



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/05.18.10.53-TDI

**COMPÓSITOS DE FIBRAS DE
CARBONO/DIAMANTE/POLIANILINA
INTERCONECTADOS EM PROCESSOS DE LIMPEZA
DE ÁGUAS E DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO
DE ENERGIA**

Lilian Mieko da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto, aprovada em 03 de maio de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3R5LHT5>>

INPE
São José dos Campos
2018

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/05.18.10.53-TDI

**COMPÓSITOS DE FIBRAS DE
CARBONO/DIAMANTE/POLIANILINA
INTERCONECTADOS EM PROCESSOS DE LIMPEZA
DE ÁGUAS E DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO
DE ENERGIA**

Lilian Mieko da Silva

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto, aprovada em 03 de maio de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3R5LHT5>>

INPE
São José dos Campos
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Lilian Mieko da.

Si38c Compósitos de fibras de carbono/diamante/polianilina interconectados em processos de limpeza de águas e dispositivos de armazenamento de energia / Lilian Mieko da Silva. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxx + 153 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/05.18.10.53-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto.

1. Fibra de carbono. 2. Filmes de diamante. 3. Polímeros condutores. 4. Materiais compósitos. 5. Capacitores eletroquímicos. I.Título.

CDU 620.1:669.784



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

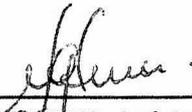
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): *Lilian Mleko da Silva*

Título: "COMPÓSITOS DE FIBRAS DE CARBONO/DIAMANTE/POLIANILINA INTERCONECTADOS EM PROCESSOS DE LIMPEZA DE ÁGUAS E DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA".

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Dra. Andrea Boldarini Couto



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Dra. Dalva Alves de Lima Almeida



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Dra. Sílvia Sizuka Oishi



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Dra. Mirabel Cerqueira Rezende



Convidado(a) / UNIFESP / SJCampos - SP

() Participação por Video - Conferência

Dr. André Contin



Convidado(a) / UFG / Aparecida de Goiás - GO

() Participação por Video - Conferência

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 03 de maio de 2010

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”.

Isaac Newton

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de realização do doutorado.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LABAS, por disponibilizar a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo LABEMAC – Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos, pelo suporte oferecido.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro (Processo 2013/24396-0).

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá/Universidade Estadual Paulista – FEG/UNESP, por disponibilizar a infraestrutura para as análises de TGA e FTIR.

À Divisão de Materiais/Departamento de Ciência e Tecnologia Espacial – AMR/DCTA, pelo fornecimento das fibras de carbono.

Às Dras. Neidenêi Gomes Ferreira e Andrea Boldarini Couto, pela orientação, pelo incentivo, pelos ensinamentos e discussões a respeito do trabalho.

Às Dras. Silvia Sizuka Oishi e Dalva Alves de Lima Almeida, pelas discussões e auxílio no trabalho.

A todos os amigos do grupo LABEMAC, pela amizade e apoio no trabalho.

Aos demais amigos e colegas do INPE, pela troca de experiências e bons momentos compartilhados.

A minha família, em especial, minha filha, meus pais e meu irmão, que sempre me apoiaram.

A todos que colaboraram de alguma forma com o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Água e energia são insumos indispensáveis para economias modernas e, quando dependem um do outro, surgem os mais complexos desafios. O grande problema existente é a falta de integração entre políticas dos setores de energia e de água, já que estes setores são bem desenvolvidos individualmente, mas apenas um esforço limitado é feito para gerenciar as ligações entre eles. Na ciência dos materiais, tem-se buscado o desenvolvimento de materiais para processos de alto desempenho, em ambos os setores. O aspecto inovador deste trabalho é, portanto, a obtenção de um novo material compósito ternário que possa ser utilizado tanto na detecção de pesticida em processos de limpeza de água, quanto em dispositivos de armazenamento de energia. Desta forma, este trabalho apresenta a produção e caracterização de compósitos ternários formados por fibra de carbono (FC), filme de diamante dopado com boro e polianilina (PAni). Foram avaliadas diferentes estruturas de FC, obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Duas morfologias distintas de filme de diamante também foram produzidas, micro e nanocristalina. Além disso, analisou-se a influência do tempo de deposição de PAni por síntese química no desempenho do material compósito. Após avaliar a importância de cada material constituinte e o desempenho dos compósitos ternários, os eletrodos com melhor desempenho eletroquímico exibiram capacitância específica de 520 F/g, além de boa reversibilidade eletroquímica e elevada capacidade de armazenamento de carga. Estes eletrodos foram utilizados para a montagem do dispositivo supercapacitor, que apresentou boa estabilidade cíclica, com retenção de capacitância de 83% depois de 1000 ciclos, além de eficiência coulômbica estável em aproximadamente 99%. Para as medidas de detecção, a síntese eletroquímica de PAni foi selecionada, avaliando-se duas metodologias distintas. Foi realizado um estudo do pH do eletrólito por voltametria cíclica. Depois de definida a melhor metodologia de síntese eletroquímica e o pH ideal, foram estudados os parâmetros de detecção por voltametria de onda quadrada. Em seguida, foi obtida a curva analítica, que apresentou uma ampla faixa linear com um limite de detecção igual a 0,55 $\mu\text{mol/L}$, que é próximo dos valores mais baixos encontrados na literatura para detecção de bentazona por técnicas voltamétricas. Além disso, o eletrodo exibiu boa repetibilidade e reprodutibilidade, não apresentando adsorção do analito na superfície do eletrodo, e permitindo a quantificação de bentazona com valores de desvio padrão relativo de aproximadamente 0,4%. Desta forma, o compósito ternário produzido neste trabalho provou-se eficiente em ambas as aplicações propostas, mostrando-se capaz de promover uma interconexão entre os setores de água e energia de forma eficaz.

Palavras-chave: Fibras de carbono. Filmes de diamante. Polímeros condutores. Materiais compósitos. Capacitores eletroquímicos. Pesticidas.

**CARBON FIBER/DIAMOND/POLYANILINE COMPOSITES
INTERCONNECTED IN WATER CLEANING PROCESSES AND ENERGY
STORAGE DEVICES**

ABSTRACT

Water and energy are indispensable inputs to modern economies, and when they depend on each other, the most complex challenges arise. The major problem is the lack of integration between policies in the energy and water sectors, as these sectors are well developed individually, but only a limited effort is made to manage the links between them. In materials science, it has been sought the development of materials for high-performance processes in both sectors. Therefore, the innovative aspect of this work is to obtain a new ternary composite material that can be used both for pesticide detection in wastewater, as well as, for energy storage devices. In this way, this work presents the production and characterization of ternary composites formed by carbon fiber (CF), boron doped diamond film and polyaniline (PAni). Different CF structures obtained in different heat treatment temperatures were evaluated. Two distinct diamond film morphologies were also produced, micro and nanocrystalline. In addition, the influence of PAni deposition time during chemical synthesis on the performance of the ternary composite was analyzed. After evaluating the importance of each constituent material and the performance of the ternary composites, the electrodes with the best electrochemical performance exhibited specific capacitance of 520 F/g, as well as good electrochemical reversibility and high charge storage capacity. These electrodes were used to assembly the supercapacitor device, which showed good cyclic stability, with 83% of capacitance retention after 1000 cycles, besides stable coulombic efficiency of approximately 99%. For the detection measurements, the electrochemical synthesis of PAni was selected, evaluating two different methodologies. A study of the electrolyte pH was carried out by cyclic voltammetry. After defining the best methodology for electrochemical synthesis and the ideal electrolyte pH value, the detection parameters for square wave voltammetry were studied. Afterwards, the analytical curve was obtained, which showed a wide linear range with a limit of detection of 0.55 $\mu\text{mol/L}$, which is close to the lowest values found in the literature for bentazon detection by voltammetric techniques. In addition, the electrode exhibited good repeatability and reproducibility, showing no analyte adsorption on the electrode surface, and allowing the quantification of bentazon with relative standard deviation of approximately 0.4%. In this way, the ternary composite produced in this work proved to be efficient in both proposed applications, showing its ability to promote an effective interconnection between the water and energy sectors.

Keywords: Carbon fibers. Diamond films. Conducting polymers. Composite materials. Electrochemical capacitors. Pesticides.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Estrutura química da Bentazona.....	15
Figura 2.2 – Estrutura da polianilina, com seus respectivos estados de oxidação.....	24
Figura 3.1 – Reator de crescimento de filmes de diamante.	34
Figura 4.1 – Diagrama esquemático do processo de fabricação dos compósitos ternários na primeira etapa.....	44
Figura 4.2 – Imagens de MEV-FEG das fibras de carbono e dos compósitos binários diamante/FC.	45
Figura 4.3 – Espectros Raman das FC e dos compósitos binários diamante/FC.	48
Figura 4.4 – Espectros DRX das FC e dos compósitos binários diamante/FC.	50
Figura 4.5 – Imagens de MEV-FEG dos compósitos ternários PAni/diamante/FC e dos binários PAni/FC.	52
Figura 4.6 – Espectros Raman dos compósitos ternários e dos binários PAni/FC.....	56
Figura 4.7 – Voltamogramas dos compósitos ternários PAni/diamante/FC e dos binários diamante/FC, realizados em 5 mV/s.	58
Figura 4.8 – Voltamogramas dos compósitos ternários PAni/diamante/FC e dos binários PAni/FC, realizados em 5 mV/s.	60
Figura 4.9 – Curvas CD dos compósitos ternários PAni/diamante/FC e dos binários diamante/FC, realizadas a 0,50 mA/cm ²	61
Figura 4.10 – Curvas CD dos compósitos ternários PAni/diamante/FC em comparação com os binários PAni/FC, realizadas em 0,50 mA/cm ²	62
Figura 4.11 – Valores de capacitância específica calculados através da Equação 3.1, a partir das curvas CD obtidas com 0,50 mA/cm ² ...	63

Figura 4.12 – Capacitância específica em função do número de ciclos para os compósitos ternários, usando 1,0 mA/cm ² de densidade de corrente.....	66
Figura 4.13 – Diagramas de Nyquist dos eletrodos ternários e binários.	67
Figura 5.1 – Diagrama esquemático do processo de fabricação dos compósitos ternários na segunda etapa.....	71
Figura 5.2 – Imagens de MEV-FEG dos compósitos PAni/FC e dos ternários, em diferentes tempos de deposição de PAni.....	72
Figura 5.3 – Espectros Raman dos compósitos binários e ternários preparados em diferentes tempos de deposição de PAni.....	74
Figura 5.4 – Espectros FTIR da PAni obtida nas sínteses de 10, 30 e 60 min.	75
Figura 5.5 – Curvas obtidas pela análise termogravimétrica.	76
Figura 5.6 – Voltamogramas dos compósitos ternários e binários PAni/FC, realizados em 5 mV/s.....	79
Figura 5.7 – Curvas VC dos compósitos ternários realizadas em diferentes velocidades de varredura.	81
Figura 5.8 – Curvas de carga e descarga dos compósitos ternários e dos binários PAni/FC, obtidas com 0,50 mA/cm ²	83
Figura 5.9 – Capacitância específica dos compósitos ternários e binários, calculada através da Equação 3.1, com 0,50 mA/cm ²	84
Figura 5.10 – Diagramas de Nyquist dos compósitos ternários e binários PAni/FC.....	87
Figura 6.1 – Voltamogramas dos eletrodos E1 e E2 utilizados na montagem do dispositivo ternário, obtidos em 10 mV/s.	90
Figura 6.2 – Voltamogramas do dispositivo ternário montado com os eletrodos E1 e E2, em diferentes velocidades de varredura.	91
Figura 6.3 – Curvas de carga e descarga do dispositivo ternário, realizadas em diferentes densidades de corrente.	92
Figura 6.4 – Capacitância específica e eficiência coulômbica do dispositivo montado com o compósito ternário PAni/BDD/FC.	93

Figura 6.5 – Diagramas de Nyquist do eletrodo PAni/BDD/FC utilizado na montagem no dispositivo ternário, antes e após a ciclagem.....	94
Figura 6.6 – Diagramas de Nyquist do eletrodo E1 antes e após a ciclagem, com os ajustes das curvas.	95
Figura 6.7 – Circuito equivalente utilizado para o ajuste das curvas do eletrodo E1, antes e depois da ciclagem.....	96
Figura 6.8 – Voltamogramas do dispositivo ternário, realizados em 10 mV/s, obtidos antes e depois da ciclagem.....	97
Figura 6.9 – Imagens de MEV-FEG do eletrodo E1 utilizado na montagem do dispositivo ternário, antes e depois do processo de ciclagem.	98
Figura 6.10 – Espectros Raman dos eletrodos utilizados na montagem do dispositivo ternário, antes e depois da ciclagem.....	100
Figura 6.11 – Voltamogramas do dispositivo montado com os eletrodos PAni/FC, adquiridos em diferentes velocidades de varredura.	101
Figura 6.12 – Curvas de carga e descarga do dispositivo montado com o compósito binário PAni/FC, em diferentes densidades de corrente.	102
Figura 6.13 – Capacitância específica e eficiência coulômbica, em função do número de ciclos, para o dispositivo binário PAni/FC.	103
Figura 6.14 – Voltamogramas do dispositivo montado com os eletrodos BDD/FC, adquiridos em diferentes velocidades de varredura.	104
Figura 6.15 – Curvas de carga e descarga do dispositivo montado com os eletrodos BDD/FC, em diferentes densidades de corrente.	105
Figura 6.16 – Capacitância específica e eficiência coulômbica, em função do número de ciclos, para o dispositivo binário BDD/FC.	106
Figura 7.1 – Imagens de MEV-FEG dos compósitos ternários obtidos pela síntese eletroquímica da PAni.	107
Figura 7.2 – Espectros Raman dos compósitos ternários obtidos pela síntese eletroquímica da PAni.	108
Figura 7.3 – Voltamogramas dos eletrodos utilizados para detecção de bentazona por voltametria cíclica, obtidos em 5 mV/s.	110

Figura 7.4 – Curvas VC em diferentes velocidades de varredura (Metodologia A, pH 7,0) e relação entre corrente de pico e velocidade de varredura.....	112
Figura 7.5 – Voltamogramas comparativos dos picos de detecção nas seis condições analisadas.....	113
Figura 7.6 – Voltamograma da FC em 5 mV/s, exibindo pico de detecção da bentazona.	114
Figura 7.7 – Voltamograma do eletrodo BDD/FC, realizado em 5 mV/s, mostrando o pico de detecção de bentazona.	115
Figura 7.8 – Voltamogramas comparativos dos picos de detecção para os eletrodos FC, BDD/FC e PAni/BDD/FC.....	116
Figura 7.9 – Variação de frequência na técnica de VOQ, com amplitude e incremento de potencial constantes.	117
Figura 7.10 – Variação de amplitude na técnica de VOQ, com frequência e incremento de potencial constantes.	118
Figura 7.11 – Variação do incremento de potencial na técnica de VOQ, com frequência e amplitude constantes.	119
Figura 7.12 – Voltamogramas obtidos na detecção de bentazona por VOQ, utilizando o compósito ternário PAni/BDD/FC como eletrodo.	120
Figura 7.13 – Média da corrente de pico em função da concentração de bentazona.	121
Figura 7.14 – Ajuste da curva analítica nas duas regiões distintas.....	122
Figura 7.15 – Voltamogramas de cinco medidas realizadas com adição de 45 mg/L de bentazona ao eletrólito.	125
Figura 7.16 - Voltamogramas de cinco medidas realizadas com adição de 120 mg/L de bentazona ao eletrólito.	126
Figura 7.17 – Média da corrente de pico em função da concentração de bentazona, para cinco eletrodos diferentes.	128
Figura 7.18 – Ajuste da curva analítica nas duas regiões distintas, considerando a média da resposta de cinco eletrodos diferentes.	129

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 – Porcentagens atômicas de carbono, oxigênio e nitrogênio das FC, obtidas pela análise de XPS.....	46
Tabela 4.2 – Rugosidade média (Ra) e altura máxima pico-vale (Rt) dos perfis de rugosidade das FC e dos compósitos diamante/FC.	53
Tabela 4.3 – Valores de capacitância específica obtidos a partir das curvas de carga e descarga realizadas a 0,50 mA/cm ²	64
Tabela 4.4 – Valores de resistência à transferência de carga dos eletrodos, obtidos a partir dos diagramas de Nyquist.....	68
Tabela 5.1 – Valores de capacitância específica dos compósitos ternários e binários, calculados através da Equação 3.1.....	85
Tabela 5.2 - Valores de resistência à transferência de carga dos eletrodos, obtidos a partir dos diagramas de Nyquist.....	88
Tabela 6.1 – Valores obtidos nos ajustes das curvas do eletrodo E1, antes e depois da ciclagem.....	96
Tabela 7.1 – Comparação de dados eletroanalíticos obtidos usando diferentes eletrodos e técnicas para determinação de bentazona.....	124
Tabela A.1 – Consumo anual de pesticidas, em toneladas, dos principais países consumidores entre os anos de 2012 e 2015.....	150
Tabela A.1 – Continuação.	151
Tabela A.1 – Continuação.	152
Tabela B.1 – Classes toxicológicas dos pesticidas.	153
Tabela B.2 – Classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental.	153

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR/DCTA	Divisão de Materiais/ Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
BDD	Diamante microcristalino dopado com boro (<i>Boron doped microcrystalline diamond</i>)
BDND	Diamante nanocristalino dopado com boro (<i>Boron doped nanocrystalline diamond</i>)
CD	Carga-descarga
CNT	Nanotubos de carbono (<i>Carbon nanotubes</i>)
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant phase element</i>)
CVD	Deposição química via fase vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>)
DRX	Difratometria de raios X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>)
ES	Sal esmeraldina (<i>Emeraldine salt</i>)
FC	Fibras de carbono
FEG/Unesp	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá/ Universidade Estadual Paulista
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
GC	Carbono vítreo (<i>Glassy carbon</i>)
H ₂ O DI	Água deionizada
HFCVD	Deposição química via fase vapor assistida por filamento quente (<i>Hot filament chemical vapor deposition</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho (<i>High performance liquid chromatography</i>)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABEMAC	Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LD	Limite de detecção

LQ	Limite de quantificação
MCD	Diamante microcristalino (<i>Microcrystalline diamond</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (<i>Field emission gun scattering electron microscopy</i>)
NCD	Diamante nanocristalino (<i>Nanocrystalline diamond</i>)
OCP	Potencial de circuito aberto (<i>Open circuit potential</i>)
P.A.	Para análise
PAN	Poliacrilonitrila
PAni	Polianilina
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
TPA	Transpoliacetileno
TTT	Temperatura de tratamento térmico
Redox	Reações de redução-oxidação ou oxirredução
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
R_s	Resistência do eletrólito
u.a.	Unidade arbitrária
UATR	Reflexão total atenuada universal (<i>Universal attenuated total reflection</i>)
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
Å	Ångström (10^{-10} m)
Δp	Incremento de potencial
ΔV	Variação de potencial
η	Eficiência coulômbica
μm	Micrometro (10^{-6} m)
σ	Desvio padrão
Ω	Ohm
a	Amplitude
A	Ampère
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
Al	Alumínio
Ar	Argônio
b	Coeficiente angular da reta
B	Boro
B ₂ O ₃	Óxido de boro
c	Capacitância
C	Carbono
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
cm	Centímetro (10^{-2} m)
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
f	Frequência

F	Farad
g	Gramma
h	Hora
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
Hz	Hertz
I / i	Corrente
I _p	Corrente de pico
j	Densidade de corrente
KOH	Hidróxido de potássio
L	Litro
m	Massa
mA	Miliampère (10 ⁻³ A)
mg	Miligrama (10 ⁻³ g)
min	Minuto
mL	Mililitro (10 ⁻³ L)
mm	Milímetro (10 ⁻³ m)
MnO ₂	Dióxido de magnésio
mV	Milivolt (10 ⁻³ V)
N ₂	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de amônia
nm	Nanometro (10 ⁻⁹ m)
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão

Pt	Platina
R	Resistência
R ²	Coefficiente de determinação
s	Segundo
sccm	Centímetro cúbico por minuto (<i>Standard cubic per minute</i>)
sp ²	Hibridização sp ²
sp ³	Hibridização sp ³
t	Tempo
v	Velocidade de varredura
V	Volt

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. O Setor de Energia	5
2.1.1. Dispositivos de Armazenamento de Energia	6
2.1.2. Supercapacitores	7
2.1.3. Materiais de Eletrodo para Supercapacitores	9
2.2. O Setor de Água	11
2.2.1. Pesticidas	13
2.2.2. Bentazona	15
2.2.3. Eletrodos para Detecção de Bentazona na Água	16
2.3. Materiais	17
2.3.1. Fibras de Carbono	17
2.3.2. Filmes de Diamante	20
2.3.3. Polímeros Condutores	22
2.3.4. Polianilina	23
2.4. Interconexão Água-Energia	25
2.4.1. Fibras de Carbono/Diamante para Supercapacitores	27
2.4.2. Fibras de Carbono/Polianilina para Supercapacitores	28
2.4.3. Diamante e Polianilina para Detecção de Pesticidas	30
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1. Fibras de Carbono	33
3.2. Crescimento dos Filmes de Diamante	33
3.3. Síntese Química da Polianilina	35
3.4. Síntese Eletroquímica da Polianilina	36
3.5. Técnicas de Caracterização	36
3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	36
3.5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman	37
3.5.3. Difractometria de Raios X	37

3.5.4.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	37
3.5.5.	Análise Termogravimétrica.....	38
3.5.6.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier..	38
3.5.7.	Caracterização Eletroquímica	38
3.6.	Aplicações	40
3.6.1.	Montagem e Avaliação do Dispositivo Supercapacitor	40
3.6.2.	Purificação da Bentazona a partir da Solução Comercial	41
3.6.3.	Detecção de Bentazona por Voltametria Cíclica.....	41
3.6.4.	Detecção de Bentazona por Voltametria de Onda Quadrada	42
4	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS MATERIAIS CONSTITUINTES NO COMPÓSITO TERNÁRIO	44
4.1.	Análise Morfológica e Estrutural das FC e dos Compósitos Binários Diamante/FC	44
4.2.	Análise Morfológica e Estrutural dos Compósitos Ternários PAni/Diamante/FC e dos Binários PAni/FC	51
4.3.	Análise Eletroquímica dos Compósitos Ternários PAni/Diamante/FC e dos Binários PAni/FC e Diamante/FC	56
5	VARIAÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE POLIANILINA POR SÍNTESE QUÍMICA.....	71
5.1.	Análises Morfológica, Estrutural e Térmica dos Compósitos Ternários e Binários	72
5.2.	Análise Eletroquímica dos Compósitos Ternários e Binários	78
6	MONTAGEM DO DISPOSITIVO SUPERCAPACITOR.....	89
6.1.	Montagem do Supercapacitor Utilizando o Compósito Ternário PAni/BDD/FC	89
6.2.	Análise Morfológica e Estrutural dos Eletrodos Antes e Após a Ciclagem	98
6.3.	Montagem de Supercapacitores Utilizando os Compósitos Binários PAni/FC e BDD/FC.....	100
7	DETECÇÃO DE BENTAZONA POR TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS....	107

7.1. Caracterização Morfológica e Estrutural dos Compósitos Ternários	
Produzidos com Síntese Eletroquímica de PANi.....	107
7.2. Estudos Preliminares de Detecção por Voltametria Cíclica Utilizando o	
Compósito Ternário.....	109
7.3. Avaliação da Detecção Utilizando a FC e o Compósito Binário BDD/FC	
.....	114
7.4. Estudo dos Parâmetros para a Detecção por Voltametria de Onda	
Quadrada.....	116
7.5. Obtenção da Curva Analítica para Detecção de Bentazona por VOQ ...	119
7.6. Repetibilidade das Medidas de Detecção de Bentazona por VOQ	124
7.7. Reprodutibilidade da Curva Analítica para Detecção de Bentazona por	
VOQ.....	127
8 CONCLUSÃO.....	130
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
GLOSSÁRIO.....	146
APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	148
A.1 Publicações	148
A.2 Trabalhos Apresentados em Congressos	148
ANEXO A – CONSUMO ANUAL DE PESTICIDAS	150
ANEXO B – CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS	153

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no grupo de pesquisa LABEMAC – Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos. O objetivo geral do trabalho é a produção e caracterização de um novo compósito ternário constituído por fibra de carbono (FC), filme de diamante e polianilina (PAni), visando duas aplicações distintas, nos setores de água e energia.

