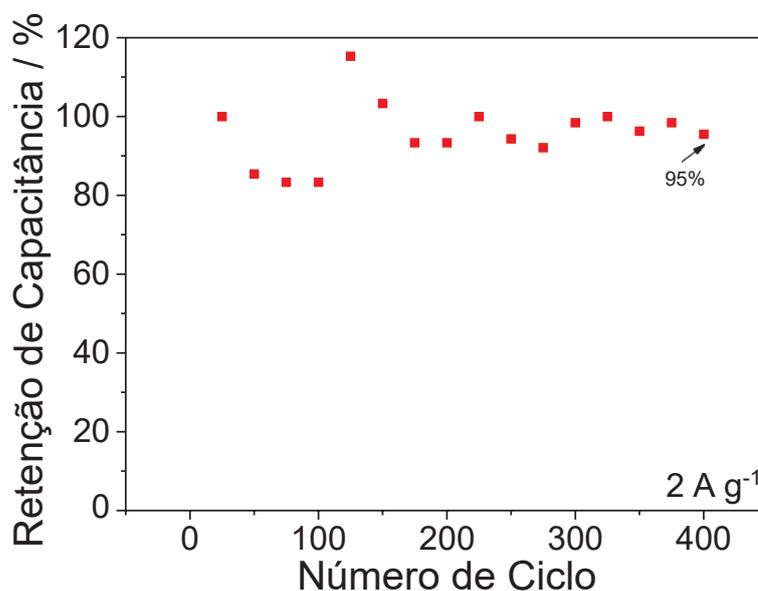
Figura 30: (A) VC e (B) EIE da pastilha produzida com tecido pirolisado macerado e PPI e grafite e PPI.



Fonte: A autora. (2024)

A estabilidade da pastilha de tecido pirolisado e PPI foi testada a partir de 400 ciclos consecutivos de GCD a  $2 \text{ A g}^{-1}$  (Figura 31). A capacitância foi calculada a cada 25 ciclos para promover uma estabilização entre os ciclos e o valor ter uma maior confiabilidade. A primeira capacitância foi de  $149,25 \text{ F g}^{-1}$ . Ao final dos 400 ciclos uma retenção na capacitância de 95%, mostrando que o material desenvolvido apresentou boa estabilidade de ciclagem com uma queda no seu valor de capacitância em apenas 5%, podendo ser utilizado por longos ciclos, característica de grande interesse para a aplicação em supercapacitores de alto desempenho.

Figura 31: Retenção da capacitância da pastilha formada com tecido pirolisado macerado e PPI durante 400 ciclos GCD consecutivos a  $2 \text{ A g}^{-1}$ .

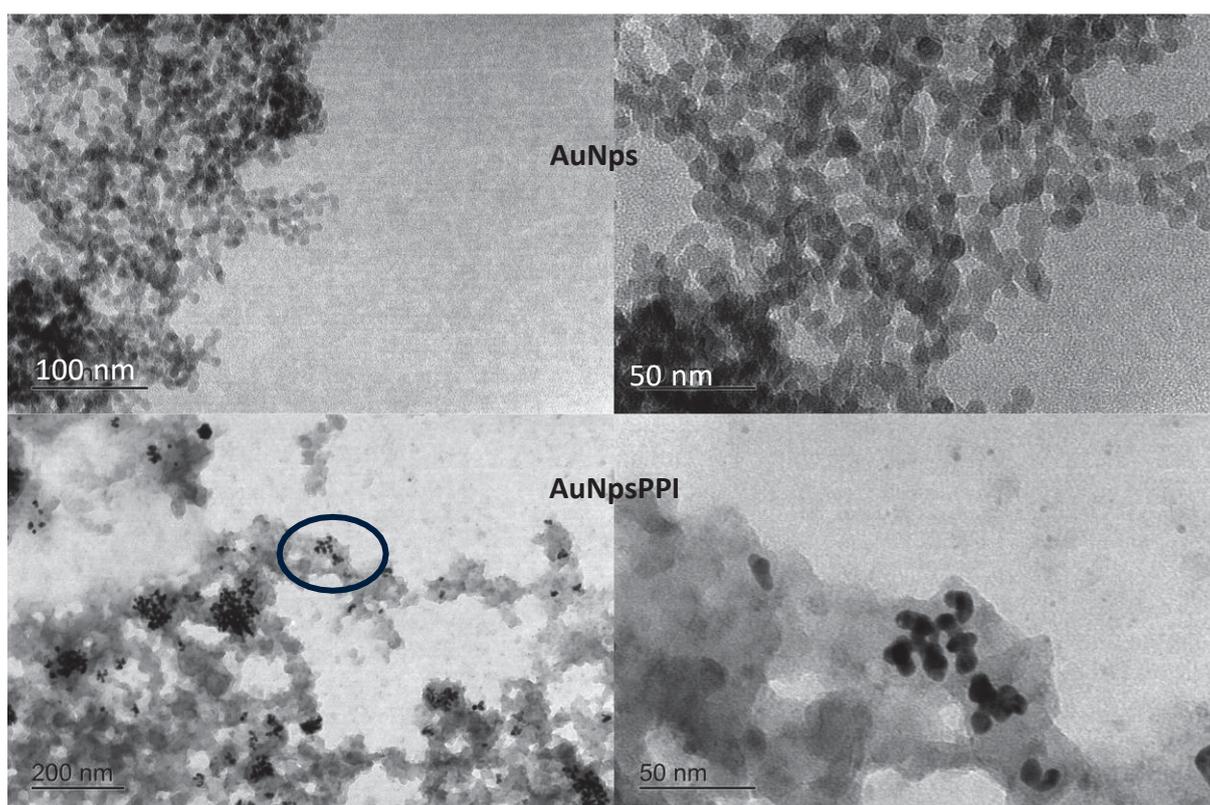


Fonte: A autora. (2024)