A estreita relação entre energia e água é de crescente interesse para os setores acadêmico, empresarial, ambiental e de política pública, principalmente porque a escassez de um afeta a disponibilidade do outro (BAZILIAN et al., 2011). Neste contexto, o desafio é a obtenção de novos materiais que possam ser utilizados tanto em processos de limpeza de água quanto em dispositivos de armazenamento de energia. Historicamente, os materiais carbonosos têm atendido a essa demanda nos dois setores individualmente. No entanto, esse trabalho busca a produção, caracterização e aplicação de um material compósito que possa ser utilizado tanto como eletrodo de alto desempenho na detecção de pesticida em processos de limpeza de água, quanto como eletrodo em supercapacitores tipo I.

Os materiais carbonosos formam uma classe de materiais com alto interesse científico e tecnológico, que tem se destacado em ambos os setores de água e energia individualmente (QIU et al., 2015; ZHANG, 2015). As fibras de carbono (FC) são materiais com elevada resistência mecânica, baixo peso e elevado módulo de elasticidade, que têm atraído a atenção devido a sua elevada área superficial e relativo baixo custo, permitindo sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, quando combinadas a outros materiais carbonosos (JIANG et al., 2015).

Outros materiais de grande interesse tecnológico são os filmes de diamante, que apresentam propriedades como elevadas resistência ao desgaste e dureza, baixo coeficiente de fricção, inércia química e excelente condutividade térmica

(FUENTES-FERNANDEZ et al., 2016). Além disso, filmes de diamante dopado com boro são uma alternativa aos eletrodos de carbono tradicionais, pois fornecem ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo, e estabilidades química e mecânica. Assim, esses eletrodos têm sido utilizados em eletroanálise, eletrossíntese e tratamento de água (EKIMOV; RALCHENKO; POPOVICH, 2014).

Os polímeros condutores representam uma nova classe de materiais de destaque científico, devido ao fato de possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, alto nível de dopagem e rápida reversibilidade eletroquímica. Dentre eles, a PANi é um dos polímeros condutores mais estudados, pois pode ser obtida de forma simples e com baixo custo, além de apresentar boa estabilidade e condutividade iônico-eletrônica. Além disso, diversas propriedades, como estabilidade eletroquímica, capacitância e densidade de energia, podem ser aumentadas ao se combinar a PANi com outros materiais carbonosos (LUO et al., 2013).

Desta forma, este trabalho apresenta a produção e caracterização do compósito ternário PANi/diamante/FC, visando sua aplicação como eletrodo para supercapacitor e como eletrodo para detecção do pesticida bentazona em água. Para isso, estudou-se a importância de cada um dos materiais no desempenho do compósito ternário, analisando-se a influência de diferentes estruturas de FC e morfologias de filme de diamante, assim como, diferentes tempos de deposição de PANi por síntese química, e diferentes metodologias de obtenção de PANi por síntese eletroquímica. Por fim, os eletrodos foram testados nas duas aplicações propostas.

Assim, o Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica necessária para um melhor entendimento deste trabalho. Neste capítulo, foi feita uma breve descrição dos problemas existentes nos setores de energia e água, além de possíveis soluções. Em seguida, são apresentados os três materiais utilizados no trabalho,

evidenciando o motivo de sua utilização. Por fim, são destacadas aplicações em que estes materiais têm sido utilizados, tanto no setor energético quanto hídrico.

O Capítulo 3 apresenta o procedimento experimental do trabalho. Na primeira etapa, é descrito o processo de produção das FC, de deposição dos filmes de diamante, tanto micro quanto nanocristalino, e de sínteses química e eletroquímica de PANi. Em seguida, são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas, tanto morfológica e estrutural, quanto eletroquímica. Por fim, são descritos os procedimentos para montagem do dispositivo supercapacitor e para detecção de bentazona.

Os resultados e discussões do trabalho são apresentados nos Capítulos 4, 5, 6 e 7. O Capítulo 4 descreve o estudo da influência dos materiais constituintes no desempenho do compósito ternário. Nesta etapa, foram estudadas diferentes estruturas de FC e morfologias de filme de diamante. Avaliou-se o desempenho eletroquímico dos compósitos binários e ternários, e a contribuição de cada material.

No Capítulo 5, avaliou-se a influência do tempo de deposição de PANi por síntese química no desempenho eletroquímico do compósito ternário. Foram feitas diferentes deposições, tanto diretamente na FC, quanto sobre os compósitos binários diamante/FC, com filmes micro e nanocristalino.

O Capítulo 6 apresenta a montagem e caracterização do dispositivo supercapacitor, utilizando-se o compósito ternário que apresentou o melhor desempenho eletroquímico nos capítulos anteriores. A estabilidade cíclica do dispositivo foi avaliada e comparada com a estabilidade de dispositivos montados com os compósitos binários PANi/FC e diamante/FC.

O Capítulo 7 descreve a detecção do pesticida bentazona por técnicas voltamétricas. Primeiramente, avaliou-se o pH do eletrólito e a metodologia para síntese eletroquímica de PANi, por voltametria cíclica. Em seguida, foram definidos os parâmetros a serem utilizados na detecção por voltametria de onda

quadrada. Então, foram avaliadas a repetibilidade e reprodutibilidade do sistema, foi obtida a curva analítica, o limite de detecção e o limite de quantificação, para detecção de bentazona.

Por fim, o Capítulo 8 apresenta as conclusões do trabalho e o Capítulo 9 descreve algumas sugestões para trabalhos futuros. O Apêndice apresenta a produção científica e os Anexos exibem informações complementares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Setor de Energia

O desenvolvimento da sociedade e o crescimento da população estão diretamente relacionados a mudanças na quantidade e tipo de energia disponível para satisfazer as necessidades humanas, uma vez que os recursos necessários para cumprir essas exigências são inerentemente escassos (CHERUBINI et al., 2015; GAHM et al., 2015). De acordo com a Agência Internacional de Energia, a demanda mundial de energia aumentará em um terço nos próximos 20 anos (XU; LI; CHAN, 2015).

A energia, em particular a eletricidade, é crucial para o fornecimento de serviços como água, alimentação, cuidados de saúde, educação, emprego e comunicação (CHERUBINI et al., 2015). Os três principais consumidores de energia são os setores industrial, de transporte e residencial. O uso global de energia no setor de transporte cresceu 132% nas últimas quatro décadas (TRAVESSET-BARO et al., 2015). O setor residencial representa cerca de um terço do uso de energia do mundo (MARTINEZ SOTO; JENTSCH, 2016), onde a energia é consumida principalmente pelo aquecimento de espaços e produção de água quente (DE BOECK et al., 2015). As indústrias são os principais consumidores de energia e estão lidando com uma crescente demanda por redução desse consumo, especialmente devido ao aumento dos preços e das restrições da legislação ambiental (SCHULZE et al., 2016).

Este crescente consumo de energia traz dois grandes problemas: a poluição ambiental causada pelo elevado consumo e o aumento dos preços devido à escassez de fontes de energia (UGURLU; OZTUNA, 2015). Atualmente, a maior parte da energia consumida pelas nossas sociedades provém de combustíveis fósseis e nucleares, que agora enfrentam graves problemas como segurança de fornecimento, acessibilidade econômica, sustentabilidade ambiental e riscos de catástrofes (CHERUBINI et al., 2015).

Por estes motivos, muitas fontes renováveis (como eólica, biomassa, solar, entre outras) se tornaram alternativas para produção de energia elétrica. No entanto, a substituição de combustíveis fósseis por energia renovável não é, em princípio, economicamente viável, já que exige tecnologias novas e eficientes, políticas bem orientadas e incentivos econômicos (CUNICO; FLORES; VECCHIETTI, 2017). Além das fontes renováveis, o investimento na melhoria da eficiência energética é essencial para reduzir o consumo de energia sem restringir o bem-estar social (DE BOECK et al., 2015).

2.1.1. Dispositivos de Armazenamento de Energia

O armazenamento de energia pode ser considerado como uma opção para aumentar o rendimento das fontes de energia e melhorar a sustentabilidade a longo prazo. Assim, uma maneira de minimizar os problemas causados pelo elevado consumo de energia é o desenvolvimento de fontes alternativas de armazenamento e conversão de energia, já que são dispositivos recarregáveis e ambientalmente amigáveis (GUDE, 2015; UGURLU; OZTUNA, 2015).

As aplicações destas tecnologias no setor energético podem ser divididas em quatro categorias: produção de energia, aplicações auxiliares (estabilização da operação), uso final (gerenciamento de energia do cliente) e integração de energia renovável. A produção de energia elétrica é um processo caro, e o armazenamento pode tanto melhorar a eficiência do sistema, quanto otimizá-lo economicamente, já que os dispositivos podem armazenar energia quando a geração excede a demanda e fornecer energia em períodos de escassez (ROHIT; RANGNEKAR, 2017).

No auxílio da operação, os dispositivos podem regular a tensão e a frequência dentro dos limites permitidos, além de atuar na inicialização rápida do sistema e energização das linhas de distribuição, quando ocorre uma interrupção inesperada. No uso final, eles têm a capacidade de monitorar variações de carga, mantendo um equilíbrio entre geração e consumo, além de poder suprir picos de demanda dos consumidores. Em sistemas de energia renovável, existe uma

grande instabilidade na produção de energia, devido a condições climáticas, como a variação da velocidade do vento em usinas eólicas, por exemplo, ou a movimentação de nuvens sobre usinas de energia solar. Desta forma, o armazenamento é essencial para garantir o fornecimento uniforme de energia elétrica nestes sistemas (ROHIT; RANGNEKAR, 2017).

Assim, o armazenamento de energia permite desvincular a oferta e a demanda, modificando o tempo de fornecimento e, portanto, permitindo discordâncias temporárias entre a oferta e a demanda de eletricidade, o que o torna uma valiosa ferramenta de sistema (GALLO et al., 2016). Entre os vários sistemas de armazenamento e entrega de energia, baterias, células de combustível e supercapacitores eletroquímicos têm se destacado como os candidatos mais práticos e/ou promissores para proporcionar uma economia de energia limpa e sustentável (ZHU; TATARCHUK, 2016).

2.1.2. Supercapacitores

Supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, têm se tornado cada vez mais importantes para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. Eles se destacam por poderem apresentar maior densidade de energia que os capacitores dielétricos, além de maior densidade de potência do que as baterias recarregáveis (SUN et al., 2015; ZHOU et al., 2013).

Embora os supercapacitores forneçam centenas ou até milhares de vezes mais potência no mesmo volume do que as baterias, eles não conseguem armazenar a mesma quantidade de carga, o que é normalmente 3-30 vezes menor. Isso torna os supercapacitores adequados para aplicações em que é exigida alta quantidade de energia, mas não é necessária uma capacidade de armazenamento muito elevada (GONZÁLEZ et al., 2016). Além disso, eles apresentam longo ciclo de vida, podendo chegar a milhões de ciclos; capacidade de carga-descarga ultra-rápida, podendo carregar e descarregar em questão de segundos; além de segurança operacional (SUN et al., 2015; ZHOU et al., 2013).

Um dispositivo supercapacitor compreende dois eletrodos com um separador entre eles. Os eletrodos podem ser idênticos, para células simétricas ou diferentes, para células assimétricas. O separador é mergulhado em um eletrólito e previne o contato elétrico entre os eletrodos. O material do separador deve ser permeável a íons, para permitir a transferência de carga iônica e, ao mesmo tempo, deve possuir elevada resistência elétrica, boa condutância iônica, e pequena espessura para alcançar o melhor desempenho possível. Eletrólitos orgânicos geralmente proporcionam maior voltagem de célula. No entanto, a condutividade dos eletrólitos aquosos é maior, o que é desejado para dispositivos de alta potência. Além disso, eletrólitos aquosos apresentam menor custo e são de fácil manuseio (GONZÁLEZ et al., 2016).

De acordo com os mecanismos de armazenamento de carga, os supercapacitores podem ser divididos em capacitores de dupla camada elétrica, que armazenam energia na interface eletrodo/eletrólito, e pseudocapacitores, que armazenam energia principalmente por meio de reações redox reversíveis dos materiais ativos (SARFRAZ; ABOUD; SHAKIR, 2015; SUN et al., 2015).

Nos supercapacitores de dupla camada elétrica, os eletrodos são formados por um material de alta porosidade, como por exemplo, carbono ativado de elevada área específica. A estrutura é constituída por um conjunto de placas paralelas separadas entre si por um material poroso impregnado com um eletrólito, que é responsável pela condutividade iônica do meio e permite a formação da dupla camada elétrica. O acúmulo de carga ocorre de forma eletrostática somente sobre a superfície do eletrodo sendo, portanto, baseado na separação de carga interfacial eletrodo/eletrólito ao redor de partículas de carbono dispersas no eletrodo, não havendo, assim, transporte de carga por reações redox (SHI, 1996).

Em relação aos pseudocapacitores, a capacitância é resultado de reações redox rápidas e reversíveis, ou seja, reações faradáicas, que ocorrem perto e na superfície do eletrodo. Neste caso, os elétrons são retirados do eletrodo, no

processo de oxidação, o que resulta em uma densidade de carga positiva. Assim, os íons de carga negativa, presentes no eletrólito, se incorporam instantaneamente ao material para eletroneutralizar a carga. Da mesma forma, no processo de redução, os elétrons são recebidos pelo eletrodo, deixando-o negativo e promovendo a incorporação de cátions presentes no eletrólito, para eletroneutralizar o sistema. Este mecanismo dá origem à pseudocapacitância, que é a formação momentânea da dupla camada elétrica, em todo o volume do eletrodo (LIU; ZHANG, 2004).

As principais vantagens dos pseudocapacitores são a baixa voltagem de operação, a variação da capacitância com a voltagem e a elevada reversibilidade eletroquímica. Em geral, os dispositivos redox apresentam capacitância muito superior quando comparados aos capacitores de dupla camada elétrica (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006). Contudo, reações redox podem levar a alterações mecânicas, causando inchamento e encolhimento e, portanto, baixa estabilidade mecânica. Conseqüentemente, baixo ciclo de vida é uma deficiência importante dos materiais pseudocapacitivos (GONZÁLEZ et al., 2016).

2.1.3. Materiais de Eletrodo para Supercapacitores

A seleção de um material de eletrodo adequado com elevada densidade de energia tem sido um grande desafio nos dispositivos de armazenamento de energia. Um material ideal deve ter uma estrutura que proporcione elevada acessibilidade ao eletrólito, juntamente com alta condutividade elétrica e boas estabilidades mecânica e química. Assim, materiais nanoestruturados de carbono, óxidos de metais de transição e polímeros condutores têm sido extensivamente utilizados como materiais de eletrodos para aplicações de armazenamento de carga (GHOSH et al., 2016).

O carbono ativado é um dos materiais mais comumente usados em supercapacitores comerciais, apresentando elevada área superficial e baixo custo. Contudo, sua condutividade elétrica é limitada, restringindo seu uso em aplicações de alta potência. Nanotubos de carbono (CNT – *Carbon nanotubes*)

também têm sido utilizados por possuírem elevadas condutividade elétrica e área superficial, porém eles podem apresentar baixa capacitância específica se apenas a superfície externa do material estiver disponível para acumulação iônica. Recentemente, eletrodos à base de grafeno têm sido estudados, devido a sua elevada área superficial, boas propriedades elétricas, além de estabilidades química e térmica (TSAI et al., 2017). De modo geral, materiais nanoestruturados de carbono com elevada área superficial demonstram bom desempenho mecânico, estabilidade química e boa condutividade elétrica (GHOSH et al., 2016).

Além de eletrodos baseados em materiais carbonosos, polímeros intrinsecamente condutores têm se destacado para aplicações em capacitores eletroquímicos. Estes eletrodos apresentam boa condutividade elétrica, além de elevada eletroatividade, apresentando a habilidade de mudar reversivelmente seu estado de oxidação-redução em solução sob aplicação de um campo elétrico externo (GONZÁLEZ et al., 2016). Entre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) é considerada um dos materiais de eletrodos mais promissores para supercapacitores, não só pela sua elevada condutividade elétrica e boas propriedades redox, mas também pela sua síntese fácil, boa estabilidade ambiental e custo relativamente baixo (ZHOU et al., 2013).

Os polímeros condutores podem apresentar dopagem do tipo p quando oxidados, com a inserção de ânions nas cadeias poliméricas, ou do tipo n quando reduzidos, com a inserção de cátions em sua estrutura, de forma a balancear as cargas. Essa versatilidade permite obter diferentes configurações de supercapacitores redox. Os supercapacitores do tipo I são formados por dois eletrodos simétricos, constituídos pelo mesmo material polimérico ativo e mesma dopagem. Neste caso, quando o capacitor está totalmente carregado, um dos eletrodos está 50% dopado enquanto o outro está 50% desdopado. Durante o processo de descarga, o eletrodo desdopado se oxida, enquanto o dopado se reduz, até que ambos atinjam uma diferença de potencial igual a zero. Desta forma, a carga liberada na descarga é metade da carga do eletrodo totalmente

dopado. Nos supercapacitores do tipo II, cada eletrodo é constituído por um material polimérico diferente com dopagem tipo p. Já o supercapacitor do tipo III é constituído por dois eletrodos do mesmo material polimérico ativo, com diferentes dopagens, ou seja, um eletrodo com dopagem tipo p e outro com tipo n. Estes dispositivos apresentam diferentes faixas de potencial de operação, que são usados para classificar os diferentes tipos de capacitores eletroquímicos (ALMEIDA, 2013).

O inchamento e encolhimento dos polímeros durante a ciclagem causa degradação a longo prazo, o que pode ser minimizado com o uso de um material que sirva de matriz para o crescimento do polímero, aumentando, desta forma, as estabilidades térmica e mecânica (GONZÁLEZ et al., 2016). Além disso, a matriz ajuda a ordenar o arranjo das cadeias poliméricas, o que pode aprimorar a acessibilidade aos sítios redox e a difusão através da rede. Desta forma, materiais carbonosos e polímeros condutores têm sido extensivamente estudados para aplicação como supercapacitores (EFTEKHARI; LI; YANG, 2017).

A razão para um efeito sinérgico em compósitos PAni/carbono é a presença de grupos funcionais apropriados causando interação química com as cadeias do polímero. Neste caso, a capacitância específica e a estabilidade da PAni podem ser melhoradas. O compósito pode ser preparado crescendo-se o filme polimérico em um material carbonoso de elevada área superficial. O propósito de tais compósitos é distribuir os sítios redox eletroativos em uma ampla área acessível eletroquimicamente, não só melhorando a performance do supercapacitor, mas diminuindo a resistência à transferência de carga (EFTEKHARI; LI; YANG, 2017).

2.2. O Setor de Água

Sistemas de água em cidades em todo o mundo estão enfrentando imensos desafios de sustentabilidade como escassez de água, mudanças climáticas e crescimento populacional. Há um reconhecimento crescente das limitações dos

sistemas para atender à demanda por serviços urbanos de água e, ao mesmo tempo, atender os principais objetivos de sustentabilidade (SOUSA-ZOMER; CAUCHICK, 2016).

Água limpa é uma das questões mais importantes em todo o mundo, devido ao desenvolvimento econômico contínuo e ao aumento constante da população global. No entanto, os recursos hídricos limpos estão diminuindo todos os dias devido à contaminação com poluentes, incluindo produtos químicos orgânicos. Desde meados do século XX, tem havido uma crescente preocupação com o cuidado do meio ambiente, o que levou ao estabelecimento de limites rígidos sobre contaminantes específicos que afetam a saúde (SPALTRO et al., 2018).

Da mesma forma, o aumento do número de habitantes do planeta causou uma necessidade imperativa de produzir mais quantidade e qualidade de recursos alimentares para as gerações futuras. Durante décadas, toneladas de substâncias biologicamente ativas, sintetizadas para uso na agricultura, indústria, medicina, entre outros, foram despejadas no meio ambiente de forma inadequada. Juntamente com o problema da poluição da água, há uma escassez deste recurso não renovável, devido às mudanças climáticas e à crescente desertificação que o planeta está sofrendo (SPALTRO et al., 2018).

Apesar do consumo doméstico consciente ser de suma importância, a grande maioria do consumo de água é realizado pelos setores industrial, de comércio, agricultura e outros negócios (GRACE; CLIFFORD; HEALY, 2016). Aproximadamente 70% de toda a água disponível no mundo é utilizada para irrigação na agricultura, sendo que no Brasil, esse índice chega a 72% (COELHO JUNIOR et al., 2016). Além disso, os recursos hídricos são fundamentais para a viabilidade econômica das empresas do setor de recursos naturais. Na mineração, produção de petróleo e gás, silvicultura e produção de energia hidrelétrica, as empresas usam água para fins como refrigeração, diluição, geração de energia e processamento. Esses usos podem levar a impactos

ambientais, sociais e econômicos negativos (DE LOË; MURRAY; BRISBOIS, 2016).

A vontade pública e política de aceitar os impactos do uso industrial da água como parte do custo de fazer negócios tem declinado acentuadamente em todo o mundo. Como resultado, as empresas são confrontadas com múltiplas pressões relacionadas ao uso de recursos hídricos, incluindo aumento de custos, regulamentações cada vez mais restritivas, redução da disponibilidade de água e crescente crítica pública às práticas de uso e gestão da água industrial (DE LOË; MURRAY; BRISBOIS, 2016).

O setor de água é considerado um setor com crescente necessidade de melhorias tecnológicas, já que tem sofrido elevado risco e impacto mundial. Principalmente no contexto de sustentabilidade, a água tem um papel chave e, portanto, sua preservação, assim como, reciclagem e reuso, tem sido amplamente discutidos (DE MULDER et al., 2016). A inovação é considerada crucial para enfrentar os desafios no setor de água. A complexidade dos desafios significa que são necessárias soluções inovadoras que incluem não só novas tecnologias sustentáveis para tratamento de água, mas também novos modelos de negócios e novas formas de governança que estimulem e apoiem a inovação tecnológica (SOUSA-ZOMER; CAUCHICK, 2016).

2.2.1. Pesticidas

Os pesticidas referem-se a uma vasta gama de compostos, tais como fungicidas, inseticidas, herbicidas e hormônios de crescimento das plantas, para controlar as pragas que destroem as colheitas. A utilização de pesticidas representa riscos para a saúde humana, para espécies não visadas e para o meio ambiente, devido aos seus efeitos toxicológicos não específicos (SAYLAN et al., 2017).

O Brasil é o maior usuário de pesticidas da América Latina, seguido por Argentina, México e Colômbia (ALFONSO et al., 2017). Em nível mundial, o consumo de pesticidas é dominado pela China, seguido por Estados Unidos,

Brasil e Argentina (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2018). A Tabela A.1, do Anexo A, apresenta o consumo anual de pesticidas, em toneladas, dos principais países consumidores, entre os anos de 2012 e 2015.

Campanhas para controle de vetores de doenças e aumento da produção de alimentos para abastecer a população mundial resultaram em maior uso de pesticidas em todo o mundo. Esta utilização de agrotóxicos em áreas agrícolas e urbanas representa a principal fonte de poluição destes compostos na água subterrânea. Grande parte dos pesticidas produz efeitos prejudiciais para a saúde nos sistemas imunológico, nervoso, respiratório, endócrino e reprodutivo (ALFONSO et al., 2017).

Ao mesmo tempo, os pesticidas são vitais na produção agrícola, pois aumentam a produtividade. Assim, é um desafio para as comunidades científica e tecnológica manter um equilíbrio entre a utilização dos compostos agroquímicos em setores agrícolas, e os riscos para a saúde emergentes de seus usos. Por um lado, a sua aplicação em campos agrícolas protege as culturas e resulta em uma produção melhorada. Por outro lado, os compostos eventualmente se infiltram em sistemas de água subterrânea, criando vários tipos de doenças, alergias e outros distúrbios fisiológicos (SAINI; BAGRI; BAJPAI, 2017).

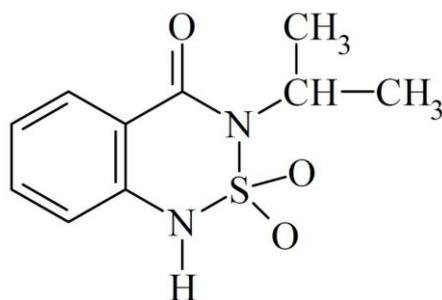
Fontes de água no meio ambiente estão sob ameaça por causa das toneladas de pesticidas usados anualmente na agricultura. Uma vasta gama de fármacos e seus metabolitos, bem como pesticidas, foram encontrados em plantas de tratamento de águas residuais, afluentes e efluentes, conseqüentemente em águas superficiais, e também em concentrações de vestígios na água potável e na água da torneira. As estações de tratamento de águas residuais não foram construídas para tratar e remover esses tipos de compostos e, conseqüentemente, uma grande quantidade deles pode entrar no sistema hídrico (KLANČAR et al., 2016).

Assim, a capacidade de detecção e eliminação de pesticidas em águas residuais deve ser considerada como uma questão importante em termos de controle da carga ecológica. A sua potencial atividade contra organismos não visados é uma das principais razões para a aplicação de tecnologias mais avançadas para a detecção e degradação de pesticidas na água (KLANČAR et al., 2016).

2.2.2. Bentazona

O Brasil, desde a década de 70, destaca-se como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, principalmente de herbicidas. Muitos desses herbicidas são altamente tóxicos, como é o caso do Basagran[®], que tem como ingrediente ativo a bentazona, do grupo químico das benzotiadiazinonas, sendo um herbicida pós-emergente seletivo às culturas de soja, arroz, feijão, milho e trigo, recomendado no controle de diversas plantas daninhas (BESSEGATO; SANTOS; LINDINO, 2012). A estrutura química da bentazona (2,2-dióxido de 3-isopropil(1H)-benzo-2,1,3-tiadiazin-4-ona) é apresentada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura química da Bentazona.



Fonte: Adaptado de Simões (2005).

A bentazona é um dos herbicidas mais utilizados na agricultura e na jardinagem. Como é um herbicida de contato, afeta as partes da planta onde é aplicado, sendo absorvido pela folhagem e, em menor grau, pelas raízes. Em todos os casos, é rapidamente metabolizado, conjugado e incorporado como os componentes naturais da planta. A bentazona é pouco solúvel em água e pouco volátil, mas a bentazona de sódio, a forma disponível comercialmente, é muito mais solúvel. No solo, em condições aeróbicas, a bentazona apresenta uma

meia-vida curta, de 4 a 49 dias, porém ela é muito móvel, podendo contaminar as águas subterrâneas (SPALTRO et al., 2018).

Os pesticidas podem ser classificados quanto à toxicidade e quanto ao potencial de periculosidade ambiental, conforme Tabelas B.1 e B.2 do Anexo B. A bentazona é um agroquímico da classe toxicológica I – extremamente tóxico e nocivo por ingestão e que pode causar sensibilização em contato com a pele. Em longo prazo, pode causar efeitos danosos ao ambiente aquático, sendo pertencente à classe ambiental III – perigoso ao meio ambiente, por ser altamente móvel, apresentando alto potencial de deslocamento no solo e podendo atingir principalmente as águas subterrâneas. Possui ainda característica de ser altamente persistente no meio ambiente, ou seja, de difícil degradação (BESSEGATO; SANTOS; LINDINO, 2012).

2.2.3. Eletrodos para Detecção de Bentazona na Água

Várias técnicas analíticas são utilizadas para a determinação de bentazona na água e nos solos, tais como cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC – *High performance liquid chromatography*). Contudo, essas técnicas são demoradas, já que as amostras exigem pré-tratamentos complicados, além de equipamentos caros e operadores bem treinados e, portanto, não são consideradas satisfatórias para detecções rotineiras (CEREJEIRA; DELERUE-MATOS; VAZ, 2002; ZHENG et al., 2017).

Entretanto, as propriedades de oxidação eletroquímica da bentazona permitem a aplicação de métodos eletroquímicos para a determinação do pesticida em produtos comerciais (NOROUZI et al., 2015). A detecção eletroquímica é um método mais simples, mais rápido e mais econômico (ZHENG et al., 2017). De um modo geral, as técnicas eletroquímicas apresentam excelente sensibilidade, relativa simplicidade, baixo custo, curto tempo de análise, pouca preparação de amostra e são portáteis (BOLAT et al., 2018).

Assim, métodos eletroquímicos para determinação de bentazona têm sido desenvolvidos, por meio de aplicação de detecção voltamétrica baseado nas propriedades eletroquímicas do analito (CEREJEIRA; DELERUE-MATOS; VAZ, 2002). Diferentes sensores têm sido estudados baseados em carbono nanoestruturado, como nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido, além de nanopartículas de carbeto de silício. Como possuem elevada área superficial, eles permitem uma condição de rápida transferência de elétrons no composto redox (NOROUZI et al., 2015).

A grande limitação deste método é, contudo, a formação de produtos de reação que são fortemente adsorvidos na superfície do eletrodo. Isto significa que é necessária uma limpeza frequente do eletrodo, o que é impróprio para determinações de rotina e pode levar a uma análise irreproduzível. O método pode, além disso, ser utilizado apenas para a análise de amostras contendo quantidades relativamente grandes de bentazona, devido ao seu elevado limite de detecção. O grande desafio é, portanto, desenvolver um eletrodo capaz de reduzir estas limitações do método eletroquímico (CEREJEIRA; DELERUE-MATOS; VAZ, 2002).

2.3. Materiais

2.3.1. Fibras de Carbono

Os materiais carbonosos constituem uma classe de materiais com alto interesse científico e tecnológico, devido a sua ampla aplicabilidade e, assim, têm se destacado em ambos os setores de água e energia individualmente (QIU et al., 2015; ZHANG, 2015). Neste contexto, as fibras de carbono têm sido utilizadas em materiais compósitos, juntamente com outros materiais carbonosos, como nanotubos de carbono e grafeno, assim como, polímeros condutores, visando principalmente aplicação em supercapacitores (JIANG et al., 2015).

As fibras de carbono são materiais com elevada resistência mecânica e baixo peso, que contêm pelo menos 90% de carbono em sua composição, e são

obtidas pela carbonização controlada de precursores apropriados (ALMEIDA, 2007). Elas oferecem elevado módulo de elasticidade e são muito utilizadas como reforço em materiais compósitos. Estes materiais são adequados para aplicações que exigem resistência mecânica, rigidez, baixo peso e resistência à fadiga, além de resistência a temperaturas elevadas e inércia química. As fibras também apresentam boas condutividades elétrica e térmica, e baixo coeficiente linear de expansão térmica (TIWARI; BIJWE, 2014).

O método de obtenção das fibras de carbono constitui-se na polimerização do precursor, seguido do processo de fiação e estabilização oxidativa entre 200 e 300°C, e de carbonização em atmosfera inerte. Geralmente são produzidas a partir de materiais orgânicos termofixos tais como celulose, resinas fenólicas, poliácridonitrila (PAN) e materiais à base de piche. O processo consiste basicamente na preparação da solução do polímero ou da fusão da matriz precursora, seguido de um processo de extrusão através de uma matriz ou fiação, resultando na forma de uma fibra fina. O tratamento térmico ocorre numa faixa de temperatura final que pode variar entre 1000 e 2000°C (NEWCOMB, 2016).

Variando-se o tipo ou composição do precursor, além das condições de processamento, uma variedade de tipos de fibra, com diferentes propriedades, pode ser obtida. Aproximadamente 95% das fibras de carbono utiliza PAN como precursor, contendo uma pequena quantidade de comonômero para melhorar a solubilidade e facilitar o processamento das fibras. O piche também é bastante utilizado como material precursor, geralmente resultando em fibras com maior módulo de elasticidade e maiores condutividades térmica e elétrica, ao longo da direção das fibras (HUSON et al., 2014).

A PAN é um polímero atático (grupos laterais posicionados de maneira aleatória em um ou no outro lado da cadeia) linear, que contém grupos nitrila altamente polares, ligados à estrutura principal de carbonos. A característica altamente polar dos grupos nitrila causa uma forte interação dipolo-dipolo que age no entrelaçamento das fibras, permitindo que o polímero seja solúvel somente em

solventes altamente ionizáveis, aumentando o seu ponto de fusão (MEDEIROS, 2009).

As fibras de PAN podem ser obtidas através de dois processos. No processo a seco, o precursor é fundido e pressionado através de uma fieira, que contém pequenos capilares. Ao deixar a fieira, o polímero resfria e se solidifica na forma de fibras. No processo de fiação a úmido, uma solução concentrada do polímero é diluída em um solvente apropriado, que forma uma solução com viscosidade adequada ao processo de fiação. Essa solução é pressionada através de uma fieira em um banho de coagulação e, ao emergir dos capilares, o polímero precipita na forma de fibras (PARK; HEO, 2015). Estes processos geram fibras PAN com morfologias diferentes. O processo de fiação a úmido origina fibras com seção transversal circular, enquanto a fiação a seco produz fibras com seção transversal com formato de feijão (MEDEIROS, 2009).

A conversão do precursor PAN em fibra ocorre em três estágios sucessivos. O processo se inicia com a estabilização oxidativa do precursor PAN, que é estirado e simultaneamente oxidado entre 180 e 300°C. Nesta etapa, a fibra PAN termoplástica é convertida em uma cadeia termorrígida cíclica com a incorporação de oxigênio em sua estrutura. Após este estágio, a fibra é submetida a tratamentos térmicos em temperaturas entre 800 e 1700°C, em atmosfera inerte. No segundo estágio, elementos voláteis são removidos, tais como metano, CO e cianeto de hidrogênio. A última etapa é a grafitização, na qual as fibras são tratadas em temperaturas entre 1500 e 3000°C, originando um material com alto módulo elástico (ALMEIDA, 2013).

Recentemente, as fibras de carbono têm recebido considerável atenção, devido a sua elevada área superficial, além de serem comercialmente disponíveis e de relativo baixo custo. Sua área mesoporosa proporciona a utilização das fibras como eletrodos em capacitores eletroquímicos de dupla camada, os quais têm se destacado como dispositivos de armazenamento de energia de alta densidade de potência e longa durabilidade cíclica (XU et al., 2010).

2.3.2. Filmes de Diamante

Outros materiais de grande destaque em aplicações que envolvem limpeza de água ou armazenamento de energia são os filmes de diamante, tanto microcristalino (MCD – *Microcrystalline diamond*), com tamanho de grão superior a 1 μm , quanto nanocristalino (NCD – *Nanocrystalline diamond*), com tamanho de grão entre 8 e centenas de nanômetros (BHADRA et al., 2009; WANG et al., 2014b).

O grande interesse tecnológico nestes materiais é explicado devido à combinação de suas propriedades, tais como, alta resistência ao desgaste, maior dureza em relação a qualquer outro filme, baixo coeficiente de fricção, inércia química, excelente condutividade térmica (MCD) e biocompatibilidade. A extensa pesquisa fundamental e aplicada sobre o crescimento de filmes de diamante resultou em uma ampla gama de aplicações (FUENTES-FERNANDEZ et al., 2016).

A técnica mais difundida para o crescimento de filmes de diamante é a deposição química via fase vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). O requisito básico é a geração de uma grande quantidade de hidrogênio atômico. A principal forma de diferir a obtenção de um tipo de filme do outro é por meio da adição de um gás inerte ao ambiente de crescimento (CAMPOS, 2013). Geralmente, uma atmosfera rica em hidrogênio (H_2) é utilizada para crescer filmes MCD, enquanto filmes NCD são obtidos com uma atmosfera rica em argônio (Ar) (FUENTES-FERNANDEZ et al., 2016). O gás argônio, apesar de não reagir com as espécies responsáveis pelo crescimento dos filmes, modifica o ambiente de crescimento, tornando possível um controle do tamanho do grão em função da sua concentração (SOUZA, 2011).

Além disso, a inserção de argônio no ambiente de crescimento provoca uma mudança na qualidade do filme depositado, aumentando a quantidade de defeitos e de ligações do tipo sp^2 . Estes defeitos podem ser atribuídos ao processo de desordem na estrutura, que tende a aumentar com o aumento da

concentração de argônio, chegando até mesmo a obtenção de filmes grafíticos ao invés de diamante (BARBOSA et al., 2009). Há também uma redução na temperatura do substrato, em função da alta concentração de Ar, o que ocorre devido às diferenças na condutividade térmica do argônio e do hidrogênio (SOUZA, 2011).

Contudo, filmes NCD também podem ser obtidos sem inserção de um gás inerte, já que o tamanho de grão do diamante é influenciado não só pela composição do gás, mas pela taxa de fluxo, pressão, temperatura, espessura e pré-tratamento da superfície. Além disso, aumentando-se a razão metano/hidrogênio, aumenta-se a taxa de crescimento, o que promove a redução do tamanho de grão, devido à elevada densidade de nucleação do filme de diamante (CONTIN, 2017).

Filmes de diamante produzidos pelo método CVD podem ser dopados com o elemento químico boro (B) para produzir um material semicondutor do tipo p, tendo sua condutividade elétrica em função da concentração de boro. O boro é um elemento trivalente, que quando incorporado à rede cristalina tetraédrica do diamante, de forma substitucional, compartilha ligações com três carbonos, gerando uma lacuna. Essa lacuna se comporta como um portador de carga positivo quando um elétron de valência de um átomo vizinho se desloca para ocupar aquela vaga. Por este motivo, o material é chamado de tipo p (SANTOS, 2013). A desordem causada na rede cristalina pelo dopante é o que provoca o efeito de condutividade. Com o aumento do número de defeitos, a desordem introduzida também aumenta (ASHCHEULOV et al., 2013).

Em termos práticos, filmes de diamante dopado com boro, micro (BDD – *Boron doped microcrystalline diamond*) e nanocristalino (BDND – *Boron doped nanocrystalline diamond*), são considerados como uma alternativa aos eletrodos de carbono tradicionais, já que fornecem ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo, e estabilidades química e mecânica. A descoberta da supercondutividade do BDD abriu novas possibilidades para explorar excelentes

propriedades mecânicas e estabilidade química do diamante combinadas com sua supercondutividade. Assim, os eletrodos BDD têm sido utilizados em eletroanálise, eletrossíntese e tratamento de água (EKIMOV; RALCHENKO; POPOVICH, 2014).

2.3.3. Polímeros Condutores

Atualmente, os polímeros condutores representam uma nova classe de materiais de grandes interesses científico e tecnológico, devido ao fato de possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, alto nível de dopagem e rápida reversibilidade eletroquímica. A possibilidade de transformar os polímeros convencionais em condutores elétricos surgiu nos anos 50, pela introdução de cargas condutoras na estrutura desses materiais, dando origem aos denominados polímeros condutores extrínsecos. Já os polímeros condutores intrínsecos, que conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras, foram descobertos nos anos 70 (FAEZ et al., 2000).

O processo de transformação de um polímero isolante para a sua forma condutora é denominado dopagem, e ocorre através de oxidação ou redução, de forma aleatória e sem alterar a estrutura do material. Diferente dos semicondutores inorgânicos cristalinos, os dopantes não são introduzidos nas cadeias, e sim nas suas vizinhanças, e a interação dopante-cadeia causa deformações e defeitos carregados localizados, que são responsáveis pelo aumento da condutividade (MAIA et al., 2000).

Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que formam íons facilmente, dopantes orgânicos ou poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores. O processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica conhecidos como polárions e bipolaróns, que são responsáveis pelo aumento da condutividade (SIMÕES, 2005).

As ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia dos polímeros condutores intrínsecos fornecem propriedades de condutividades elétrica e iônica a esta classe de materiais. A propriedade de condutividade elétrica possibilita aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos, enquanto a condutividade iônica tem sido usada para criar atuadores, devido à expansão e contração volumétrica. Assim, os polímeros intrinsecamente condutores despertaram o interesse por sua capacidade de aplicação em tecnologias avançadas de detecção e atuação (CULLEN; PRICE, 2018).