#### 4.4 SÍNTESE DE AUNPS E CARACTERIZAÇÕES

Para aprimorar a condutividade do tecido pirrolisado desenvolvido, investigou-se a incorporação de nanopartículas metálicas à sua estrutura. Estas estruturas apresentam elevada condutividade elétrica e grande área superficial [94], podendo melhorar o desempenho eletroquímico do objeto de estudo. Para isso, foram sintetizadas nanopartículas de ouro utilizando dois diferentes redutores,  $\text{NaBH}_4$  e pirrol. Na literatura, é reportada a utilização de diferentes polímeros como agentes redutores de íons  $\text{Au(III)}$ , porém, na busca realizada até o presente trabalho, não foi identificado algum trabalho que utilize o monômero pirrol como agente redutor. As sínteses promoveram a formação de nanopartículas de ouro em dimensões de aproximadamente 10 nm no uso dos dois redutores, como é evidenciado no MET apresentado na Figura 32.

Figura 32: MET das AuNps e das AuNpsPPI



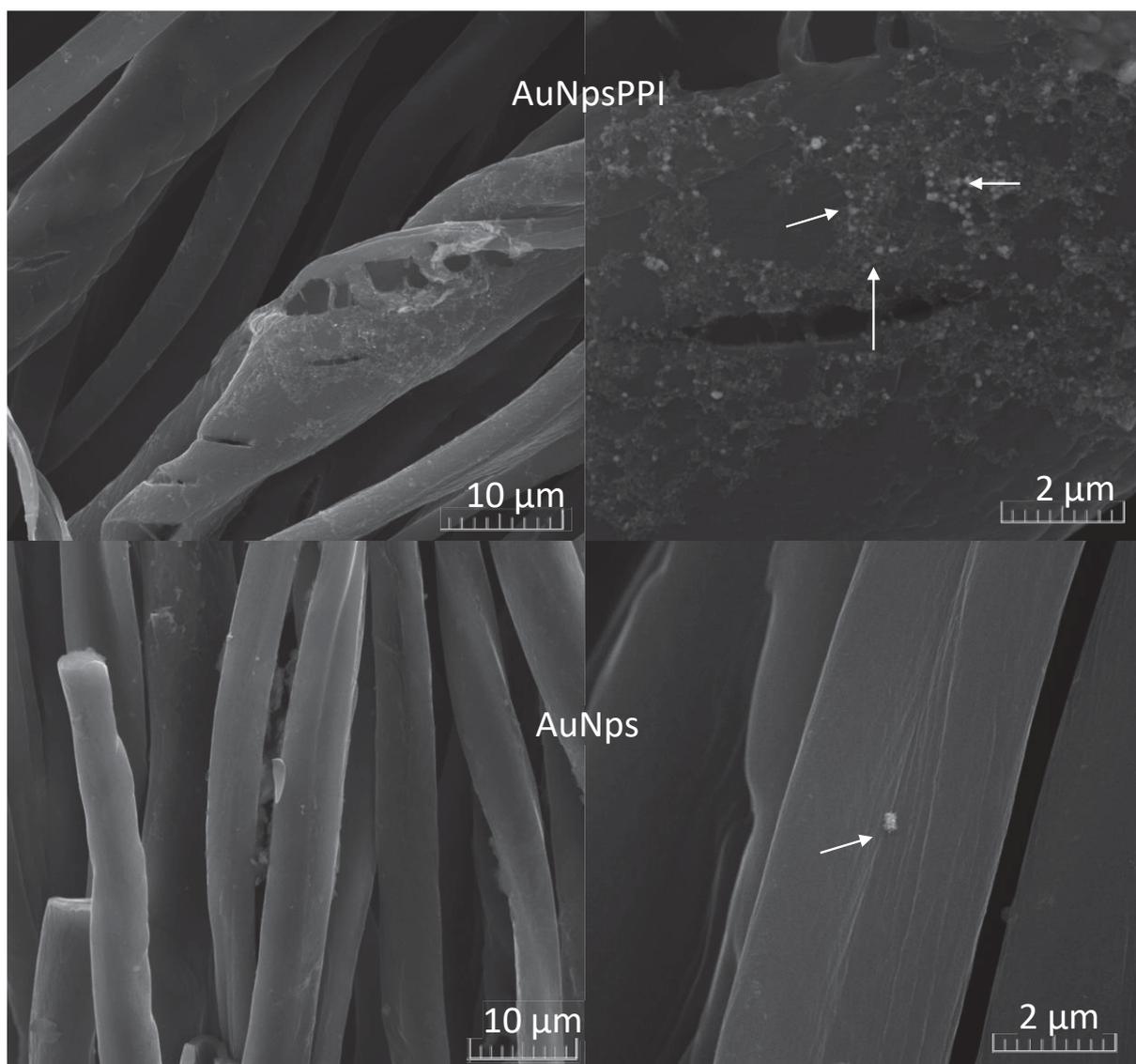
Fonte: A autora. (2024)

Com base nas imagens de MET, nota-se que a síntese de AuNpsPPI gerou nanopartículas recobertas com uma camada de menor contraste, provavelmente devido a polimerização do pirrol em torno das AuNps, formando polipirrol. O polímero, neste caso, atua também como o estabilizante das nanopartículas, evitando a agregação entre si e unindo-as

apenas pela camada polimérica. Já no caso da síntese de AuNps com  $\text{NaBH}_4$ , tem-se apenas a presença das nanopartículas metálicas, em morfologia esférica. Os tamanhos das nanopartículas produzidas nas duas técnicas estudadas são menores que 10 nm em ambos os casos. O tamanho das nanopartículas está diretamente relacionado a condutividade do material. Ao produzir nanopartículas em tamanho próximos ou menores que 10 nm, é possível agregar ao sistema uma alta densidade de corrente, como reportado no trabalho de Mistry et. al. (2014) em que mostra uma relação direta entre partículas nanométricas de ouro com maiores densidades de corrente [95].