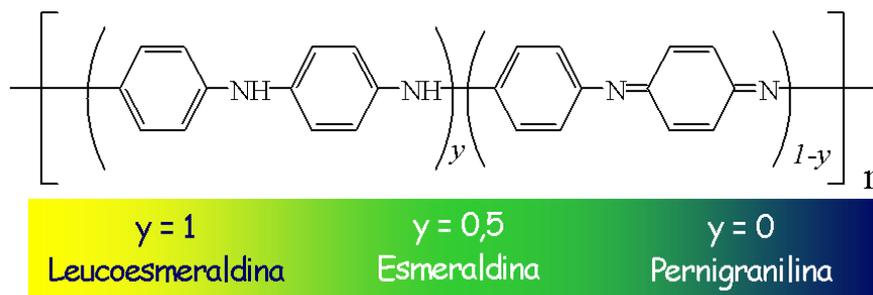
Os polímeros intrinsecamente condutores mais comuns são a polianilina (PAni), polipirrol, politiofeno, poli(p-fenileno) e poli(p-fenileno sulfonado). Eles contêm ligações duplas conjugadas (ligações simples e duplas alternadas) e exibem propriedades como baixo potencial de ionização e alta afinidade eletrônica e, portanto, podem ser facilmente reduzidos ou oxidados (SIMÕES, 2005).

2.3.4. Polianilina

A polianilina é um dos polímeros condutores mais extensivamente estudados, já que pode ser obtida de forma relativamente simples e com baixo custo, além de ser estável à temperatura ambiente e de ser um condutor iônico-eletrônico em uma ampla faixa de potencial. Existem diferentes métodos químicos e eletroquímicos para sua síntese. As técnicas eletroquímicas são aplicadas para obter polímero de alta pureza, enquanto as químicas oferecem a possibilidade de produzir facilmente uma grande quantidade de polímero (BAVIO; ACOSTA; KESSLER, 2014).

A PAni é composta por unidades de repetição que consistem em uma porção que contém dois anéis aromáticos benzenóides (presença de grupo amina), que é a porção reduzida; e outra porção que possui um anel benzenóide e um quinóide (presença de grupo diimina), que é a porção oxidada. O átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação, como mostra a Figura 2.2 (ALMEIDA, 2013).

Figura 2.2 – Estrutura da polianilina, com seus respectivos estados de oxidação.



Fonte: Adaptado de Almeida (2013).

O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênio amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênio imina). Os diferentes graus de oxidação da PANi são designados pelos termos leucoesmeraldina (cor amarela), protoesmeraldina, esmeraldina (cor verde), nigranilina e pernigranilina (cor violeta), quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente (SIMÕES, 2005).

Quanto ao processamento, a PANi pode ser dopada sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associado à cadeia polimérica. Como mencionado, ela pode se apresentar em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina, que possui 50% da sua unidade repetitiva oxidada e 50% reduzida, é a mais estável. A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento no valor da condutividade cerca de 10 ordens de grandeza, em relação à polianilina desdopada. Sendo assim, a PANi no seu estado parcialmente oxidado (esmeraldina) é a forma na qual, após dopagem, alcança os maiores valores de condutividade (ALMEIDA, 2013).

As nanoestruturas poliméricas mostram um melhor desempenho em aplicações tecnológicas, devido às suas características únicas derivadas do tamanho em nanoescala, como alta condutividade elétrica, grande superfície específica, um mecanismo de condutividade iônica-eletrônica e uma elevada capacidade de descarga em relação à massa (BAVIO; ACOSTA; KESSLER, 2014). A

morfologia nanoestruturada da PANi desempenha papel importante no armazenamento de energia, devido à influência no transporte de elétrons e na difusão de íons (GE et al., 2015).

A PANi apresenta muitas aplicações potenciais em eletrodos de baterias leves, dispositivos de blindagem eletromagnética, revestimentos anti-corrosão, e sensores. A PANi condutora elétrica demonstra alta pseudo-capacitância, resultante da existência de estados de oxidação na presença de dopantes e, portanto, é um material promissor para supercapacitores. Diversas propriedades como estabilidade eletroquímica, capacitância, densidade de potência e de energia, podem ser aumentadas utilizando compósitos de PANi com materiais carbonosos. Estes podem ser grafite, fibras de carbono, fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno (LUO et al., 2013). Além disso, os materiais com alto aspecto nanoestruturado, como nanofibras, nanofios e nanotubos, podem ser facilmente percolados, oferecendo assim, maior resistência mecânica e condutividade elétrica (GE et al., 2015).

2.4. Interconexão Água-Energia

Água e energia são insumos considerados indispensáveis para economias modernas. Recentemente, impulsionados pelos três imperativos de segurança de fornecimento, sustentabilidade e eficiência econômica, os setores de água e energia passaram por rápida reforma (HUSSEY; PITTOCK, 2012). Além de essenciais, existe uma dependência entre estes setores. Por exemplo, a produção de energia frequentemente depende da disponibilidade de água, e a obtenção de água limpa requer energia (KUMAR; SAROJ, 2014). Assim, é quando se inter-relacionam que surgem os desafios mais complexos, tanto para os governos quanto para a indústria, consistindo em desenvolver políticas eficazes, processos e ferramentas analíticas que integram a conexão água-energia em decisões políticas e de investimento (HUSSEY; PITTOCK, 2012).

Apesar das interconexões, historicamente esses dois setores têm sido gerenciados de forma independente um do outro. Apenas recentemente, a

conexão água-energia surgiu na pesquisa e no interesse público. A falha em não considerar as interdependências dos dois setores introduz vulnerabilidades, já que restrições de um recurso provocam restrições do outro. Ou seja, secas e ondas de calor criam restrições de água que podem se tornar restrições energéticas, e interrupções da rede elétrica ou outras falhas no sistema de energia podem se tornar restrições nos setores de água e de águas residuais (STILLWELL et al., 2011).

Da mesma maneira que um setor restringe o outro, a economia de um reflete no outro. Assim, metas de conservação de água podem adiar a construção de projetos hídricos caros e de elevado consumo de energia, economizando milhões em custos de construção e operação. Conservação de água, portanto, conserva energia, que por sua vez gera menos custo e reduz as emissões de gases (BALTUTIS, 2013). Como a natureza dos setores de água e energia intercepta tantos aspectos da economia, da sociedade e do meio ambiente, tornou-se perceptivo que estas questões devem ser abordadas a partir de uma perspectiva interdisciplinar (STANFORD WOODS INSTITUTE FOR THE ENVIRONMENT, 2013).

Grupos interdisciplinares de pesquisa têm surgido nesta área, com o objetivo de desenvolver inovações tecnológicas para minimizar o uso de água e energia. Diferentes diretrizes têm sido adotadas, como o desenvolvimento de novos processos e sistemas de purificação de água, com maior eficiência energética (XIE; MURDOCH; LADNER, 2014), assim como novos sistemas de produção de energia, com melhor eficiência hídrica (IBRIC; AHMETOVIC; KRAVANJA, 2014). Na ciência dos materiais, tem-se buscado o desenvolvimento de materiais inovadores, para processos de alto desempenho, em ambos os setores (WANDERA; HUSSON, 2013).

Tanto as fibras de carbono, quanto o diamante e a polianilina, têm sido utilizados em aplicações tecnológicas direcionadas para as áreas de água e energia, tanto individualmente, quanto em compósitos. A combinação destes materiais

proporciona a obtenção de propriedades superiores aos materiais individuais, tornando-os ainda mais atrativos para aplicações como supercapacitores ou em processos de limpeza de água, como, por exemplo, detecção de pesticidas (JIANG et al., 2015; QIU et al., 2015; ZHANG, 2015).

2.4.1. Fibras de Carbono/Diamante para Supercapacitores

O vasto conjunto de aplicações eletroquímicas de eletrodos à base de carbono tem dado origem a uma busca constante para o desenvolvimento de novos materiais, devido à sua importância para processos de superfície, onde durabilidade e eficiência são necessárias. Eletrodos de diamante crescidos em diferentes substratos têm se destacado no estudo eletroquímico, pois oferecem alta sensibilidade, boa precisão e alta estabilidade, quando comparados com o de carbono vítreo e eletrodos de platina (MACPHERSON, 2015).

Filmes de diamante apresentam baixa corrente de fundo voltamétrica e boa relação sinal/ruído, sem qualquer pré-tratamento de superfície convencional. Assim, como um eletrodo de diamante não sofre alterações nas suas propriedades físico-químicas da superfície, ele apresenta todas as qualidades desejáveis de materiais avançados para uso em eletroanálise (YANG; FOORD; JIANG, 2016). Além disso, a resistividade dos filmes de diamante pode ser controlada pelo nível de dopagem, podendo-se garantir uma condutividade adequada ao eletrodo (ULLAH et al., 2015).

De fato, com uma janela de potencial superior a 3V em água, o diamante é promissor para aplicação em supercapacitores aquosos, sendo capaz de promover elevada mobilidade iônica em água. A elevada resistência à corrosão, mesmo em ambientes ácidos e alcalinos, pode promover bom tempo de vida a estes dispositivos. No entanto, eletrodos planares de diamante exibem pouca área superficial e baixa capacitância de dupla camada, o que limita drasticamente o armazenamento de energia. Para superar este problema, filmes de diamante têm sido crescidos em substratos carbonosos porosos, que são idealmente bons coletores de corrente (SCORSONE et al., 2017).

Diversos trabalhos de pesquisa têm utilizado substratos carbonosos porosos para crescimento de filmes de diamante. Varga e colaboradores (VARGA et al., 2017) utilizaram espuma de carbono para crescer filmes de diamante, avaliando e otimizando as propriedades do material em função do pré-tratamento das amostras. Eles conseguiram obter um material com tamanho de poro controlável e que se mostrou promissor para aplicação em supercapacitor. Filmes de NCD foram crescidos por Almeida e colaboradores (ALMEIDA et al., 2007a), sobre substratos de FC tratados a diferentes temperaturas. Os compósitos obtidos apresentaram elevada capacidade específica e também se mostraram promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Ao considerar aplicações eletroquímicas onde eletrodos de carbono são usados com frequência, a associação de filmes de diamante com substrato de FC torna-se uma alternativa para o aumento da vida útil do eletrodo. Além disso, permite a obtenção de eletrodos de diamante poroso com elevada área superficial, o que pode levar a uma alta resposta capacitiva. Da mesma forma, essa combinação pode promover um eletrodo com baixa resistência elétrica, melhorando o desempenho do dispositivo (ALMEIDA et al., 2007a).

2.4.2. Fibras de Carbono/Polianilina para Supercapacitores

Nos supercapacitores de dupla camada elétrica, os eletrodos são constituídos por um material de alta porosidade. O dispositivo é formado por um conjunto de placas do capacitor separadas entre si por um material poroso impregnado em um eletrólito, responsável pela condutividade iônica do meio, e que permite a formação da dupla camada elétrica. Um dos materiais que tem sido extensamente estudado é o carbono em suas várias formas alotrópicas, cujo foco principal é obter eletrodos de elevada área superficial com matriz de baixa resistividade elétrica (ALMEIDA, 2013).

Com relação aos pseudocapacitores, a capacitância é resultado de reações redox rápidas e reversíveis que ocorrem perto e na superfície do eletrodo (LIU; ZHANG, 2004). Este comportamento depende de materiais eletroativos com

vários estados ou estruturas de oxidação, como os óxidos de metal de transição e os polímeros condutores. Em geral, os polímeros condutores apresentam mais vantagens em reação aos óxidos de metais de transição. A polianilina, por exemplo, apresenta vantagens como baixo custo, síntese fácil e boa condutividade (WANG et al., 2018).

A voltametria cíclica da PANi é tipicamente formada por três pares de reações redox em uma ampla faixa de potencial. Estes picos redox embutidos em uma elevada corrente de fundo indicam o comportamento pseudocapacitivo da PANi. Geralmente, eletrodos formados por PANi podem fornecer processos de carga-descarga em uma janela de potencial de 0,8 a 1,0 V. Qualquer dispositivo de PANi com uma janela inferior a 0,6V não é de interesse prático, já que a densidade de energia seria muito baixa para um supercapacitor (EFTEKHARI; LI; YANG, 2017).

Um inconveniente encontrado na aplicação de polímeros condutores como eletrodos em dispositivos de energia está relacionado com a sua baixa estabilidade durante a ciclagem, devido às alterações no volume desses filmes com o processo de dopagem/desdopagem. Esse processo provoca a dilatação/redução no volume do filme polimérico, alterando sua morfologia e comprometendo suas propriedades condutoras. Estas alterações, que ocorrem durante o processo de carga/descarga no polímero condutor, são decorrentes do processo de síntese, principalmente quando a polimerização acontece de forma aleatória, com a incidência de uma grande quantidade de ligações cruzadas (LOTA; KHOMENKO; FRACKOWIAK, 2004).

Uma forma de reduzir este efeito consiste em utilizar uma matriz que serve como molde para o crescimento do polímero. Para tal finalidade, os materiais carbonosos, como fibras de carbono, são excelentes para a orientação das cadeias de polímeros condutores, durante o processo de síntese. Neste sentido, as FC são capazes de melhorar a estabilidade cíclica dos polímeros condutores (ZHOU et al., 2013). Além disso, os materiais carbonosos porosos apresentam

outras propriedades atrativas, tais como elevada área superficial e boa condutividade, além de estabilidades térmica e química. No caso da FC, ainda apresenta custo relativamente baixo. Nesses materiais, o armazenamento de carga elétrica é puramente capacitivo, com ocorrência de acúmulo de cargas iônicas na interface eletrodo/eletrólito (KIM et al., 2004). Ao se incorporar espécies ativas como os polímeros condutores, este comportamento capacitivo pode ser melhorado, aumentando-se a capacitância específica total (XIA et al., 2008).

2.4.3. Diamante e Polianilina para Detecção de Pesticidas

Embora os pesticidas sejam benéficos no aumento da produção agrícola, a sua utilização apresenta sérios riscos para o meio ambiente, devido à contaminação das águas superficiais e subterrâneas, trazendo consequências negativas para a saúde pública. Infelizmente, a falta de técnicas analíticas viáveis, somada ao comportamento dos agentes no ambiente, tornou difícil a determinação da extensão exata da contaminação por pesticidas, já que os métodos tradicionais utilizados no monitoramento de efluentes são caros, demorados e requerem mão-de-obra qualificada (CORDEIRO et al., 2013).

Contudo, processos eletro-analíticos oferecem uma alternativa viável aos métodos tradicionais, já que são rápidos, simples e de baixo custo. A detecção de um pesticida por meio destas técnicas, só é possível se a substância apresentar eletroatividade, ou seja, for oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. A maioria dos pesticidas organo-sintéticos apresenta alta afinidade com mercúrio, motivo pelo qual os eletrodos de mercúrio têm sido utilizados em determinação eletroquímica de pesticidas. Entretanto, o uso e o manuseio de mercúrio têm sido cada vez mais restritivos. Eletrodos modificados que sejam diferentes daqueles contendo mercúrio, e que ampliem a capacidade de análise de pesticidas por técnicas eletroquímicas, têm sido cada vez mais utilizados (SIMÕES, 2005).

Em técnicas eletroanalíticas, a condutividade elétrica é um fator determinante na escolha do material de eletrodo. Um dos materiais amplamente estudados para aplicação em sensores eletro-analíticos é o diamante dopado com boro, tanto para substâncias orgânicas, quanto inorgânicas. O BDD apresenta diversas propriedades atrativas como ampla janela de potencial em soluções aquosas (até 3V), baixa corrente de fundo, baixa taxa de adsorção para moléculas orgânicas, baixa sensibilidade para oxigênio dissolvido, elevada condutividade térmica e estabilidade química (COSTA et al., 2017).

Devido a essas propriedades, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando-se o BDD como material de eletrodo para detecção de pesticidas. Costa e colaboradores (COSTA et al., 2017) desenvolveram métodos voltamétricos para a detecção do pesticida metomil usando eletrodo de BDD, que forneceu resultados satisfatórios para detecção do pesticida em água de rio, água de torneira e formulação comercial. Da mesma forma, eletrodos de BDD foram utilizados por Selva e colaboradores (SELVA et al., 2017) para detecção do pesticida pirimicarb em amostras aquosas, o que permitiu a obtenção de resultados precisos, com um método simples e portátil.

Eletrodos modificados com polímeros também têm sido utilizados para análise de pesticidas por apresentarem características diferenciadas, como boa estabilidade do eletrodo e inúmeras possibilidades analíticas, devido à versatilidade da polimerização eletroquímica. Adicionalmente, possuem maior tolerância a solventes orgânicos, o que é importante para análise de pesticidas e, em muitos casos, apresentam reações eletroquímicas reversíveis, o que é bastante interessante do ponto de vista analítico (KESIK et al., 2014; SANAGI et al., 2013).

Dentre os polímeros condutores, a PAni é um dos mais promissores, pois apresenta excelente estabilidade química combinada com níveis elevados de condutividade elétrica (SIMÕES, 2005). Nguyen e colaboradores (NGUYEN et al., 2016) desenvolveram um compósito de PAni/grafeno para detecção do

pesticida atrazina. Eles conseguiram obter um sensor com baixo limite de detecção, estabilidade aceitável e boa reprodutibilidade. He e colaboradores (HE et al., 2018) também desenvolveram um sensor baseado em esferas de carbono oco e polianilina, para detecção do pesticida malation. Seus resultados mostraram alta seletividade, boa reprodutibilidade e aplicabilidade para detecção de malation.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Fibras de Carbono

As fibras de carbono utilizadas neste trabalho consistem em mantas de fibras descontínuas de carbono, produzidas a partir do precursor poliacrilonitrila (PAN), fornecidas pelo AMR/DCTA. As fibras foram oxidadas a 200°C e submetidas à temperatura de tratamento térmico (TTT) de 1000°C, obtendo-se as amostras denominadas FC1000. Para produção das amostras FC2000, parte das fibras anteriores foi submetida a um tratamento térmico até 2000°C.

3.2. Crescimento dos Filmes de Diamante

Os substratos utilizados para o crescimento dos filmes consistiram em amostras de fibras de carbono (FC1000 e FC2000) nas dimensões 10 mm x 10 mm, com aproximadamente 2 mm de espessura. Antes do crescimento, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento denominado semeadura (*seeding*), que aumenta consideravelmente a quantidade de núcleos de diamante formados no substrato. Este procedimento consiste na imersão dos substratos em uma suspensão de pó de diamante de 250 nm em hexano. O procedimento foi realizado por 2h, em banho de ultrassom.

Os filmes de diamante dopados com boro foram crescidos por deposição química via fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD – *Hot filament chemical vapor deposition*), utilizando 5 filamentos de tungstênio com 125 µm de diâmetro, com pressão no reator de aproximadamente 30 Torr. A dopagem com boro foi realizada por uma linha adicional de hidrogênio, passando por um borbulhador contendo B₂O₃ dissolvido em metanol, na concentração 15000 ppm B/C em solução.

A Figura 3.1 apresenta o reator utilizado para o crescimento dos filmes. Em seu interior, há um porta-substrato onde é posicionada a amostra. Acima dele, são dispostos os filamentos de tungstênio, que são sustentados por porta-filamentos

de molibdênio. Estes são fixados por duas hastes de cobre, conectadas à fonte de energia. A entrada dos gases fica acima dos filamentos, e esta é considerada a região de ativação dos gases, onde o calor irradiado pelos filamentos quebra as moléculas dos gases dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme.

Figura 3.1 – Reator de crescimento de filmes de diamante.



Fonte: Produção do autor.

Para os filmes de diamante nanocristalino dopados com boro (BDND), utilizou-se uma mistura gasosa constituída por 160 sccm de argônio, 38 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano. A corrente aplicada foi de 14 A e a temperatura de 650°C. Foram também crescidos filmes de diamante microcristalino dopados com boro (BDD), utilizando uma mistura gasosa de 198 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano. A temperatura de crescimento foi de 750°C e a corrente aplicada de 21A. O tempo de crescimento foi de 8h para ambos os casos. Desta forma, foram preparadas quatro variações deste compósito binário, sendo elas: BDND/FC1000, BDND/FC2000, BDD/FC1000 e BDD/FC2000.

3.3. Síntese Química da Polianilina

Na preparação do compósito ternário PAni/diamante/FC, as amostras do binário diamante/FC foram mergulhadas em uma solução de NaCl 3 mol/L e HCl 1 mol/L. Após homogeneização e termostatização do meio a -10°C , adicionou-se 0,1 mol/L de anilina destilada. Utilizou-se como oxidante uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,035 mol/L em NaCl 3 mol/L HCl 1 mol/L, que foi adicionada lentamente. As amostras foram obtidas com diferentes tempos de deposição, 10, 30 e 60 min. Após o término da reação, o material obtido foi lavado com solução ácida e seco a vácuo. Assim, foram obtidas diferentes combinações de compósitos ternários.

Para avaliar a influência da estrutura da FC e da morfologia dos filmes de diamante, as seguintes combinações foram produzidas: PAni/BDD/FC1000, PAni/BDD/FC2000, PAni/BDND/FC1000, PAni/BDND/FC2000. Estas amostras foram obtidas com tempo de deposição de PAni de 60 min.

Para avaliar a influência do tempo de deposição de PAni, os seguintes compósitos foram produzidos: PAni10/BDD/FC2000, PAni30/BDD/FC2000, PAni60/BDD/FC2000, PAni10/BDND/FC2000, PAni30/BDND/FC2000, PAni60/BDND/FC2000. Estas variações foram realizadas apenas para FC2000, já que esta apresentou melhores resultados que a FC1000. PAni10, PAni30 e PAni60 referem-se aos tempos de deposição de PAni de 10, 30 e 60 min, respectivamente.