Após o contato entre o tecido pirolisado e a dispersão de AuNps, a modificação do material carbonáceo com as nanopartículas foi confirmada por MEV (Figura 33) e EDS (espectroscopia de energia dispersiva) (Figura S1). A partir dessa caracterização, é possível observar que as AuNpsPPI se depositaram em maior quantidade no tecido em comparação às AuNps. Isto provavelmente se deve à interação  $\pi$ - $\pi$  entre a estrutura aromática do PPI e a estrutura grafitica do tecido, promovendo a fixação das nanopartículas no material.

Figura 33: Imagem de MEV das AuNps e AuNpsPPI agregadas ao tecido pirolisado



Fonte: A autora. (2024)

Os materiais foram submetidos a medidas de resistência de folha pelo método de 4 pontas para comprovar a modificação da condutividade pela adição das nanopartículas. Os dados estão apresentados na Tabela 4 (o gráfico dos dados obtidos é apresentado na Figura S2). Houve uma diminuição na resistência de folha do material na presença das nanopartículas de ouro, principalmente quando estão recobertas com PPI. Estas nanopartículas podem promover pontos de contato para a condução elétrica no tecido, diminuindo o efeito da quebra das ligações do tecido que acarretam resistência na condução elétrica. Além de apresentarem propriedades plasmônicas, onde os elétrons de condução oscilam coletivamente em resposta a campos elétricos, o que também agrega na condutividade elétrica do material [96], [97]. Os valores obtidos também permitem atestar que

as AuNpsPPI se ligam em maior quantidade e mais fortemente ao tecido, o que leva, portanto, a uma maior diminuição na resistência do tecido em relação às AuNps.

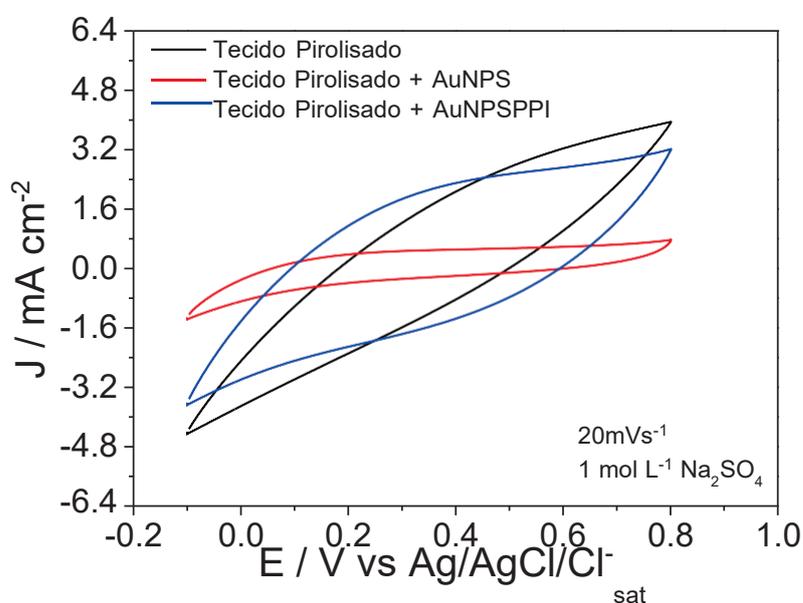
Tabela 4: Comparação entre as resistividades do tecido pirolisado puro, com AuNps e com AuNpsPPI

Material	Resistência / $\Omega \text{ sq}^{-1}$
Tecido Pirolisado	174,8
Tecido Pirolisado + AuNps	120,8
Tecido Pirolisado + AuNpsPPI	66,1

Fonte: A autora. (2024)

Os materiais foram submetidos a caracterização eletroquímica através de VC (Figura 34). Em concordância com a informação obtida no MEV, as VCs mostram que o tecido pirolisado menos resistivo. Esse dado confirma as teorias levantadas anteriormente de que o tecido modificado com AuNpsPPI apresenta melhores resultados em relação a diminuição da resistência do material e a presença de uma alta corrente elétrica, e assim sendo, apresenta características promissoras para a aplicação do material como eletrodo na construção de um supercapacitor.

Figura 34: Voltamograma para comparação do tecido pirolisado, tecido pirolisado + AuNps e tecido pirolisado + AuNpsPPI a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: A autora. (2024)

A partir da caracterização eletroquímica, confirma-se que a melhor modificação, desta parte do estudo, foi a de AuNpsPPI pois apresenta um perfil voltamétrico retangular devido a presença de uma alta corrente capacitiva agregada ao material pela adição das

nanopartículas ao tecido, além de suaves picos referentes a presença de corrente faradaica produzida pelas reações redox que ocorrem no polímero presente. A adição das AuNps, por sua vez, levou a uma grande diminuição da corrente capacitiva, apesar de também ter ocorrido uma diminuição da resistência, evidenciado pela curva voltamétrica menos inclinada.

Desta forma, a modificação do tecido com AuNpsPPI melhorou as características do material, apresentando resultados interessantes para a aplicação no desenvolvimento de supercapacitores, demonstrando ser um material promissor para esse tipo de aplicação e abrindo margem para novos experimentos com este material.