Para avaliar a importância do filme de diamante, foram também produzidos compósitos binários sem diamante: PAni60/FC1000, PAni10/FC2000, PAni30/FC2000, PAni60/FC2000. Novamente, a variação do tempo de deposição de PAni foi feita apenas para a FC2000.

3.4. Síntese Eletroquímica da Polianilina

Os compósitos ternários obtidos a partir da síntese química da PANi mostraram-se inadequados para utilização na detecção de bentazona, pois apresentaram elevada corrente de fundo e comportamento resistivo quando aplicados para tal finalidade. Desta forma, novos compósitos ternários foram produzidos por meio da síntese eletroquímica da PANi. Apenas amostras com substrato de FC2000 e filme de BDD foram selecionadas para este procedimento, já que estas apresentaram melhores resultados.

Para esta síntese, utilizou-se uma célula convencional de vidro contendo 25 mL de H₂SO₄ 0,5 mol/L, que foi previamente resfriada a 0°C. Em seguida, 0,1 mol/L de monômero de anilina destilada foi adicionado. As amostras foram imersas individualmente nessa solução, atuando como eletrodo de trabalho, para o crescimento dos filmes de PANi. Uma rede de platina (Pt) foi usada como contra-eletrodo e Ag/AgCl (3 mol/L KCl) como eletrodo de referência. Após o término da reação, o eletrodo foi lavado com solução ácida e seco a vácuo.

Foram utilizadas duas metodologias distintas para a síntese eletroquímica:

Metodologia A: Utilizou-se a técnica potenciodinâmica, submetendo-se o eletrodo a um intervalo de potencial de -0,25 a 0,75 V, por 5 ciclos, com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Metodologia B: Utilizou-se a técnica galvanostática, aplicando-se uma corrente de 5 mA/cm², com tempo de deposição de 10 segundos.

3.5. Técnicas de Caracterização

3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG – *Field emission gun scattering electron microscopy*) foi utilizada para analisar a morfologia dos materiais produzidos, incluindo os compósitos binários de

diamante/FC e PAni/FC, além dos compósitos ternários. As análises de MEV-FEG foram realizadas com o microscópio TESCAN MIRA 3, instalado no LABAS/INPE. Além disso, medidas de rugosidade superficial das fibras de carbono e dos compósitos diamante/FC também foram feitas utilizando este equipamento, através do *software* MeX Alicona.

3.5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para caracterizar estruturalmente os materiais, sendo usada para analisar a FC, para confirmar a presença de diamante, e também, para confirmar a síntese da PAni. Os espectros foram obtidos utilizando-se um equipamento Horiba Scientific LabRAM HR Evolution, localizado no LABAS/INPE, com laser no comprimento de onda de 514,5 nm.

3.5.3. Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar estruturalmente a FC e o compósito binário diamante/FC. Para realização dessas medidas, utilizou-se um difratômetro de raios X convencional PANalytical X'Pert PRO MPD, instalado no LABAS/INPE, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

3.5.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-Ray photoelectron spectroscopy*) foi utilizada para analisar a superfície das FC tratadas a 1000°C e 2000°C, com o intuito de estudar a influência da composição química no crescimento dos filmes. A análise foi realizada em um equipamento KRATOS Axis Ultra XPS, localizado no LABAS/INPE. Utilizou-se uma fonte de raios X de Al monocromática, com energia de 1486,5 eV e potência de 156 W, dada pela voltagem de 15 kV. Os fotoelétrons emitidos foram coletados em um analisador hemisférico de resolução espacial de 15 μm . A varredura do espectro

estendido foi realizada de 0 a 1100 eV, com uma energia de transmissão de 160 eV e resolução de 1 eV.

3.5.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric analysis*) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do compósito ternário. Utilizou-se um equipamento SII Nanotechnology Seiko TG/DTA 6200, instalado na FEG/Unesp. A análise foi realizada na faixa de temperatura de 25 a 900°C, utilizando fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e gradiente de aquecimento de 10°C/min.

3.5.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy*) foi utilizada para caracterizar a PANi obtida na síntese química. Desta forma, após a síntese química, os eletrodos foram removidos, e a solução restante foi filtrada a vácuo e seca em dessecador, obtendo-se PANi em pó, que foi utilizada nas medidas. A análise foi realizada em um equipamento PerkinElmer Instruments Spectrum 100 com acessório de reflexão total atenuada universal (UATR - *Universal attenuated total reflection*), localizado na FEG/Unesp. Os espectros foram obtidos de 4000 a 600 cm^{-1} , com 16 varreduras em resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.7. Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada em uma célula eletroquímica, utilizando uma tela de platina como contra-eletródo e Ag/AgCl (3 mol/L KCl) como eletródo de referência. Os compósitos produzidos foram utilizados como eletródo de trabalho e uma solução de H_2SO_4 1 mol/L foi usada como eletrólito. As medidas foram feitas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAT 302, localizado no Laboratório de Eletroquímica no LABAS/INPE.

O estudo eletroquímico foi feito por voltametria cíclica (VC), curvas de carga e descarga (CD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - *Electrochemical impedance spectroscopy*).

A voltametria cíclica foi realizada no intervalo de potencial de -0,1 a 0,78 V vs Ag/AgCl, com diferentes velocidades de varredura, 1, 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s.

A cronopotenciometria cíclica (testes de carga e descarga) foi realizada em diferentes densidades de corrente, 0,50, 0,75 e 1,0 mA/cm². Esta técnica consiste na aplicação de uma corrente constante na célula eletroquímica, registrando-se o potencial dentro de limites pré-estabelecidos promovendo, deste modo, processos cíclicos de oxidação e redução dos eletrodos.

A partir das curvas de carga e descarga obtidas com 0,50 mA/cm² de corrente, a capacitância específica foi calculada através da Equação 3.1.

$$C = \frac{i \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (3.1)$$

Onde c é a capacitância específica (F/g), i é a corrente aplicada (A), Δt é o tempo de descarga (s), ΔV é a diferença de potencial entre os limites superior e inferior de potencial (V), e m é a massa do material (g), previamente medida. Como a contribuição capacitiva da PAni é muito maior quando comparada aos demais materiais constituintes, nos compósitos com PAni, a massa utilizada no cálculo equivale somente à massa do polímero, obtida pela diferença medida antes e depois da síntese.

A capacitância específica em função do número de ciclos também foi obtida, aplicando-se 1,0 mA/cm² de densidade de corrente. Esta medida foi feita durante 250 ciclos, para se avaliar o comportamento da capacitância dos eletrodos nos ciclos iniciais de carga e descarga.

A técnica de EIS foi utilizada para investigar os processos cinéticos e difusionais das amostras. O princípio da técnica envolve a aplicação de uma pequena perturbação ao sistema eletroquímico em equilíbrio, que pode ser de potencial ou corrente. Foram aplicadas perturbações senoidais com amplitude de $\pm 0,010$ V, na faixa de frequência de 10^{-3} a 10^5 Hz, em potencial de circuito aberto (OCP). Os dados experimentais foram ajustados através do *software* NOVA 1.10.

3.6. Aplicações

3.6.1. Montagem e Avaliação do Dispositivo Supercapacitor

Para montagem do dispositivo, foram utilizados dois eletrodos do compósito ternário PAni60/BDD/FC2000, com área de 1 cm^2 cada. Um eletrodo foi polarizado a $-0,1$ V e o outro a $0,78$ V em meio de H_2SO_4 1 mol/L , de forma a se estabelecer uma diferença de potencial entre eles. O mesmo procedimento foi adotado para montagem de dispositivos com os compostos binários PAni60/FC2000 e BDD/FC2000, com o intuito de avaliar a influência do filme de diamante.

Após a montagem dos supercapacitores, medidas de voltametria cíclica foram feitas na faixa de potencial de $-0,44$ V a $0,44$ V, com velocidades de varredura de 10 , 25 , 50 , 75 e 100 mV/s. Testes de carga e descarga preliminares foram realizados em diferentes densidades de corrente, adequadas para cada dispositivo. Para avaliar o tempo de vida e obter a capacitância em função do número de ciclos, os dispositivos foram submetidos a 3000 ciclos de carga e descarga. Os potenciais de corte foram definidos a partir das curvas voltamétricas em $-0,44$ V e $0,44$ V.

A partir das curvas de carga e descarga, foi calculada a capacitância específica em função do número de ciclos, por meio da Equação 3.1. Também a partir destas curvas, foi calculada a eficiência coulômbica, que é um parâmetro para avaliar a reversibilidade dos processos de carga e descarga dos eletrodos, de acordo com a Equação 3.2.

$$\eta = \frac{tD}{tC} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde tD é o tempo de descarga e tC é o tempo de carga.

A técnica de EIS foi utilizada com os eletrodos ternários antes e após os testes de carga e descarga. Perturbações senoidais foram aplicadas com amplitude de $\pm 0,010$ V, no intervalo de frequência de 10^{-3} a 10^5 Hz em OCP.

3.6.2. Purificação da Bentazona a partir da Solução Comercial

Antes das medidas de detecção, foi realizado o procedimento de purificação da formulação comercial do pesticida bentazona, de acordo com o procedimento proposto por Garrido e colaboradores (GARRIDO et al., 1998). Para o processo, utilizou-se uma alíquota de 25,0 mL do produto comercial. O sal dissódico de bentazona presente na alíquota foi precipitado na sua forma ácida pela adição lenta de aproximadamente 1,6 mL de ácido acético P.A. O precipitado obtido foi separado por filtração a vácuo, utilizando-se membrana de fibra de vidro. O filtrado foi seco em estufa por aproximadamente 40 min a 95°C sem aplicação de vácuo. Uma solução estoque foi preparada através da dissolução de 0,5 g de bentazona em sua forma ácida em 100 mL de etanol absoluto, obtendo-se uma concentração de 0,02 mol/L.

3.6.3. Detecção de Bentazona por Voltametria Cíclica

As amostras de PANi/BDD/FC2000 obtidas pelas duas metodologias, A e B, foram submetidas a medidas de VC para avaliar sua potencial aplicação na detecção do pesticida bentazona. O eletrólito utilizado foi a solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L, que foi preparada a partir de soluções de ácido bórico, ácido acético e ácido fosfórico, todas 0,1 mol/L. O pH da solução foi ajustado gotejando-se KOH 3 mol/L. Além disso, foi adicionado ao eletrólito 1% do surfactante Triton[®] X-100, para evitar adsorção e o consequente envenenamento da superfície do eletrodo (SIMÕES, 2005).

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica, utilizando uma tela de platina como contra-eletródo e Ag/AgCl como eletródo de referência. As amostras foram analisadas em uma faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V em diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 25, 50 e 100 mV/s. Para avaliar a influência do pH do eletrólito, as medidas foram realizadas em três diferentes valores de pH: 2,2; 7,0 e 10,0. A concentração de bentazona utilizada foi de 200 mg/L (800 $\mu\text{mol/L}$).

Para se analisar a importância da PANi na detecção da bentazona, foram também realizadas medidas de VC utilizando-se como eletródo de trabalho a FC2000 e o compósito binário BDD/FC2000. Assim como na etapa anterior, foi utilizado como eletrólito a solução tampão Britton-Robinson (pH 7,0) com adição de 1% de Triton[®]. A faixa de potencial foi de 0,0 a 1,2 V com velocidade de varredura de 5 mV/s. A concentração de bentazona também foi de 200 mg/L.

3.6.4. Detecção de Bentazona por Voltametria de Onda Quadrada

Depois dos estudos de detecção por VC, definiu-se que a metodologia B (técnica galvanostática) é mais adequada para detecção de bentazona. Da mesma forma, o eletrólito com pH 7,0 apresentou melhores resultados. Assim, na detecção por voltametria de onda quadrada (VOQ), foram utilizadas apenas amostras do compósito ternário produzido pela metodologia B, utilizando como eletrólito a solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L com pH 7,0.

Para definir os parâmetros operacionais, primeiramente realizou-se uma variação de frequência (8, 10 e 15 Hz), com amplitude e incremento de potencial fixos (25,05 e 4,95 mV, respectivamente). Em seguida, variou-se a amplitude (19,95 e 25,05 mV), com a frequência e o incremento fixos (8Hz e 4,95 mV, respectivamente). E, por fim, o incremento de potencial foi variado (1,05; 2,55 e 4,95 mV) enquanto a frequência e a amplitude foram mantidas fixas (8 Hz e 25,05 mV, respectivamente). O tempo de equilíbrio utilizado foi de 30 s e o intervalo de potencial de 0,25 a 1,1 V.

Depois de definidos os parâmetros, foram feitas medidas de detecção variando-se a concentração de bentazona, para se obter a curva analítica. Os valores de concentração de bentazona utilizados foram: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg/L, que equivalem a 40, 80, 120, 160, 200, 240, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 $\mu\text{mol/L}$. Foram obtidas 5 curvas de calibração com o mesmo eletrodo. O ajuste da curva foi realizado a partir dos valores médios de corrente de pico (I_p) em cada valor de concentração.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) da curva analítica foram calculados através da Equação 3.3 e da Equação 3.4, respectivamente (BOTTOLI et al., 2004).

$$LD = 3,3 \times \frac{\sigma}{b} \quad (3.3)$$

$$LQ = 10 \times \frac{\sigma}{b} \quad (3.4)$$

Onde σ é o desvio padrão e b é o coeficiente angular, ambos obtidos após o ajuste (*fitting*) da curva analítica.

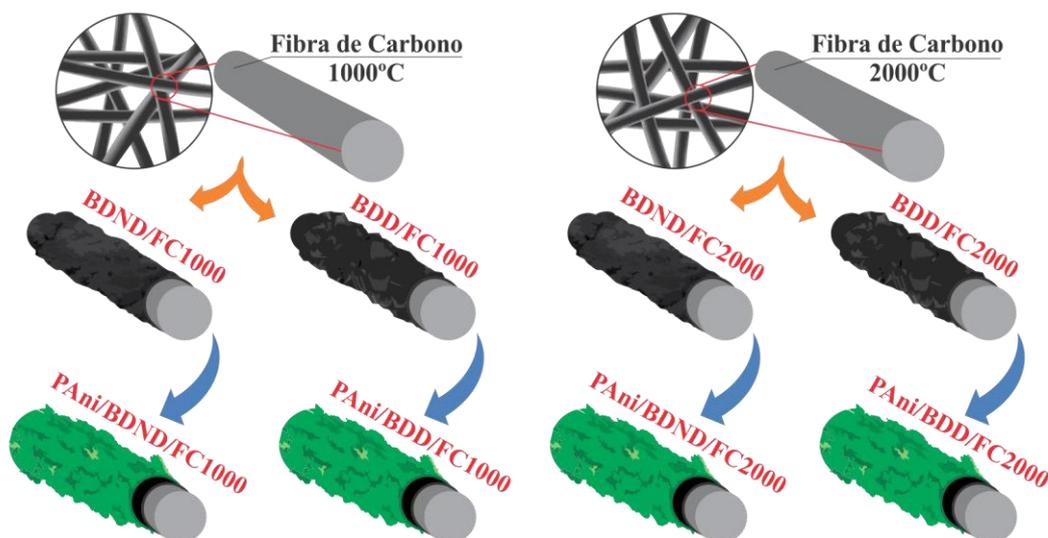
Em seguida, para se confirmar a repetibilidade do sistema, foram realizadas medidas com valores de concentração de bentazona de 45 e 120 mg/L. Como a curva analítica apresentou duas regiões com comportamentos distintos, selecionou-se um valor de concentração para cada região. Foram feitas 5 medidas para cada valor de concentração. Os valores medidos foram quantificados através da equação da reta fornecida pelo ajuste da curva analítica.

Para se averiguar a reprodutibilidade do sistema, foram obtidas curvas de calibração com 5 eletrodos diferentes, variando-se a concentração de bentazona novamente em 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg/L. Da mesma forma, o ajuste da curva foi realizado a partir dos valores médios de corrente de pico (I_p) em cada valor de concentração.

4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS MATERIAIS CONSTITUINTES NO COMPÓSITO TERNÁRIO

Neste capítulo são apresentados os resultados quanto ao estudo da influência da FC e dos filmes de diamante no desempenho do compósito ternário. Visando otimizar as propriedades do compósito para aplicação como eletrodo para supercapacitor, diferentes estruturas de FC foram avaliadas, FC1000 e FC2000, assim como, diferentes morfologias de filme de diamante, BDD e BDND. Desta forma, foram produzidos, além dos respectivos binários, quatro compósitos ternários distintos, como mostra a Figura 4.1. Filmes de PANi foram também depositados diretamente nas FC, formando os compósitos binários PANi/FC1000 e PANi/FC2000.

Figura 4.1 – Diagrama esquemático do processo de fabricação dos compósitos ternários na primeira etapa.



O diagrama esquemático exibe o processo de produção de quatro compósitos ternários distintos, com diferentes FC e filmes de diamante.

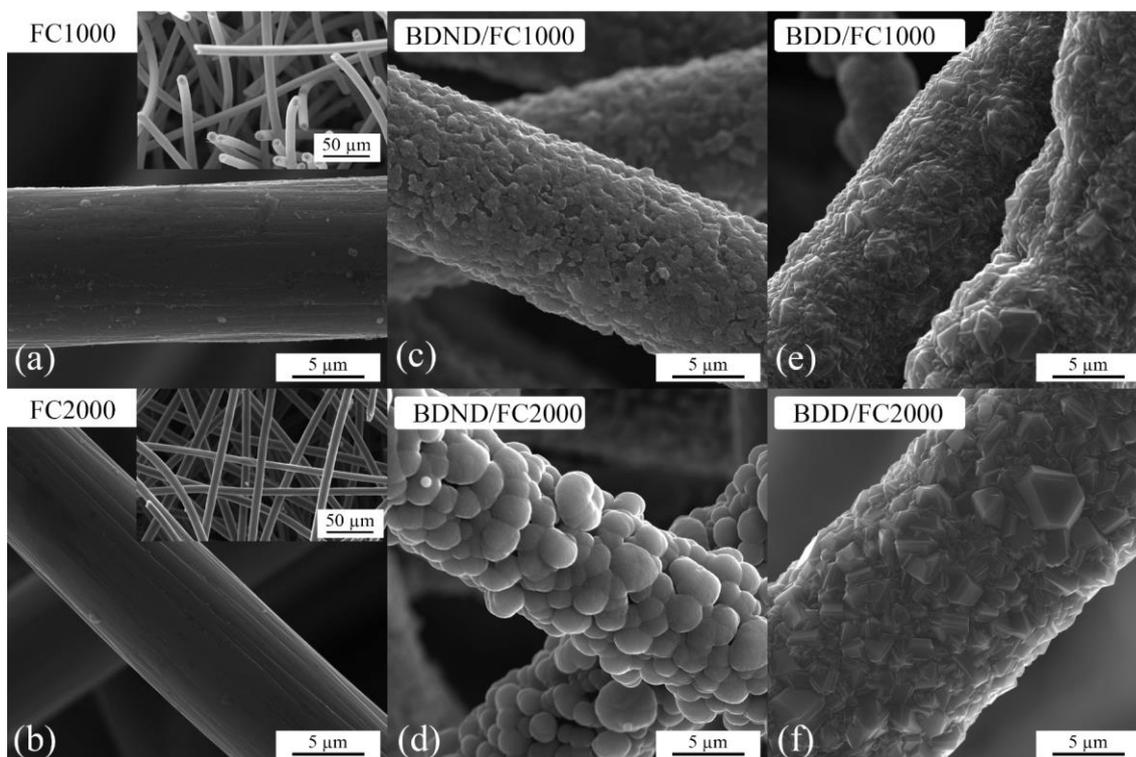
Fonte: Produção do autor.

4.1. Análise Morfológica e Estrutural das FC e dos Compósitos Binários Diamante/FC

As imagens de MEV-FEG das FC (FC1000 e FC2000) e dos quatro compósitos diamante/FC (BDND/FC1000, BDND/FC2000, BDD/FC1000 e BDD/FC2000)

são exibidas na Figura 4.2. Ambas as fibras apresentam as características típicas das FC obtidas através do precursor PAN, com algumas ranhuras distribuídas ao longo da seção longitudinal (ZHANG et al., 2016). Na FC2000, as ranhuras aparentam ser mais profundas do que na FC1000, como mostrado na Figura 4.2 (a) e (b). Esta morfologia característica pode ser atribuída à retenção da morfologia do polímero precursor, que é herdada do acabamento dos furos da fieira (PARK; HEO, 2015). Os *insets* das figuras exibem a distribuição aleatória das fibras nas amostras que, como mencionado anteriormente, constituem-se em mantas de fibras descontínuas de carbono. Além disso, o diâmetro médio da FC1000 é de aproximadamente 11 μm , enquanto o da FC2000 é de aproximadamente 9 μm .

Figura 4.2 – Imagens de MEV-FEG das fibras de carbono e dos compostos binários diamante/FC.



Imagens MEV-FEG de (a) FC1000, (b) FC2000, (c) BDND/FC1000, (d) BDND/FC2000, (e) BDD/FC1000, (f) BDD/FC2000, com aumento de 10000x. Os *insets* nas figuras (a) e (b) exibem imagens das amostras com aumento de 1000x, evidenciando a distribuição aleatória das fibras.

Fonte: Produção do autor.