#### 4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tecido condutor formado por pirólise a uma temperatura de 800 °C, condição mais branda que as relatadas na literatura, em atmosfera de N<sub>2</sub> e benzaldeído, apresentou caráter condutor. As técnicas de caracterização difração de raio X, espectroscopia Raman, BET e ângulo de contato corroboram para a conclusão de que o material produzido através da pirólise se tornou majoritariamente grafitico, com a presença de poucos grupos funcionais em sua estrutura. Fato esse evidenciado também pela imagem de MET em que se nota a presença de folhas características de grafite. Esta estrutura adquirida pela pirólise torna o material condutor, ideal para aplicações eletroquímicas. A pirólise em atmosfera de benzaldeído apresentou uma maior área superficial elevada, mas ocasionou a ruptura de algumas fibras do tecido, não sendo possível uma aplicação direta do material como eletrodo.

Neste contexto, foram estudadas diferentes modificações do tecido pirolisado, visando a diminuição da resistência do material e a sua aplicação em supercapacitores. Para isso, foi estudada a incorporação de um coletor de corrente de malha de aço ao tecido, que apresentou resultados promissores para a aplicação deste material em supercapacitores, inclusive para a construção de dispositivos sólidos. Também foi estudada a modificação do tecido pela formação de uma pastilha com polipirrol e tecido macerado, onde o pirrol foi utilizado também como aglutinante, sem a necessidade do uso de óleos com caráter isolante (como o nujol). Este material apresentou altas correntes, tanto capacitivas quanto faradaicas e alta estabilidade durante diversos ciclos de carga e descarga. Ao comparar os resultados do tecido pirolisado frente ao grafite e o uso pirrol frente ao nujol, a pastilha desenvolvida apresenta resultados satisfatórios para a substituição desses materiais largamente estudados. Neste trabalho também foram desenvolvidas nanopartículas de ouro com dois diferentes agentes redutores que foram adicionadas ao tecido pirolisado, tendo o pirrol como um agente redutor inédito para essa produção. A utilização de pirrol como agente redutor, levando a redução dos íons de ouro e a concomitante oxidação do pirrol, apresentou resultados interessantes, com

a formação de nanopartículas de ouro estabilizadas por polipirrol. Estas nanopartículas são facilmente depositadas no tecido pirolisado, sendo uma alternativa para a modificação da condutividade do mesmo.

O trabalho abre novas perspectivas para a utilização de materiais têxteis, e possivelmente de resíduos têxteis, para a utilização em dispositivos eletroquímicos. Este material, ao sofrer um processo térmico, apresentou características propícias para a utilização como material condutor, até mesmo na substituição de grafites comerciais. Esse resultado é de grande interesse para a sociedade uma vez que visa uma destinação e/ou reaproveitamento deste tipo de material. Ademais, foram estudadas diferentes modificações utilizando o tecido pirolisado visando uma melhor aplicação em supercapacitores. O presente estudo apresentou opções para aprimorar o estudo do desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia de alto desempenho que são economicamente acessíveis, possuem caráter sustentável e diferentes modificações que podem ser utilizadas para melhora da condutividade e diminuição da resistência de materiais carbonáceos produzidos a partir de pirólise.

## REFERÊNCIAS

- [1] K. Shirvanimoghaddam, B. Motamed, S. Ramakrishna, and M. Naebe, "Death by waste: Fashion and textile circular economy case," *Science of The Total Environment*, vol. 718, p. 137317, May 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137317.
- [2] D. G. K. Dissanayake and D. U. Weerasinghe, "Fabric Waste Recycling: a Systematic Review of Methods, Applications, and Challenges," *Materials Circular Economy*, vol. 3, no. 1, p. 24, Dec. 2021, doi: 10.1007/s42824-021-00042-2.
- [3] B. Ütebay, P. Çelik, and A. Çay, "Effects of cotton textile waste properties on recycled fibre quality," *J Clean Prod*, vol. 222, pp. 29–35, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.033.
- [4] F. A. Alamer, "Structural and electrical properties of conductive cotton fabrics coated with the composite polyaniline/carbon black," *Cellulose*, vol. 25, no. 3, pp. 2075–2082, Mar. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1667-9.
- [5] F. Alhashmi Alamer, "A simple method for fabricating highly electrically conductive cotton fabric without metals or nanoparticles, using PEDOT:PSS," *J Alloys Compd*, vol. 702, pp. 266–273, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.001.
- [6] A. L. Mohamed, M. E. El-Naggar, and A. G. Hassabo, "Preparation of hybrid nanoparticles to enhance the electrical conductivity and performance properties of cotton fabrics," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 12, pp. 542–554, May 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.02.035.
- [7] P. Wang, Y. Wang, Q. Xu, Q. Chen, Y. Zhang, and Z. Xu, "Fabrication of durable and conductive cotton fabric using silver nanoparticles and PEDOT:PSS through mist polymerization," *Appl Surf Sci*, vol. 592, p. 153314, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153314.
- [8] J. Xue *et al.*, "An all-cotton-derived, arbitrarily foldable, high-rate, electrochemical supercapacitor," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 21, p. 8042, 2013, doi: 10.1039/c3cp51571k.
- [9] S. Zhang and N. Pan, "Supercapacitors Performance Evaluation," *Adv Energy Mater*, vol. 5, no. 6, p. 1401401, Mar. 2015, doi: 10.1002/aenm.201401401.

- [10] B. V. M. M. L. Hryniewicz, "POLÍMEROS CONDUTORES APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DE BIOSSENSORES PARA COVID-19, NO ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E NA DEGRADAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE POLUENTES," UFPR, Curitiba, 2022.
- [11] A. L. Pang, A. Arsad, and M. Ahmadipour, "Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review," *Polym Adv Technol*, vol. 32, no. 4, pp. 1428–1454, Apr. 2021, doi: 10.1002/pat.5201.
- [12] B. M. Hryniewicz, R. V. Lima, F. Wolfart, and M. Vidotti, "Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation," *Electrochim Acta*, vol. 293, pp. 447–457, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.09.200.
- [13] J. Wang, C. Wu, P. Wu, X. Li, M. Zhang, and J. Zhu, "Polypyrrole capacitance characteristics with different doping ions and thicknesses," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 31, pp. 21165–21173, 2017, doi: 10.1039/C7CP02707A.
- [14] Y. Huang *et al.*, "Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor," *Nano Energy*, vol. 22, pp. 422–438, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.02.047.
- [15] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, "Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications," *J Drug Deliv Sci Technol*, vol. 53, p. 101174, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
- [16] P. Slepíčka, N. Slepíčková Kasálková, J. Siegel, Z. Kolská, and V. Švorčík, "Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation," *Materials*, vol. 13, no. 1, p. 1, Dec. 2019, doi: 10.3390/ma13010001.
- [17] C. Daruich De Souza, B. Ribeiro Nogueira, and M. E. C. M. Rostelato, "Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction," *J Alloys Compd*, vol. 798, pp. 714–740, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.153.
- [18] C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardiñas-Blanco, and M. A. López-Quintela, "One-Step Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly( *N*-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent," *Langmuir*, vol. 22, no. 16, pp. 7027–7034, Aug. 2006, doi: 10.1021/la060885d.

- [19] A. Kongor *et al.*, “Colorimetric and electrochemical sensing of As(III) using calix[4]pyrrole capped gold nanoparticles and evaluation of its cytotoxic activity,” *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 98, no. 1–2, pp. 29–41, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10847-020-01005-x.
- [20] T. Sakai and P. Alexandridis, “Spontaneous Formation of Gold Nanoparticles in Poly(ethylene oxide)–Poly(propylene oxide) Solutions: Solvent Quality and Polymer Structure Effects,” *Langmuir*, vol. 21, no. 17, pp. 8019–8025, Aug. 2005, doi: 10.1021/la050756h.
- [21] J. Xu, J. Hu, B. Quan, and Z. Wei, “Decorating Polypyrrole Nanotubes with Au Nanoparticles by an In Situ Reduction Process,” *Macromol Rapid Commun*, vol. 30, no. 11, pp. 936–940, Jun. 2009, doi: 10.1002/marc.200800764.
- [22] C. Pesqueira *et al.*, “Interfacial Characterization of Polypyrrole/AuNP Composites towards Electrocatalysis of Ascorbic Acid Oxidation,” *Molecules*, vol. 27, no. 18, p. 5776, Sep. 2022, doi: 10.3390/molecules27185776.
- [23] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi, “Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems,” *Adv Energy Mater*, vol. 9, no. 39, Oct. 2019, doi: 10.1002/aenm.201902007.
- [24] B. K. Kim, S. Sy, A. Yu, and J. Zhang, “Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion,” in *Handbook of Clean Energy Systems*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015, pp. 1–25. doi: 10.1002/9781118991978.hces112.
- [25] Poonam, K. Sharma, A. Arora, and S. K. Tripathi, “Review of supercapacitors: Materials and devices,” *J Energy Storage*, vol. 21, pp. 801–825, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- [26] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.
- [27] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, and N. Ashwath, “Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review,” *Energies (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 4952–5001, Nov. 2012, doi: 10.3390/en5124952.
- [28] F. Shafizadeh, “Introduction to pyrolysis of biomass,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 3, no. 4, pp. 283–305, Apr. 1982, doi: 10.1016/0165-2370(82)80017-X.

- [29] G. Maschio, C. Koufopoulos, and A. Lucchesi, "Pyrolysis, a promising route for biomass utilization," *Bioresour Technol*, vol. 42, no. 3, pp. 219–231, Jan. 1992, doi: 10.1016/0960-8524(92)90025-S.
- [30] A. Bridgwater, "Fast pyrolysis processes for biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, no. 1, pp. 1–73, Mar. 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00007-6.
- [31] R. E. Guedes, A. S. Luna, and A. R. Torres, "Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 129, pp. 134–149, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2017.11.019.
- [32] F. Yang, S. Zhang, Y. Sun, Q. Du, J. Song, and D. C. W. Tsang, "A novel electrochemical modification combined with one-step pyrolysis for preparation of sustainable thorn-like iron-based biochar composites," *Bioresour Technol*, vol. 274, pp. 379–385, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.10.042.
- [33] D. Bao, Z. Li, X. Liu, C. Wan, R. Zhang, and D.-J. Lee, "Biochar derived from pyrolysis of oily sludge waste: Structural characteristics and electrochemical properties," *J Environ Manage*, vol. 268, p. 110734, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110734.
- [34] B. Zhang, Y. Jiang, and R. Balasubramanian, "Synthesis, formation mechanisms and applications of biomass-derived carbonaceous materials: a critical review," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, no. 44, pp. 24759–24802, 2021, doi: 10.1039/D1TA06874A.
- [35] M. D. S. MOURA, "Upcycling: reutilização da matéria prima, jeans, descartada na cidade de Toritama para o desenvolvimento de uma coleção de bolsas e mochilas," 2018.
- [36] J. Zhao, X. Li, X. Li, Z. Cai, and F. Ge, "A flexible carbon electrode based on traditional cotton woven fabrics with excellent capacitance," *J Mater Sci*, vol. 52, no. 16, pp. 9773–9779, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1161-z.
- [37] C. Sun, X. Li, Z. Cai, and F. Ge, "Carbonized cotton fabric in-situ electrodeposition polypyrrole as high-performance flexible electrode for wearable supercapacitor," *Electrochim Acta*, vol. 296, pp. 617–626, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.045.
- [38] R. ZITO, "Energy Storage: A New Approach," vol. 26, 2010.