As imagens dos compósitos diamante/FC, Figura 4.2 (c)-(f), mostram filmes homogêneos com morfologia uniforme envolvendo as fibras. Os filmes BDND, visualizados nas imagens (c) e (d), apresentam uma estrutura de aglomerados de grãos de nanodiamante, enquanto os filmes BDD, nas imagens (e) e (f), exibem a morfologia facetada característica dos filmes microcristalinos (FUENTES-FERNANDEZ et al., 2016).

Além disso, para ambos os filmes BDD e BDND, a espessura do filme de diamante depositado aparenta ser maior sobre a FC2000 do que sobre a FC1000. A amostra BDND/FC2000 apresentou aglomerados maiores do que a BDND/FC1000. Da mesma forma, o tamanho dos grãos de diamante foi maior para BDD/FC2000 do que para BDD/FC1000. Para analisar esta diferença na deposição de diamante, medidas de XPS foram realizadas em ambas as fibras de carbono. A Tabela 4.1 apresenta as porcentagens atômicas de carbono, oxigênio e nitrogênio das fibras.

Tabela 4.1 – Porcentagens atômicas de carbono, oxigênio e nitrogênio das FC, obtidas pela análise de XPS.

Composição (% atômica)			
Amostra	C	O	N
FC1000	82,79 ± 0,31	12,81 ± 0,18	4,40 ± 0,29
FC2000	96,06 ± 0,16	3,94 ± 0,16	-

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado na Tabela 4.1, a FC1000 possui aproximadamente 13% de oxigênio em sua composição superficial, enquanto a FC2000 possui 4%. Este elevado teor de oxigênio contribui para a formação de CO e OH na fase gasosa, no ambiente de crescimento. Assim, dois processos podem ocorrer simultaneamente durante o crescimento do filme de diamante: O ataque do diamante pelo OH e a formação de CO, que remove parte do carbono disponível durante o crescimento do filme, o que pode levar a uma diminuição da taxa de

deposição (MEDEIROS et al., 2012). Portanto, o crescimento de diamante na FC2000 é favorecido pelo seu menor teor de oxigênio quando comparado a FC1000.

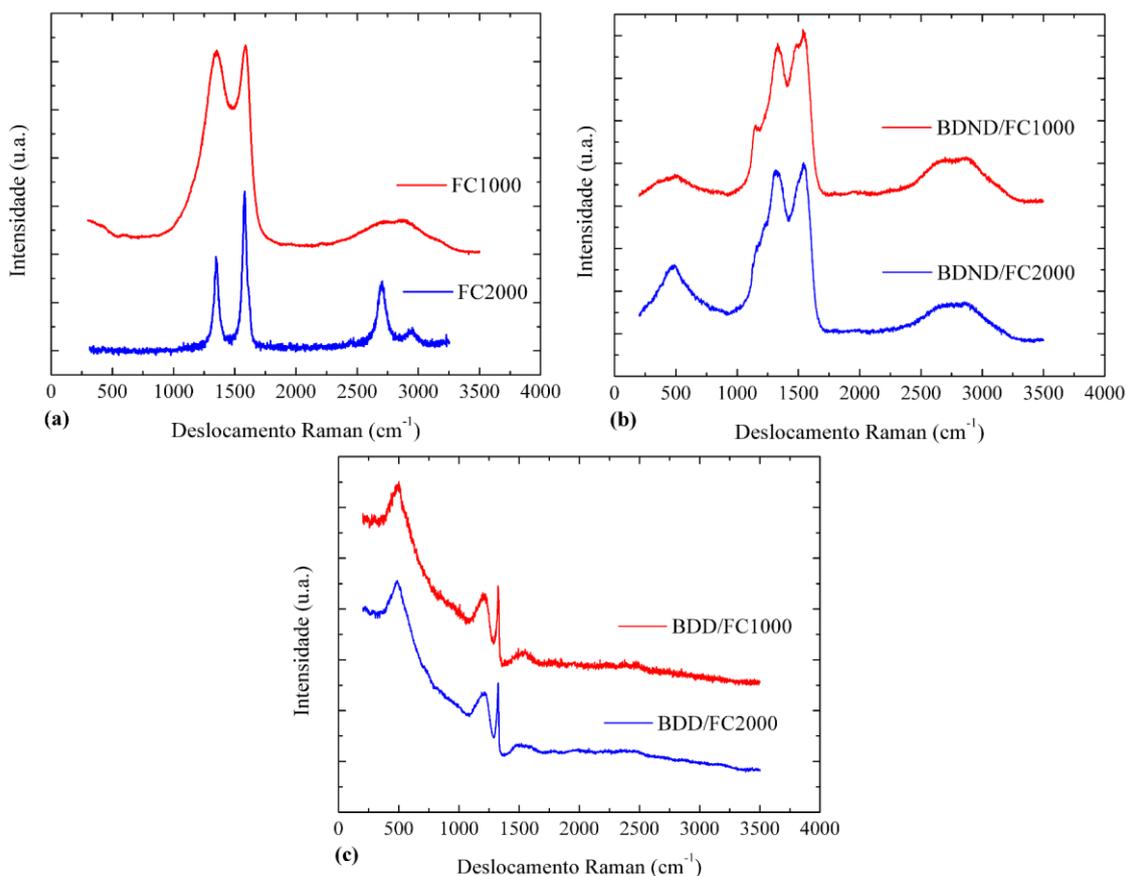
Além disso, a nucleação de diamante por hidrogenação na estrutura pode também ter influenciado essa diferença no crescimento. A adsorção de hidrogênio nas bordas dos planos grafíticos provoca uma leve curvatura, o que gera uma situação energeticamente favorável para a formação da interface grafite/diamante, já que os átomos de carbono do plano basal do grafite têm uma disposição geométrica semelhante aos do plano (111) do diamante. Considerando que a FC2000 possui uma estrutura turbostrática mais organizada e que se aproxima mais à estrutura organizacional do grafite, é esperado um mecanismo similar para formação de diamante. Portanto, este mecanismo também pode estar associado a uma maior taxa de crescimento sobre a FC2000, já que a organização grafítica pode ser favorável ao crescimento de diamante (ALMEIDA et al., 2007b).

A Figura 4.3 mostra os espectros Raman das FC e dos compósitos binários diamante/FC. Como observado na Figura 4.3 (a), a primeira ordem dos espectros de FC mostra a banda D (em aproximadamente 1350 cm^{-1}), que é uma indicação da desordem na estrutura cristalina, assim como, a banda G (em 1590 cm^{-1}), característica da estrutura grafítica ordenada. Como a TTT da FC1000 não é suficiente para organizar sua estrutura, essa fibra possui muitos defeitos na rede cristalina, além de desalinhamentos em camadas lamelares e, assim, o espectro Raman exibe uma banda D larga (WANG et al., 2014a).

No espectro de segunda ordem da FC, podem ser encontradas quatro bandas centradas em aproximadamente 2500 , 2700 , 2900 e 3200 cm^{-1} . A banda G_1' em 2500 cm^{-1} é um par da banda G_2' em 2700 cm^{-1} e elas estão relacionadas ao segundo fônon da banda G. A banda D'' em 2900 cm^{-1} é uma combinação das bandas D e G. Por fim, a banda centrada em 3200 cm^{-1} é chamada banda 2D. Para TTT de 1000°C , não é possível distinguir as bandas de segunda ordem,

devido à desordem da estrutura. Contudo, a temperatura de 2000°C promove uma estrutura mais organizada e, assim, os picos em 2700 e 2900 cm^{-1} podem ser observados no espectro (VOLLEBREGT et al., 2012).

Figura 4.3 – Espectros Raman das FC e dos compósitos binários diamante/FC.



Espectros Raman de (a) FC1000 e FC2000, (b) BDND/FC1000 e BDND/FC2000, (c) BDD/FC1000 e BDD/FC2000.

Fonte: Produção do autor.

Os espectros das amostras BDND/FC, Figura 4.3 (b), mostram a banda D e a banda G, que se deslocou para 1550 cm^{-1} . O deslocamento da banda G para valores menores ocorre, provavelmente, devido ao acoplamento vibracional entre átomos de carbono em uma configuração aromática de fortes ligações sp^2 , associado a um arranjo com fracas ligações sp^3 entre átomos de carbono (KIM; MERZOUGUI; SWAIN, 2009). A banda G', em 2670 cm^{-1} , e outros picos de segunda ordem de menor intensidade, podem ser atribuídos a combinações de

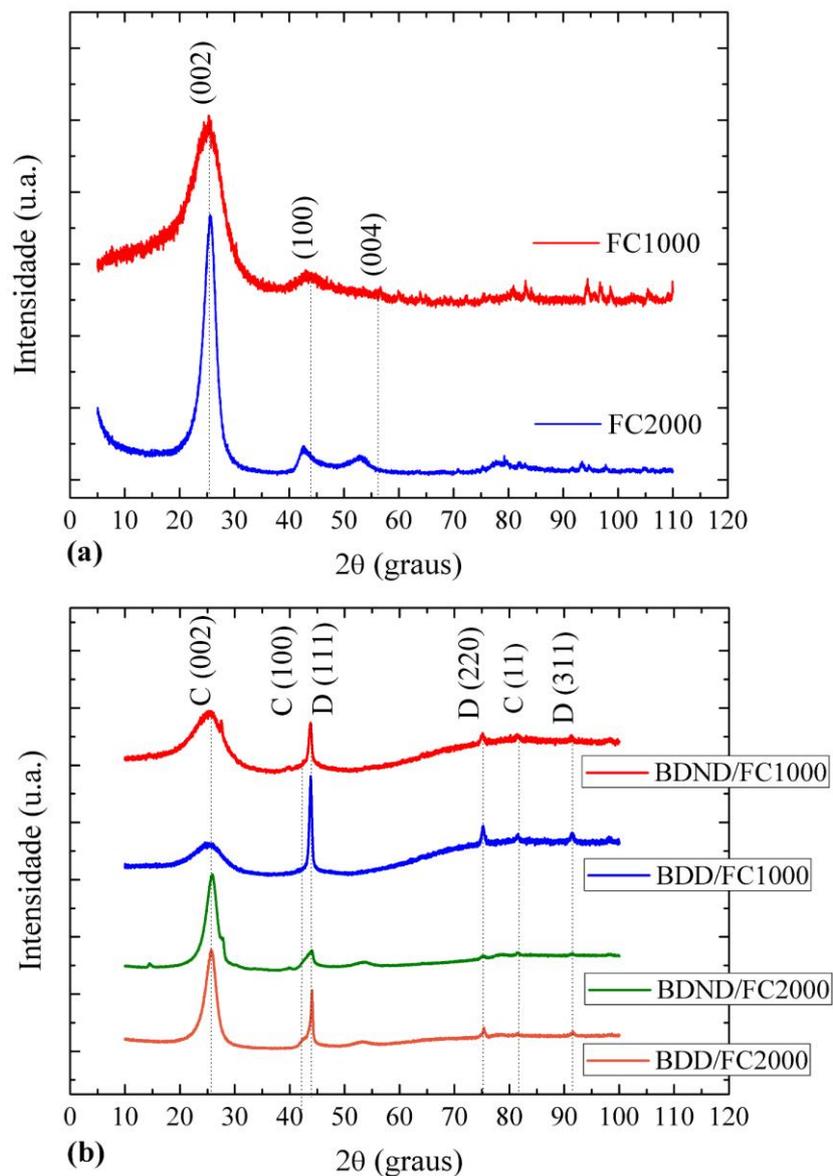
modos ou processos de dupla ressonância (ANTUNES et al., 2006). Além disso, os espectros não mostram o pico do diamante, já que ele é mascarado pelo forte espalhamento de carbono sp^2 , além de ser encoberto pelo alargamento da banda D, o que é característico de diamante nanocristalino quando usada excitação Raman na região visível (WILLIAMS et al., 2006). Por fim, os ombros em 1150 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} são atribuídos a presença de transpoliacetileno (TPA) nos contornos de grão (YOSHIKAWA et al., 2016).

Por outro lado, os espectros das amostras BDD/FC, Figura 4.3 (c), mostram o pico característico do diamante em 1332 cm^{-1} . Além disso, a banda G grafítica também está presente, o que indica que impurezas não-diamante são formadas como resultado da dopagem com boro, especialmente em altos níveis de dopagem (WANG et al., 2017).

Além das bandas mencionadas, em filmes de diamante altamente dopados com boro, é possível ver duas outras bandas no espectro Raman, em aproximadamente 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . A primeira pode ser atribuída à vibração de pares de boro na rede do diamante, enquanto a segunda se refere a desordem induzida pela incorporação de boro na rede (ASHCHEULOV et al., 2013).

É importante mencionar que, como a FC1000 possui uma estrutura menos organizada, com mais defeitos e maior presença de heteroátomos, como mostrado na Tabela 4.1, ela pode proporcionar o crescimento de um filme com maior densidade de carbono sp^2 nos contornos de grão. Assim, a incorporação do boro pode seguir um caminho alternativo para as ligações do tipo sp^2 . Este caminho estaria associado à incorporação de B preferencialmente nos interstícios, ao invés da incorporação real na estrutura cristalina do filme. Neste caso, a maior parte do B estaria presente em sítios que não contribuem para a continuidade dos estados eletrônicos, incluindo os intersticiais, ou impurezas de carbono não-diamante presentes nos contornos de grão do filme (MIGLIORINI, 2015).

Figura 4.4 – Espectros DRX das FC e dos compósitos binários diamante/FC.



Espectros DRX das amostras (a) FC1000 e FC2000, (b) BDND/FC1000, BDD/FC1000, BDND/FC2000 e BDD/FC2000.

Fonte: Produção do autor.

Os espectros de DRX das FC e dos compósitos diamante/FC são exibidos na Figura 4.4. Os espectros das FC, apresentados na Figura 4.4 (a), mostram o pico (002), associado ao espaçamento entre as camadas gráficas; o pico (100), relacionado ao espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfica; e o pico de carbono (004). Para a FC1000, existe um pobre alinhamento

dos planos basais, o que sugere que as camadas gráficas estão altamente estressadas e, portanto, o padrão de difração não mostra picos, mas bandas (YUSOF et al., 2016).

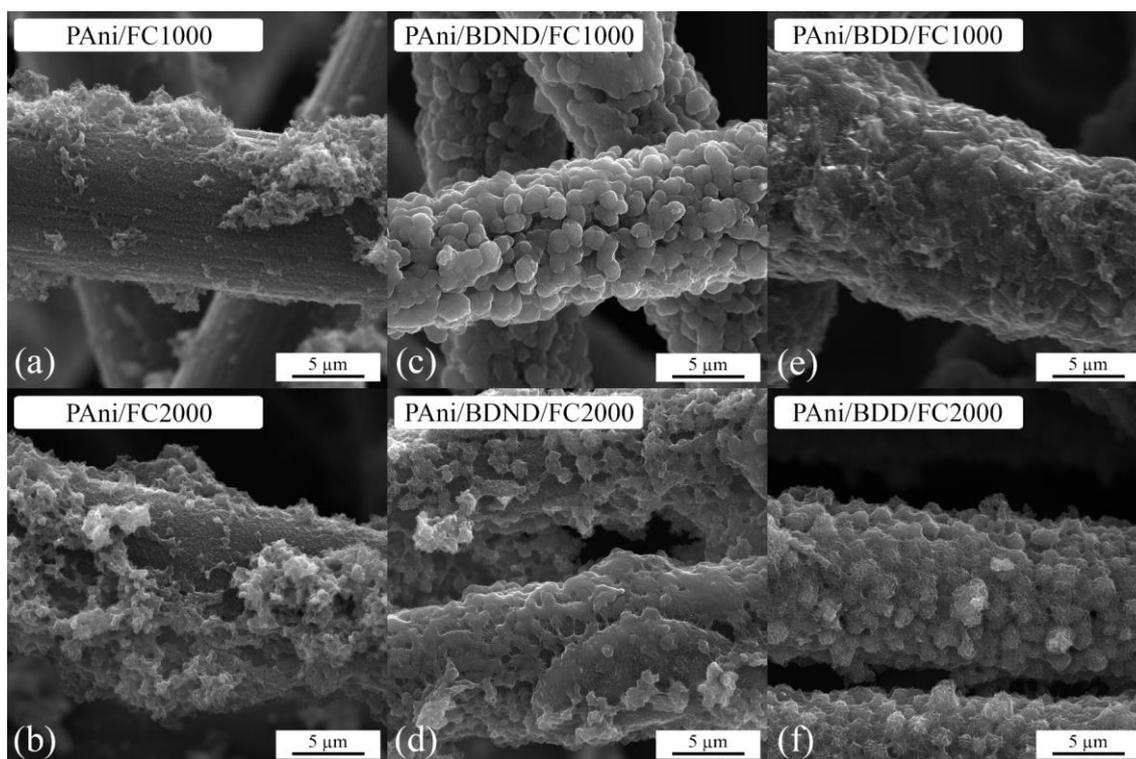
Os espectros DRX dos compósitos diamante/FC, Figura 4.4 (b), também mostram os picos do carbono. Além disso, outro pico característico da FC, o pico C(11), também pode ser observado. De acordo com o modelo de Ruland e Smarsly, átomos que não estão organizados em grafenos produzem um espalhamento adicional, em que a intensidade coerente é a superposição das interferências de intercamadas (conjuntos de picos de difração $00l$) e das interferências de intracamadas (conjuntos de picos de difração hk) (ZICKLER et al., 2006). Assim, o pico C(11) está relacionado a interferências intracamadas.

Além destes picos, a Figura 4.4 (b) mostra os picos de difração do diamante em 44° , 75° e 91° , relacionados aos planos (111), (220) e (311) (LIU; WANG; WENG, 2015) respectivamente, o que confirma a presença de filmes de diamante em todas as amostras. Além dos mencionados, dois picos adicionais podem ser observados nas amostras com filme de BDND, em aproximadamente 14° e 28° , o que pode estar associado ao B_2O_3 da solução de dopagem (WANG et al., 2014c).

4.2. Análise Morfológica e Estrutural dos Compósitos Ternários PAni/Diamante/FC e dos Binários PAni/FC

Filmes de PAni foram depositados nos quatro compósitos diamante/FC, formando as combinações PAni/BDND/FC1000, PAni/BDND/FC2000, PAni/BDD/FC1000 e PAni/BDD/FC2000. As imagens de MEV-FEG são mostradas na Figura 4.5 (c)-(f). Filmes de PAni foram também depositados diretamente nas FC, formando PAni/FC1000 e PAni/FC2000, e suas imagens de MEV-FEG são mostradas na Figura 4.5 (a) e (b).

Figura 4.5 – Imagens de MEV-FEG dos compósitos ternários PAni/diamante/FC e dos binários PAni/FC.



Imagens de MEV-FEG de (a) PAni/FC1000, (b) PAni/FC2000, (c) PAni/BDND/FC1000, (d) PAni/BDND/FC2000, (e) PAni/BDD/FC1000, (f) PAni/BDD/FC2000, com aumento de 10000x.

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado, as amostras estão completamente recobertas pelo filme de PAni com a formação de pequenos aglomerados do polímero. A morfologia do substrato foi mantida, com as fibras envolvidas pela camada polimérica, como esperado para deposição de PAni sobre materiais porosos. Uma característica importante da síntese de PAni é a sua efetividade na preparação de materiais compósitos micro e nanoestruturados, com diâmetro, comprimento e orientação controlados, já que a camada polimérica tende a seguir a morfologia do substrato (BHADRA et al., 2009).

Além disso, a deposição de PAni foi visivelmente mais efetiva na FC2000 do que na FC1000, tanto nas amostras com filmes de diamante, quanto diretamente sobre a fibra. A quantidade de PAni depositada também foi maior sobre os

compósitos binários do que diretamente sobre os substratos de FC. Da mesma forma, a deposição também aparenta ter sido mais efetiva nas amostras com filme BDD do que nas amostras com filme BDND. Assim, as diferentes estruturas de FC e diferentes morfologias do filme de diamante influenciaram diretamente a deposição do filme polimérico.

Para estudar essas diferenças de deposição de PANi, o perfil de rugosidade das amostras foi investigado por MEV-FEG. A Tabela 4.2 mostra a rugosidade média e a altura máxima pico-vale dos perfis de rugosidade das amostras de FC e dos compósitos diamante/FC.

Tabela 4.2 – Rugosidade média (Ra) e altura máxima pico-vale (Rt) dos perfis de rugosidade das FC e dos compósitos diamante/FC.

Amostra	Ra (nm)	Rt (nm)
FC1000	376 ± 14	1685 ± 29
FC2000	1645 ± 29	7530 ± 45
BDND/FC1000	879 ± 23	3920 ± 32
BDD/FC1000	1210 ± 27	5447 ± 41
BDND/FC2000	881 ± 22	3837 ± 33
BDD/FC2000	1246 ± 26	5400 ± 38

Fonte: Produção do autor.

Como observado na Tabela 4.2, a FC2000 tem uma rugosidade média quatro vezes maior do que a FC1000. Da mesma forma, sua altura máxima pico-vale é, também, quatro vezes maior do que a da FC1000. Estes resultados evidenciam que a FC2000 tem, de fato, sulcos mais profundos do que a FC1000, como discutido na Figura 4.2. Este maior valor de rugosidade pode ter favorecido a deposição de PANi sobre a FC2000.