- [39] H. Dai *et al.*, “Polymer gel electrolytes for flexible supercapacitors: Recent progress, challenges, and perspectives,” *Energy Storage Mater*, vol. 34, pp. 320–355, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.09.018.
- [40] S. Alipoori, S. Mazinani, S. H. Aboutalebi, and F. Sharif, “Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges,” *J Energy Storage*, vol. 27, p. 101072, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101072.
- [41] Nikhil K Sachan *et al.*, “Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery,” *J Pharm Res*, vol. 2, no. 7, Aug. 2009.
- [42] M. I. Diana, P. C. Selvin, S. Selvasekarapandian, and M. V. Krishna, “Investigations on Na-ion conducting electrolyte based on sodium alginate biopolymer for all-solid-state sodium-ion batteries,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 25, no. 7, pp. 2009–2020, Jul. 2021, doi: 10.1007/s10008-021-04985-z.
- [43] V. Klobukoski, I. C. Riegel-Vidotti, and M. Vidotti, “Characterization of alginate hydrogel electrolytes for use in symmetric supercapacitor based on polypyrrole-modified electrodes,” *Electrochim Acta*, vol. 465, p. 143013, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143013.
- [44] R. J. Silva, V. Klobukoski, J. I. S. de Paula, I. C. Riegel-Vidotti, and M. Vidotti, “Assembly of symmetric supercapacitor based on alginate hydrogel electrolyte and polyaniline modified electrodes,” *Electrochim Acta*, vol. 429, p. 140914, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140914.
- [45] S. Alipoori, S. Mazinani, S. H. Aboutalebi, and F. Sharif, “Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges,” *J Energy Storage*, vol. 27, p. 101072, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101072.
- [46] H. N. Fard, G. B. Pour, M. N. Sarvi, and P. Esmaili, “PVA-based supercapacitors,” *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 7, pp. 2951–2963, Jul. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-03048-8.
- [47] M. Selva Kumar and D. K. Bhat, “Polyvinyl alcohol–polystyrene sulphonic acid blend electrolyte for supercapacitor application,” *Physica B Condens Matter*, vol. 404, no. 8–11, pp. 1143–1147, May 2009, doi: 10.1016/j.physb.2008.11.072.
- [48] V. and J. D. K. Goodship, *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications*, vol. 16. 2009.

- [49] P. Yang and W. Mai, "Flexible solid-state electrochemical supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 8, pp. 274–290, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.05.022.
- [50] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D.-H. Kim, and P. Gomez-Romero, "Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics," *Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 6, pp. 2065–2129, 2018, doi: 10.1039/C7CS00505A.
- [51] C. Daruich De Souza, B. Ribeiro Nogueira, and M. E. C. M. Rostelato, "Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction," *J Alloys Compd*, vol. 798, pp. 714–740, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.153.
- [52] H. Ribeiro de Barros *et al.*, "Correction: Stability of gum Arabic-gold nanoparticles in physiological simulated pHs and their selective effect on cell lines," *RSC Adv*, vol. 8, no. 71, pp. 40596–40596, 2018, doi: 10.1039/C8RA90090F.
- [53] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [54] W. A. R. P.; W. Z. L. D. Zhou, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy."
- [55] G. George *et al.*, "Facile, environmentally benign and scalable approach to produce pristine few layers graphene suitable for preparing biocompatible polymer nanocomposites," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 11228, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-28560-1.
- [56] M. Gao *et al.*, "An in situ self-developed graphite as high capacity anode of lithium-ion batteries," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 60, pp. 12118–12121, 2015, doi: 10.1039/C5CC02080H.
- [57] A. Hadi, J. Zahirifar, J. Karimi-Sabet, and A. Dastbaz, "Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles," *Ultrason Sonochem*, vol. 44, pp. 204–214, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.028.
- [58] A. N. Popova, "Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction," *Coke and Chemistry*, vol. 60, no. 9, pp. 361–365, Sep. 2017, doi: 10.3103/S1068364X17090058.

- [59] A. K. Mishra and S. Ramaprabhu, "Carbon dioxide adsorption in graphene sheets," *AIP Adv*, vol. 1, no. 3, Sep. 2011, doi: 10.1063/1.3638178.
- [60] Q. T. Ain, S. H. Haq, A. Alshammari, M. A. Al-Mutlaq, and M. N. Anjum, "The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 10, pp. 901–911, Apr. 2019, doi: 10.3762/bjnano.10.91.
- [61] L. Bezingue, J. M. Lesinski, A. Suea-Ngam, D. A. Richards, A. J. deMello, and C. Shih, "Paper-Based Laser-Pyrolyzed Electrofluidics: An Electrochemical Platform for Capillary-Driven Diagnostic Bioassays," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 30, Jul. 2023, doi: 10.1002/adma.202302893.
- [62] N. Bugday, S. Altin, F. Bulut, E. Altin, and S. Yaşar, "Boron-doped porous carbon material derived from ZIF-11: Investigation of cotton fabric supercapacitor and Li-ion battery performances," *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 6, pp. 7732–7748, May 2022, doi: 10.1002/er.7676.
- [63] J. Zhao, X. Li, X. Li, Z. Cai, and F. Ge, "A flexible carbon electrode based on traditional cotton woven fabrics with excellent capacitance," *J Mater Sci*, vol. 52, no. 16, pp. 9773–9779, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1161-z.
- [64] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Photosynth Res*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, Sep. 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [65] N. M. S. Hidayah *et al.*, "Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization," 2017, p. 150002. doi: 10.1063/1.5005764.
- [66] A. Radoń, P. Włodarczyk, and D. Łukowiec, "Structure, temperature and frequency dependent electrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 99, pp. 82–90, May 2018, doi: 10.1016/j.physe.2018.01.025.
- [67] G. McHale, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, "Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces," *Langmuir*, vol. 20, no. 23, pp. 10146–10149, Nov. 2004, doi: 10.1021/la0486584.
- [68] Y. Ma, X. Cao, X. Feng, Y. Ma, and H. Zou, "Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 26, pp. 7455–7460, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.10.038.

- [69] A. C. Fingolo *et al.*, “Boosting Electrical Conductivity of Sugarcane Cellulose and Lignin Biocarbons through Annealing under Isopropanol Vapor,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 18, pp. 7002–7010, May 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00320.
- [70] M. I. Kairi, M. Khavarian, S. A. Bakar, B. Vigolo, and A. R. Mohamed, “Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors,” *J Mater Sci*, vol. 53, no. 2, pp. 851–879, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1694-1.
- [71] M. B. Heaney, “Electrical Conductivity and Resistivity,” in *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, J. G. Webster, Ed., 2003.
- [72] S. Saberi *et al.*, “A new development of four-point method to measure the electrical resistivity in situ during plastic deformation,” *Measurement*, vol. 180, p. 109547, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.measurement.2021.109547.
- [73] C. Batchelor-McAuley, K. Ngamchuea, and R. G. Compton, “Simulated low-support voltammetry: Deviations from Ohm’s Law,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 830–831, pp. 88–94, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.10.032.
- [74] Atkins, *Físico-Química-Fundamentos*, 3rd ed. 2001.
- [75] O. Gharbi, M. T. T. Tran, B. Tribollet, M. Turmine, and V. Vivier, “Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements,” *Electrochim Acta*, vol. 343, p. 136109, May 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136109.
- [76] M. M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, and R. Kötz, “Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance,” *Electrochem commun*, vol. 13, no. 1, pp. 90–92, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2010.11.021.
- [77] M. Maher, S. Hassan, K. Shoueir, B. Yousif, and M. E. A. Abo-Elsoud, “Activated carbon electrode with promising specific capacitance based on potassium bromide redox additive electrolyte for supercapacitor application,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 11, pp. 1232–1244, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.01.080.
- [78] B. Lobato, L. Suárez, L. Guardia, and T. A. Centeno, “Capacitance and surface of carbons in supercapacitors,” *Carbon N Y*, vol. 122, pp. 434–445, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.083.

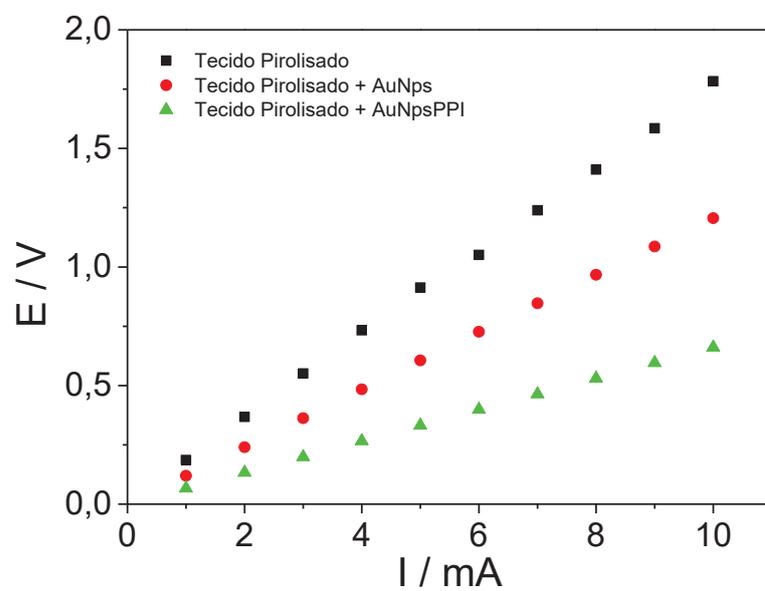
- [79] A. Virya and K. Lian, "A review of neutral pH polymer electrolytes for electrochemical capacitors: Transitioning from liquid to solid devices," *Materials Reports: Energy*, vol. 1, no. 1, p. 100005, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.matre.2020.12.002.
- [80] V. Klobukoski, I. C. Riegel-Vidotti, and M. Vidotti, "Characterization of alginate hydrogel electrolytes for use in symmetric supercapacitor based on polypyrrole-modified electrodes," *Electrochim Acta*, vol. 465, p. 143013, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143013.
- [81] M. J. L. Santos, A. G. Brolo, and E. M. Girotto, "Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry," *Electrochim Acta*, vol. 52, no. 20, pp. 6141–6145, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.03.070.
- [82] Hasoon, "Electrochemical polymerization and Raman study of polypyrrole and polyaniline thin films HS Abdullah," *International Journal of the Physical Sciences*, 2012.
- [83] S. Konwer and S. K. Dolui, "Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties," *Mater Chem Phys*, vol. 124, no. 1, pp. 738–743, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.07.049.
- [84] Y. Han, L. Hao, and X. Zhang, "Preparation and electrochemical performances of graphite oxide/polypyrrole composites," *Synth Met*, vol. 160, no. 21–22, pp. 2336–2340, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.09.008.
- [85] E. Ahmadi, E. Zarei, and A. Asghari, "Electrochemical sensor based on graphene and tungsten disulfide nanoparticles for determination of nescapine and papaverine," *Ionics (Kiel)*, vol. 29, no. 4, pp. 1579–1591, Apr. 2023, doi: 10.1007/s11581-023-04895-2.
- [86] F. Zamarchi, T. R. Silva, J. P. Winiarski, E. R. Santana, and I. C. Vieira, "Polyethylenimine-Based Electrochemical Sensor for the Determination of Caffeic Acid in Aromatic Herbs," *Chemosensors*, vol. 10, no. 9, p. 357, Sep. 2022, doi: 10.3390/chemosensors10090357.
- [87] T. Tamiji and A. Nezamzadeh-Ejhieh, "Study of kinetics aspects of the electrocatalytic oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution on AgBr modified carbon paste electrode," *Mater Chem Phys*, vol. 237, p. 121813, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121813.