Sabe-se que a FC tem uma estrutura casca-núcleo, em que a casca é, em sua maioria, composta por camadas gráficas relativamente bem organizadas,

enquanto o núcleo tem uma estrutura turbostrática muito menos organizada (ZHANG et al., 2016). Durante o processo de aquecimento, a fibra pode eliminar impurezas na forma de subprodutos voláteis, tais como, metano, hidrogênio, cianeto de hidrogênio, água, gás carbônico, amônia, e diversos outros gases. A liberação de gases resulta em perda de massa da fibra e geração de poros na casca. Geralmente, cerca de 32% da massa é perdida entre 350-800°C, e 13% entre 900-1000°C. Contudo, não há registros de perda de massa em temperaturas superiores a 1900°C, o que indica que isso não ocorre durante o processo de grafitação. Além disso, com o aumento da temperatura, ocorre diminuição do diâmetro da fibra. Da mesma forma, este processo é mais significativo durante a etapa de carbonização (RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007).

Como a FC1000 foi tratada a apenas 1000°C, somente o processo de carbonização ocorreu. Já o tratamento a 2000°C, utilizado para obtenção da FC2000, permitiu não só o início da grafitação, como mostrado no espectro Raman da Figura 4.3, mas também um processo de carbonização mais longo. Isso ocasionou em maior liberação de gases, com maior formação de poros e ranhuras na superfície da fibra, resultando em uma rugosidade mais elevada. Pela mesma razão, a FC2000 pode apresentar maior compacidade das camadas gráficas, resultando em maior redução do núcleo e, portanto, diminuindo o diâmetro da fibra (ZHANG et al., 2016). Como mencionado anteriormente, o diâmetro da FC2000 é aproximadamente 2 µm menor do que o da FC1000.

Essas diferenças na rugosidade das fibras foram também notadas por Musiol e colaboradores (MUSIOL et al., 2016) que observaram uma estrutura homogênea para a FC1000, sem evidência de heterogeneidades ao longo da seção axial da fibra. Por outro lado, as fibras obtidas a maiores temperaturas (2000 e 2800°C) mostraram grande heterogeneidade em suas superfícies.

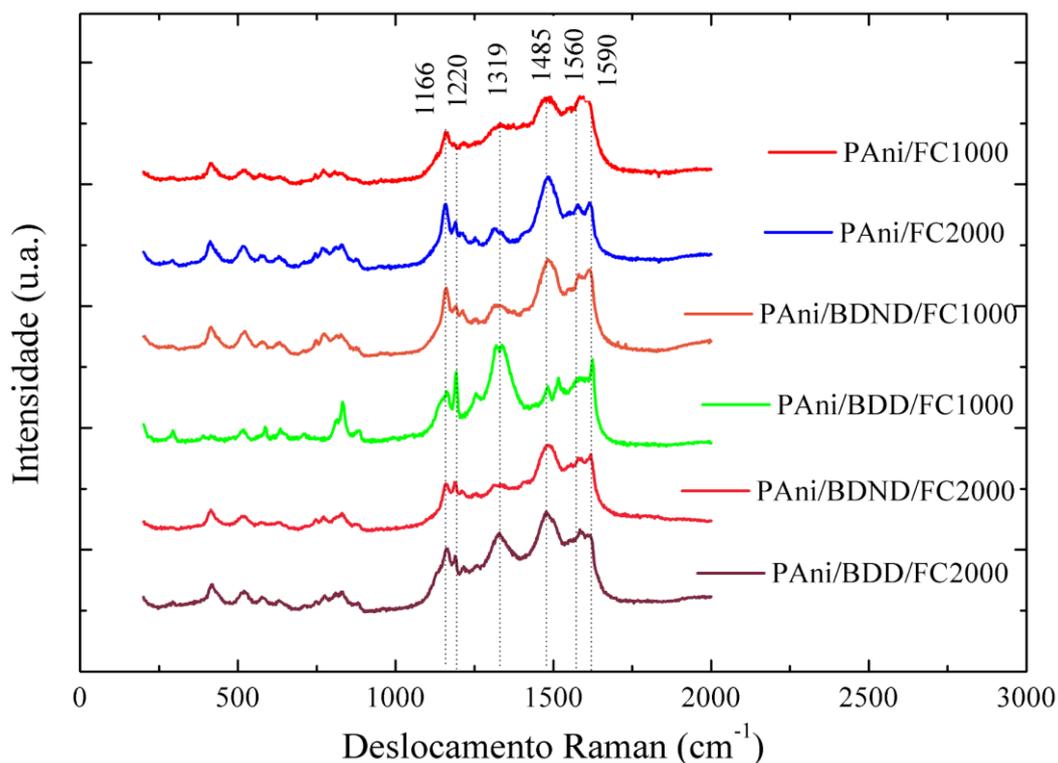
Em relação aos filmes de diamante, BDND/FC1000 apresentou valor de rugosidade semelhante a BDND/FC2000. Da mesma maneira, não houve

diferença significativa entre os valores de rugosidade de BDD/FC1000 e BDD/FC2000. Estes resultados evidenciam a boa reprodutibilidade do crescimento dos filmes de diamante. Por fim, a rugosidade das amostras com filme BDD é maior do que a das amostras com filme BDND, como esperado, o que pode ter levado a uma melhor deposição de PANi, já que o polímero tende a seguir a morfologia do substrato. Portanto, as amostras que apresentaram maior rugosidade mostraram uma tendência a aprimorar a deposição do filme polimérico.

Os espectros Raman dos compósitos ternários são apresentados na Figura 4.6, assim como, os espectros dos compósitos PANi/FC. Considerando os picos da PANi, não houve diferença significativa entre os espectros dos ternários e dos binários, o que comprova que a PANi foi bem depositada em todas as amostras. Nos dois espectros de PANi/BDD/FC, a intensidade do pico do diamante pode ainda ser observada somada aos picos da PANi. Já nos espectros das amostras de PANi/BDND/FC, as bandas D e G foram mascaradas pelos picos da PANi nas mesmas regiões.

Através dos espectros, é possível concluir que a PANi está na forma condutora de sal esmeraldina (ES – *Emeraldine salt*) em todas as amostras. Isso pode ser comprovado pela presença das bandas em 1485, 1560 e 1590 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento das ligações C=N, C–C e C=C dos anéis quinóides, respectivamente. Além disso, o espectro também mostra uma banda próximo a 1319 cm^{-1} , que se refere ao estiramento C–N⁺ (pólarons deslocalizados). Outra característica da forma condutora é a vibração encontrada em 1220 cm^{-1} , atribuída ao retículo polarônico de anéis benzenóides, e em 1166 cm^{-1} , relacionada a forma bipolarônica dos anéis quinóides (RANKA; SETHI; CONTRACTOR, 2016; STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010). Os picos entre 400-1000 cm^{-1} são atribuídos a vibrações por deformações dos anéis (BAIBARAC et al., 2016).

Figura 4.6 – Espectros Raman dos compostos ternários e dos binários PAAni/FC.



Fonte: Produção do autor.

É importante destacar que pólarons e bipólarons são fenômenos portadores de carga, que ocorrem devido ao aparecimento de cargas localizadas ao longo da cadeia, resultando em uma distorção no segmento polimérico. Devido a essa distorção, tem-se uma diferença de energia entre a cadeia que se encontra no estado fundamental e a que está no estado dopado, proporcionando o surgimento de novas bandas eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução, denominadas bandas polarônicas e bipolarônicas. Assim, a formação de estruturas polarônicas e bipolarônicas é responsável pela condutividade dos polímeros condutores (SILVEIRA, 2007).

4.3. Análise Eletroquímica dos Compostos Ternários PAAni/Diamante/FC e dos Binários PAAni/FC e Diamante/FC

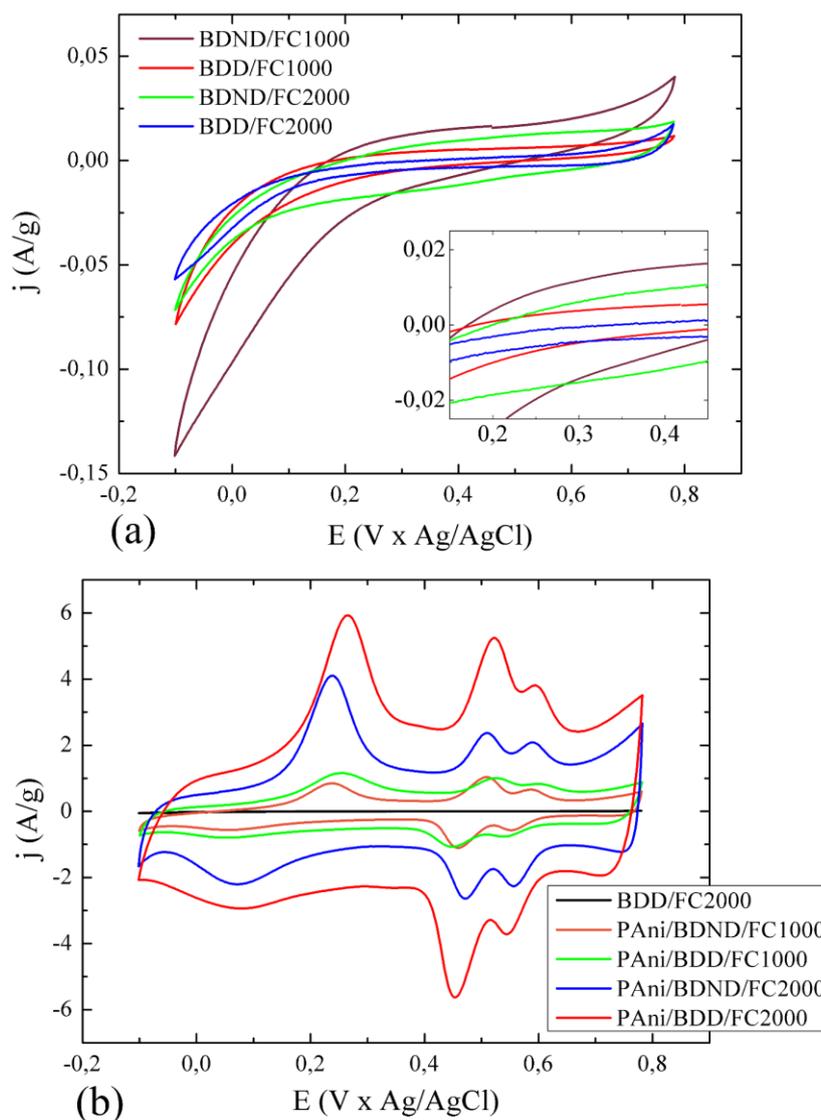
A Figura 4.7 apresenta as curvas VC, realizadas a 5 mV/s, dos compostos diamante/FC (BDND/FC1000, BDND/FC2000, BDD/FC1000 e BDD/FC2000) e

dos ternários (PAni/BDND/FC1000, PAni/BDND/FC2000, PAni/BDD/FC1000 e PAni/BDD/FC2000). Na Figura 4.7 (a), é possível ver que as amostras BDND/FC possuem maior corrente de fundo que os eletrodos BDD/FC, o que é melhor visualizado na ampliação do gráfico. Esta resposta pode estar associada à grande área ativa dos filmes BDND e ao seu elevado conteúdo sp^2 , que pode fornecer mais sítios eletroquimicamente ativos, aumentando a capacitância de dupla camada elétrica, como discutido por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2013). Entre os quatro eletrodos binários, BDND/FC1000 apresentou a maior corrente de fundo, enquanto BDD/FC2000, a menor.

Comparando os substratos de FC, a amostra BDND/FC1000 possui maior corrente de fundo do que BDND/FC2000. O mesmo comportamento foi observado para os eletrodos com filme BDD. Como mostrado no espectro Raman da Figura 4.3, a FC tratada com menor TTT possui uma estrutura menos organizada, associada a uma maior densidade de defeitos, o que gera mais sítios de nucleação. Além disso, durante a deposição do diamante, a taxa de crescimento é limitada devido ao elevado nível de oxigênio, como discutido anteriormente, produzindo filmes que tendem a apresentar morfologias com grãos pequenos e, conseqüentemente, elevada área superficial, o que pode promover elevada corrente de fundo (ALMEIDA et al., 2005).

Contudo, a corrente de fundo não necessariamente está associada ao efeito capacitivo, já que ela também conta com a contribuição da corrente faradáica (PACHECO et al., 2013). Como observado nas curvas VC, os picos de evolução de O_2 e H_2 não estão bem definidos para as amostras com filme BDND, o que pode ter contribuído para o aumento da corrente de fundo. Além disso, a dopagem dos filmes também pode influenciar o efeito capacitivo. Como previamente discutido, amostras com maior densidade de carbono sp^2 , como a FC1000 e os filmes BDND, podem promover menor nível de dopagem, o que pode resultar em um comportamento levemente resistivo, como o observado para a amostra BDND/FC1000.

Figura 4.7 – Voltamogramas dos compostos ternários PAni/diamante/FC e dos binários diamante/FC, realizados em 5 mV/s.



Curvas VC de (a) Compostos diamante/FC, (b) Compostos PAni/diamante/FC, incluindo a curva do BDD/FC2000, para comparação.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.7 (b) exibe as curvas VC dos compostos ternários, assim como, a curva da amostra BDD/FC2000, para comparação. Como observado, os eletrodos ternários mostram um comportamento capacitivo com corrente de fundo muito maior do que a dos binários. Desta forma, o efeito capacitivo dos compostos diamante/FC é insignificante quando comparado ao efeito dos compostos PAni/diamante/FC. Além disso, as curvas dos ternários apresentam

picos bem definidos que são atribuídos aos diferentes estados de oxidação da PANi. Comparando os quatro eletrodos ternários, PANi/BDD/FC2000 tem a maior corrente de fundo, enquanto PANi/BDND/FC1000 possui a menor. Esse resultado pode estar relacionado à quantidade de PANi depositada nos eletrodos, já que as amostras sem PANi apresentaram o comportamento oposto.

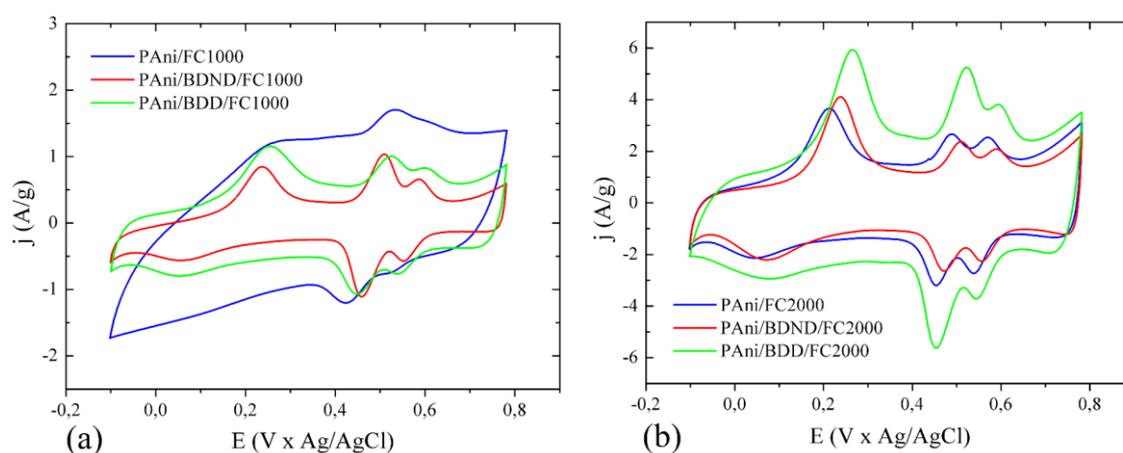
Nas curvas VC dos ternários, os picos redox em 0,28 e 0,05 V são atribuídos à conversão entre os estados leucoesmeraldina/esmeraldina. Os picos em 0,70 e 0,78 V estão relacionados à transição entre os estados esmeraldina/ pernigranilina (LUO et al., 2013). Picos intermediários podem ser notados na região entre 0,40 e 0,60 V, que tem sido associados ao par benzoquinona/hidroquinona e à reação redox orto-aminofenol e benzoquinolina (YOON; YOON; KIM, 2011).

A Figura 4.8 apresenta as curvas VC dos compósitos ternários em comparação com as curvas dos binários PANi/FC. A Figura 4.8 (a) mostra que a amostra PANi/FC1000 tem uma corrente de fundo maior do que os ternários preparados com FC1000, contudo, não apresenta os picos da PANi bem definidos, o que indica uma reversibilidade ruim. Por outro lado, a curva da amostra PANi/FC2000 exhibe os picos bem definidos, como visto na Figura 4.8 (b), apesar de ter corrente de fundo menor do que o eletrodo PANi/BDD/FC2000.

Como mostrado na Figura 4.7, as amostras diamante/FC apresentam uma corrente de fundo muito baixa. Desta forma, para os compósitos ternários preparados com FC1000, os filmes de diamante reduziram a corrente de fundo quando comparados com PANi/FC1000, principalmente o filme BDND. Por outro lado, eles aumentaram a reversibilidade, como observado na Figura 4.8 (a). O mesmo comportamento não foi observado nas amostras preparadas com FC2000, mostradas na Figura 4.8 (b). Neste caso, os filmes de diamante aumentaram a corrente de fundo, já que a FC2000 proporcionou uma melhor deposição de diamante e, conseqüentemente, de PANi, como mostrado nas imagens de MEV-FEG. Essa deposição de PANi mais eficiente provocou o

aumento na corrente de fundo. De modo geral, para todas as amostras, o diamante se mostrou um importante material constituinte, já que ele apresentou uma tendência a melhorar a reversibilidade da PANi, principalmente o filme BDD, que também aumentou a corrente de fundo do compósito. Este aumento da reversibilidade pode estar associado a melhor uniformidade do filme de PANi depositado sobre os substratos de diamante/FC do que diretamente sobre as FC, como mostrado nas imagens de MEV-FEG.

Figura 4.8 – Voltamogramas dos compósitos ternários PANi/diamante/FC e dos binários PANi/FC, realizados em 5 mV/s.



Curvas VC dos compósitos (a) PANi/diamante/FC1000 e PANi/FC1000, (b) PANi/diamante/FC2000 e PANi/FC2000.

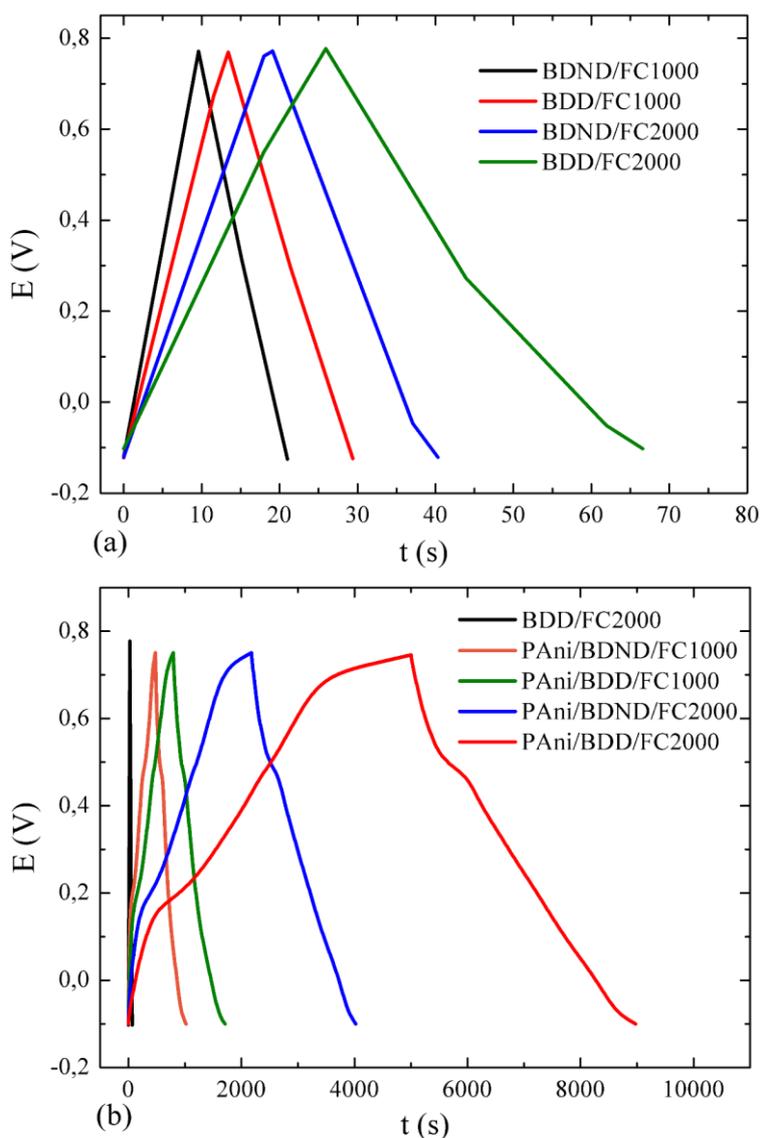
Fonte: Produção do autor.

As curvas de carga-descarga comparativas dos eletrodos ternários e binários diamante/FC, realizadas a $0,50 \text{ mA/cm}^2$, são apresentadas na Figura 4.9. Os tempos de carga e de descarga são muito similares para todas as amostras, o que indica boa reversibilidade eletroquímica. Entre os compósitos binários, BDD/FC2000 possui o maior tempo de CD, enquanto BDND/FC1000 apresenta o menor tempo, como visto na Figura 4.9 (a).

A Figura 4.9 (b) mostra que as curvas dos compósitos ternários são quase lineares com uma pequena curvatura no início, que pode ser atribuída a pseudocapacitância da PANi (JIANG et al., 2015). O tempo de CD mais longo foi apresentado pelo eletrodo PANi/BDD/FC2000, o que indica a maior capacidade

de armazenamento de carga entre os eletrodos estudados. Por outro lado, o menor tempo de CD foi obtido pela amostra PAni/BDND/FC1000. Além disso, a Figura 4.9 (b) também mostra a curva da amostra BDD/FC2000, para comparação. Como observado, o tempo de CD de BDD/FC2000, assim como, de todos os binários diamante/FC, é insignificante quando comparado ao tempo dos compósitos ternários.