- [88] K. Nejati, L. Jafari Foruzin, and Z. Rezvani, "Fast microwave-assisted preparation of nickel–copper–chromium-layered double hydroxide as an excellent electrocatalyst for water oxidation," *Dalton Transactions*, vol. 50, no. 21, pp. 7223–7228, 2021, doi: 10.1039/D1DT01144H.
- [89] T. S. Alves, J. S. Santos, A. R. Fiorucci, and G. J. Arruda, "A new simple electrochemical method for the determination of Bisphenol A using bentonite as modifier," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 105, p. 110048, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.110048.
- [90] L. C. S. Figueiredo-Filho, D. A. C. Brownson, M. Gómez-Mingot, J. Iniesta, O. Fatibello-Filho, and C. E. Banks, "Exploring the electrochemical performance of graphitic paste electrodes: graphene vs. graphite," *Analyst*, vol. 138, no. 21, p. 6354, 2013, doi: 10.1039/c3an00950e.
- [91] S. Ahmadpour, J. Tashkhourian, and B. Hemmateenejad, "The effect of carbonaceous materials on faradaic and charging current contribution in carbon paste electrodes investigated by chemometrics methods," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 23, no. 12, pp. 3255–3266, Dec. 2019, doi: 10.1007/s10008-019-04422-2.
- [92] G. Zeplin and E. G. C. Neiva, "One-pot green synthesis of graphene oxide/MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposites applied in aqueous and neutral supercapacitors and sensors," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 902, p. 115776, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115776.
- [93] M. Sillanpää and M. Shestakova, "Introduction," in *Electrochemical Water Treatment Methods*, Elsevier, 2017, pp. 1–46. doi: 10.1016/B978-0-12-811462-9.00001-3.
- [94] D. Coetzee, M. Venkataraman, J. Militky, and M. Petru, "Influence of Nanoparticles on Thermal and Electrical Conductivity of Composites," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 742, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12040742.
- [95] H. Mistry *et al.*, "Exceptional Size-Dependent Activity Enhancement in the Electroreduction of CO<sub>2</sub> over Au Nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 47, pp. 16473–16476, Nov. 2014, doi: 10.1021/ja508879j.
- [96] N. Chander *et al.*, "Size and concentration effects of gold nanoparticles on optical and electrical properties of plasmonic dye sensitized solar cells," *Solar Energy*, vol. 109, pp. 11–23, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.solener.2014.08.011.

- [97] H. Liu *et al.*, “Spontaneous chemical functionalization via coordination of Au single atoms on monolayer MoS<sub>2</sub>,” *Sci Adv*, vol. 6, no. 49, Dec. 2020, doi: 10.1126/sciadv.abc9308.

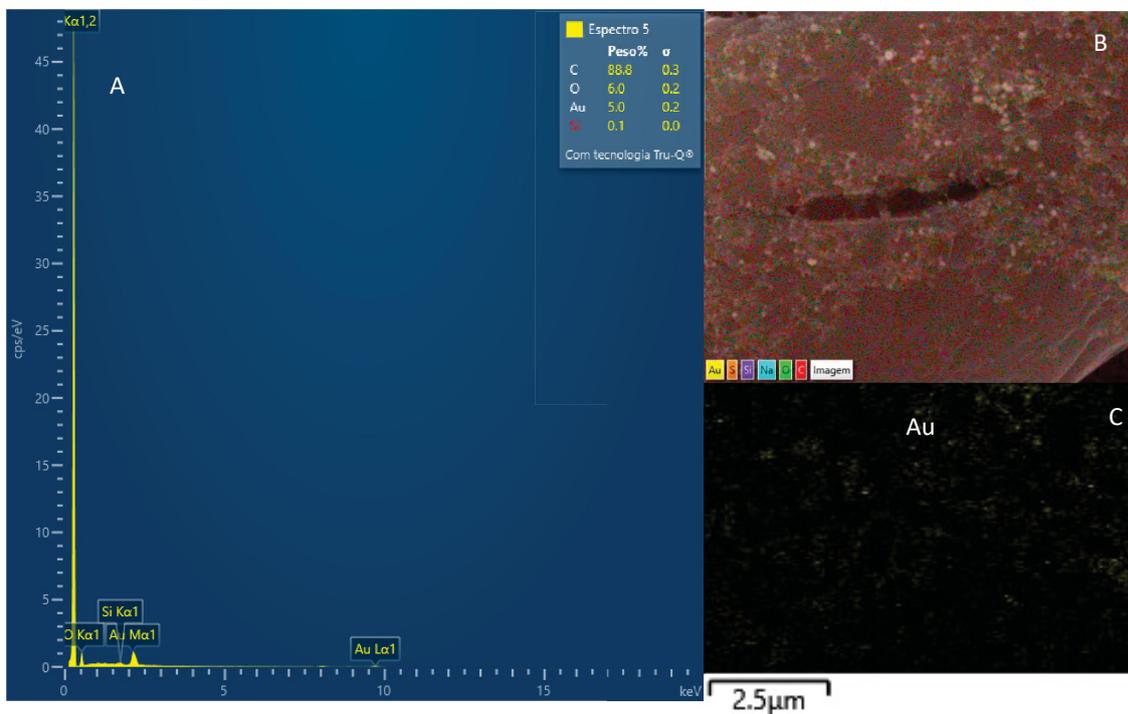
**ANEXO 1 – FIGURAS SUPLEMENTARES**

Figura S1: Gráfico da corrente aplicada em cada material por potencial. Medida feita através do método de 4 pontas.



Fonte: A autora. (2024)

Figura S2: (a) EDS pontual para as AuNps depositadas sobre o tecido (b e c) Mapeamento EDS para as AuNpsPPI depositadas no tecido



Fonte: A autora. (2024)