Figura 4.9 – Curvas CD dos compósitos ternários PAni/diamante/FC e dos binários diamante/FC, realizadas a $0,50 \text{ mA/cm}^2$.

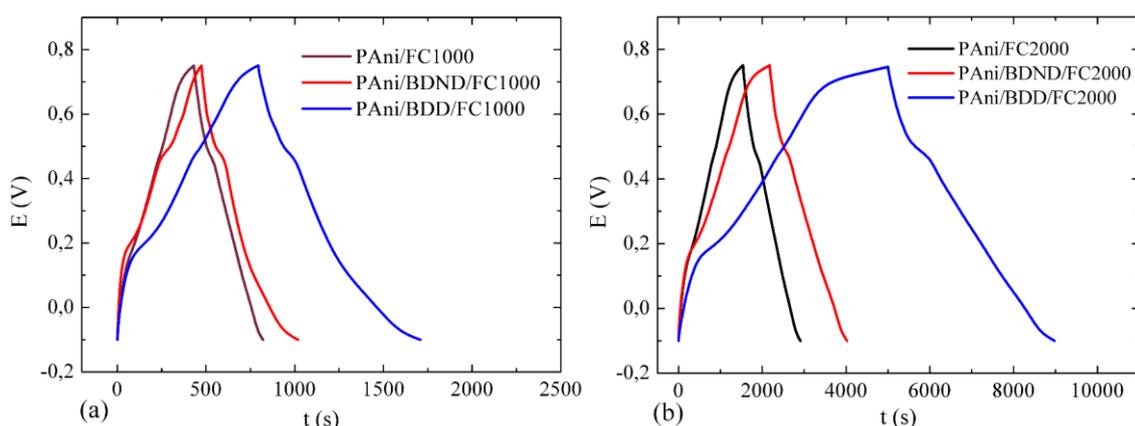


Curvas CD dos (a) Compósitos binários diamante/FC, (b) Compósitos ternários PAni/diamante/FC, incluindo a curva de BDD/FC2000, para comparação.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.10 exibe as curvas CD dos compósitos ternários em comparação com as curvas das amostras PAni/FC. Ambos os eletrodos PAni/FC possuem boa simetria entre os processos de carga e descarga. A amostra PAni/FC1000 apresentou tempo de CD semelhante, porém levemente inferior, ao do compósito PAni/BDND/FC1000, e bem menor do que o tempo do eletrodo PAni/BDD/FC1000, como mostra a Figura 4.10 (a).

Figura 4.10 – Curvas CD dos compósitos ternários PAni/diamante/FC em comparação com os binários PAni/FC, realizadas em $0,50 \text{ mA/cm}^2$.



Curvas CD dos compósitos (a) PAni/diamante/FC1000 e PAni/FC1000, (b) PAni/diamante/FC2000 e PAni/FC2000.

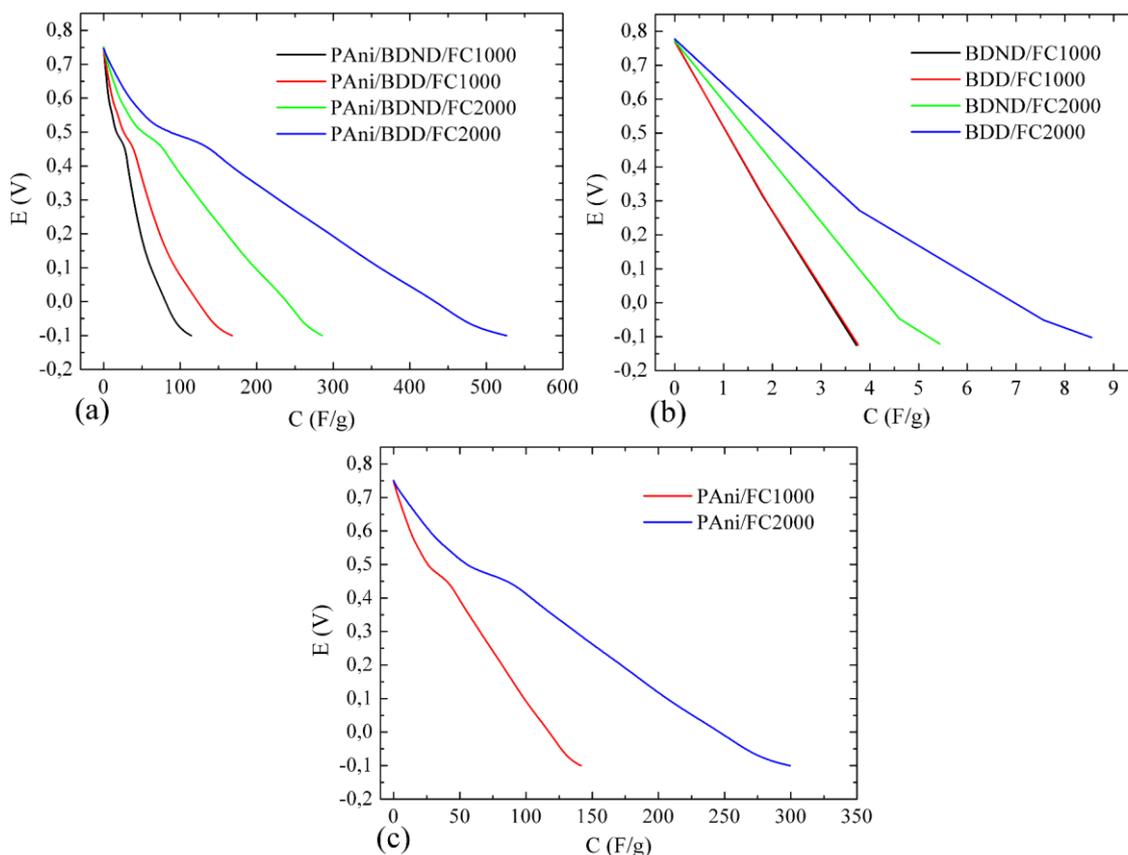
Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, PAni/FC2000 tem menor tempo de CD do que ambos os eletrodos PAni/diamante/FC2000, como exibido na Figura 4.10 (b). Portanto, ambos os filmes de diamante foram capazes de aumentar o tempo de CD dos eletrodos, sendo que o filme BDD foi ainda mais eficiente do que o BDND para este propósito. Todas as medidas de CD foram também realizadas em $0,75$ e $1,0 \text{ mA/cm}^2$, e os comportamentos apresentados se repetiram para todos os valores de densidade de corrente analisados.

Os valores de capacitância específica foram calculados através da Equação 3.1, a partir das curvas CD obtidas com $0,50 \text{ mA/cm}^2$, e estão apresentados na Figura 4.11. Os compósitos ternários, Figura 4.11 (a), possuem capacitância específica na faixa de 100 a 500 F/g aproximadamente; enquanto os eletrodos

diamante/FC, Figura 4.11 (b) exibem valores entre 4 e 9 F/g aproximadamente, o que é irrelevante quando comparado aos valores dos ternários. É importante mencionar que os eletrodos ternários seguiram o comportamento dos compostos binários, em que as amostras com filme BDD e FC2000 apresentaram os melhores valores de capacitância.

Figura 4.11 – Valores de capacitância específica calculados através da Equação 3.1, a partir das curvas CD obtidas com $0,50 \text{ mA/cm}^2$.



Valores de capacitância específica de (a) compostos ternários, (b) compostos binários diamante/FC, (c) compostos binários PANi/FC.

Fonte: Produção do autor.

Além disso, a Figura 4.11 (c) exhibe os valores de capacitância das amostras PANi/FC. Comparando PANi/FC com PANi/BDND/FC, para ambas as fibras, os valores são próximos, o que indica que os filmes BDND não foram capazes de aprimorar a capacitância dos compostos. Da mesma forma, ao comparar PANi/FC1000 com PANi/BDD/FC1000, não há muita diferença entre os valores,

indicando que o filme BDD também não propiciou muita melhoria na capacitância para PANi sobre FC1000. Por outro lado, o filme BDD proporcionou um grande aumento de capacitância para PANi depositada sobre FC2000. Os valores exatos de capacitância específica para todos os eletrodos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores de capacitância específica obtidos a partir das curvas de carga e descarga realizadas a 0,50 mA/cm².

Eletrodo	Capacitância Específica (F/g)
BDND/FC1000	3,7
BDD/FC1000	3,8
BDND/FC2000	5,4
BDD/FC2000	8,6
PAni/FC1000	141,6
PAni/FC2000	299,5
PAni/BDND/FC1000	114,5
PAni/BDD/FC1000	168,1
PAni/BDND/FC2000	285,7
PAni/BDD/FC2000	526,5

Fonte: Produção do autor.

Como observado na Tabela 4.3, PANi/BDD/FC2000 exibiu o melhor valor de capacitância entre todas as amostras, o que é 1,7 vezes maior do que o valor de PANi/FC2000 e 61 vezes maior do que o valor de BDD/FC2000. Pan e colaboradores (PAN; GU; DONG, 2016) também produziram um composto ternário, formado por PANi, MnO₂ e grafeno, com maior capacitância eletroquímica do que cada componente individual, o que eles atribuíram ao efeito sinérgico entre os materiais individuais. Comparando os compostos ternários, a capacitância de PANi/BDD/FC2000 é 4,6 vezes maior que a de

PAni/BDND/FC1000. Apesar de todos os compósitos ternários serem feitos dos mesmos materiais, os resultados mostram que a estrutura e a morfologia dos materiais constituintes afetam diretamente o desempenho eletroquímico do compósito.

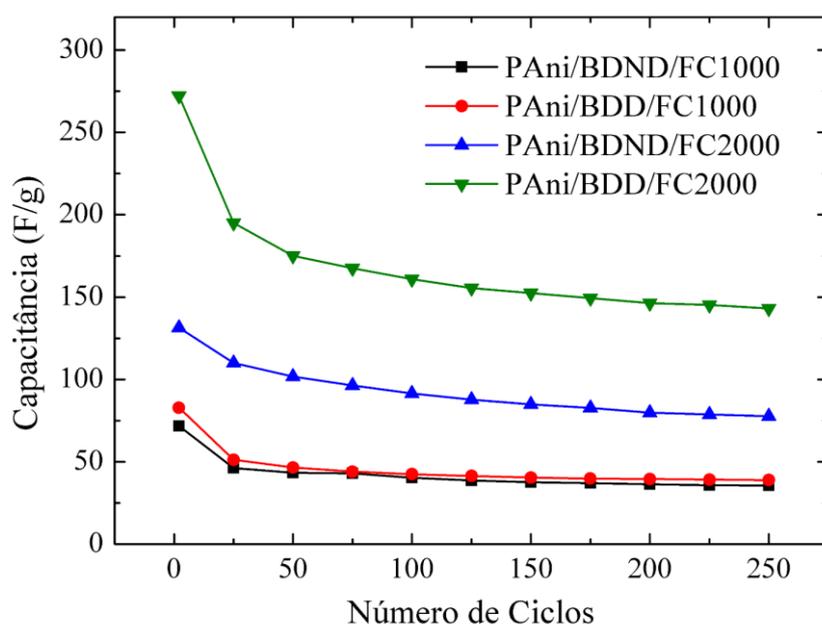
Considerando os resultados obtidos, algumas considerações podem ser feitas. A característica que faz com que os materiais carbonosos sejam atrativos para capacitores de dupla camada elétrica é sua elevada área superficial. Esta característica pode ser aplicada em compósitos carbono/polímero, visando aumentar a área superficial dos polímeros e, conseqüentemente, sua pseudocapacitância. Apesar desses polímeros serem condutores, a resistência interfacial é um problema severo, e o auxílio de um agente condutor como o carbono ajuda a alcançar uma condutividade elétrica apropriada. Por este motivo, compósitos PAni/carbono são bons candidatos para a fabricação de supercapacitores. A razão para um bom sinergismo é a presença de grupos funcionais apropriados que interagem quimicamente com as cadeias da PAni. Desta forma, é possível aumentar a capacitância específica e a estabilidade da PAni significativamente (EFTEKHARI; LI; YANG, 2017).

A Figura 4.12 apresenta a capacitância específica em função do número de ciclos para os compósitos ternários. Os valores de capacitância foram novamente calculados através da Equação 3.1, após realizados testes de CD durante 250 ciclos com $1,0 \text{ mA/cm}^2$ de densidade de corrente. Como observado, todos os eletrodos mostraram uma diminuição inicial de capacitância nos primeiros 25 ciclos, tendendo a estabilizar depois disso. Como esperado, os valores de capacitância foram maiores para o eletrodo PAni/BDD/FC2000, enquanto os menores valores foram obtidos pelo eletrodo PAni/BDND/FC1000, o que está de acordo com os resultados obtidos com $0,50 \text{ mA/cm}^2$, mostrados na Figura 4.11 e na Tabela 4.3.

Esta queda inicial é frequentemente observada para eletrodos de PAni com elevada área superficial. Ge e colaboradores (GE et al., 2015) produziram um

eletrodo de nanotubos de carbono com nanofitas de PANi, que mostrou uma grande diminuição de capacitância nos primeiros 50 ciclos, seguida por uma redução menor e constante. De forma semelhante, Ryu e colaboradores (RYU et al., 2002) observaram uma perda de capacitância de 43% nos primeiros 400 ciclos para seu supercapacitor de PANi-HCl, que se manteve constante depois disso.

Figura 4.12 – Capacitância específica em função do número de ciclos para os compósitos ternários, usando $1,0 \text{ mA/cm}^2$ de densidade de corrente.



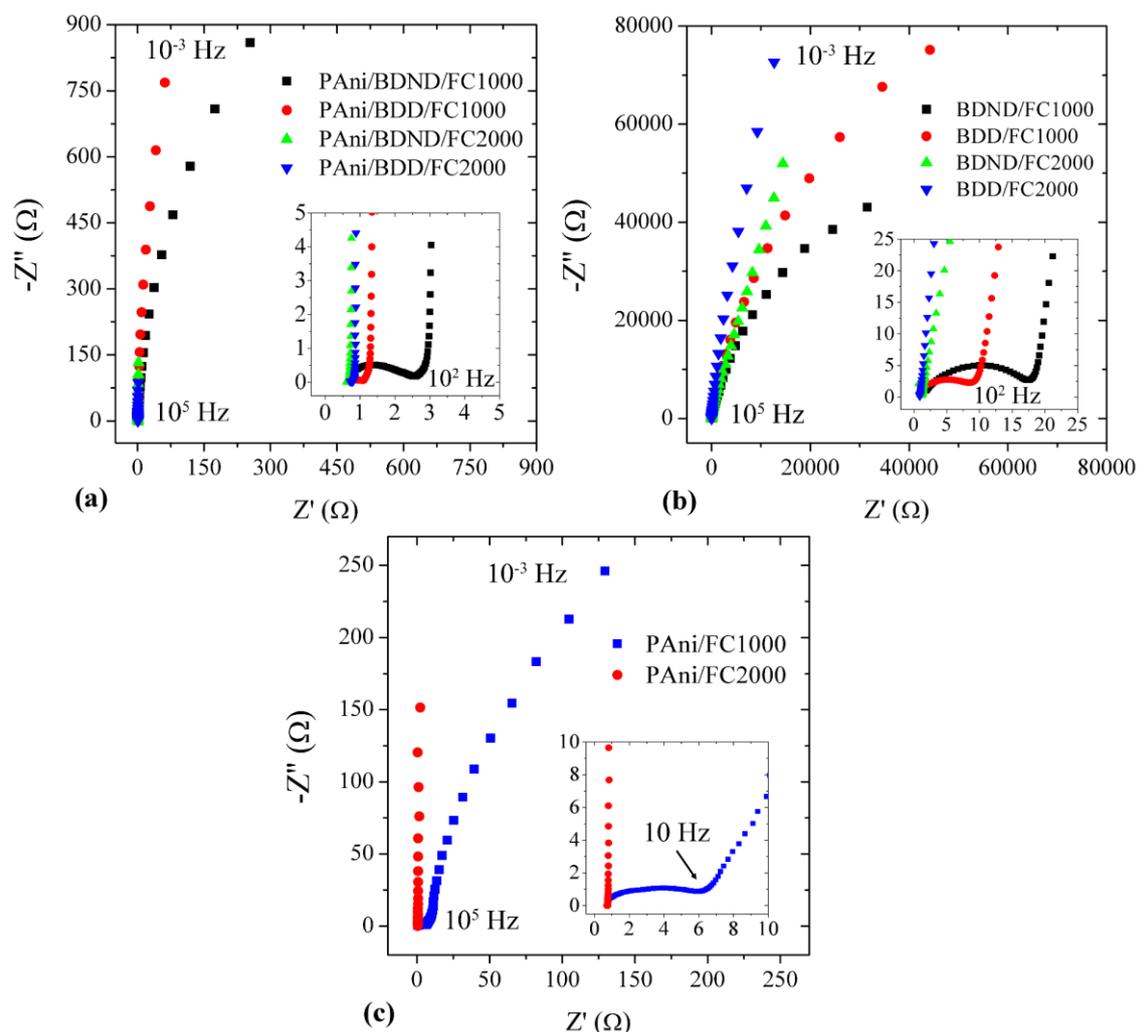
Capacitância específica em função do número de ciclos para os compósitos ternários PANi/BDND/FC1000, PANi/BDD/FC1000, PANi/BDND/FC2000 e PANi/BDD/FC2000.

Fonte: Produção do autor.

As características eletroquímicas dos materiais também foram investigadas por EIS. A Figura 4.13 exibe os diagramas de Nyquist de todos os eletrodos, com ampliações das regiões de alta frequência. A região de elevada frequência é relacionada às propriedades eletrolíticas, enquanto a resposta em médias frequências é associada com a interface eletrodo/eletrólito (ATES, 2011). A partir das ampliações, pode ser visualizado um semicírculo nas regiões de alta frequência, em que a primeira intersecção do semicírculo com o eixo real é atribuída à resistência do eletrólito (R_s) e na segunda intersecção, a resistência

à transferência de carga (R_{ct}) pode ser encontrada (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006). Assim, R_{ct} está relacionado à interface eletrodo/eletrólito e é inversamente proporcional à taxa de transferência iônica, o que significa que quanto menor R_{ct} , maior a transferência de carga (WILSON; LOONEY; PANDOLFO, 2010).

Figura 4.13 – Diagramas de Nyquist dos eletrodos ternários e binários.



Diagramas de Nyquist de (a) compostos ternários PAni/diamante/FC, (b) compostos binários diamante/FC, (c) compostos binários PAni/FC. As ampliações mostram as regiões de altas frequências das curvas.

Fonte: Produção do autor.

Comparando todas as amostras na Figura 4.13, os eletrodos diamante/FC têm os maiores valores de impedância eletroquímica. Entre os ternários, Figura 4.13

(a), aqueles produzidos com FC1000 mostraram maiores valores de impedância e maior semicírculo, o que implica em maior R_{ct} . Portanto, os compósitos ternários preparados com FC2000 exibiram menores valores de impedância e R_{ct} , indicando melhor desempenho eletroquímico. A Tabela 4.4 apresenta os valores de R_{ct} de todos os eletrodos, para melhor comparação.

Tabela 4.4 – Valores de resistência à transferência de carga dos eletrodos, obtidos a partir dos diagramas de Nyquist.

Amostra	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PAni/BDND/FC1000	1,65
PAni/BDD/FC1000	0,20
PAni/BDND/FC2000	0,04
PAni/BDD/FC2000	0,05
BDND/FC1000	15,50
BDD/FC1000	6,61
BDND/FC2000	0,09
BDD/FC2000	0,05
PAni/FC1000	5,13
PAni/FC2000	0,03

Fonte: Produção do autor.

Considerando os compósitos diamante/FC, Figura 4.13 (b), aqueles produzidos com FC1000 também exibiram maior semicírculo e, portanto, maior R_{ct} . No entanto, os maiores valores de impedância foram apresentados pelas amostras com filmes de BDD. Além disso, as amostras BDD/FC se mostraram mais verticalmente alinhadas do que as BDND/FC, quando comparadas amostras com o mesmo tipo de fibra. Uma linha vertical indica que o transporte de massa é limitado e a acumulação de carga é favorecida, o que se assemelha ao

comportamento de um capacitor puro (XIE et al., 2015). Assim, o filme de BDD proporcionou um comportamento mais capacitivo do que o filme de BDND.

Estes resultados indicam que a estrutura e morfologia dos filmes de diamante afetam o valor de impedância, sendo que o filme nanocristalino proporcionou menor impedância eletroquímica. Contudo, depois de depositada a PANi, esta influência na impedância não é mais observada, já que o efeito da PANi no valor final de impedância é muito maior. No entanto, os compósitos ternários com filme de BDD ainda apresentam uma curva mais vertical, indicando que o filme de diamante mantém sua influência neste tipo de resposta. Neste sentido, o nível de dopagem com boro também deve ser considerado na impedância eletroquímica. Živcová e colaboradores (ŽIVCOVÁ et al., 2015) estudaram filmes de BDD, com terminações superficiais de hidrogênio e oxigênio, com diferentes níveis de dopagem. Eles observaram que o aumento do nível de dopagem com boro reduz a impedância e a resistividade do filme.

Entre as amostras de PANi/FC, Figura 4.13 (c), PANi/FC1000 também exibiu maiores valores de impedância e R_{ct} , o que é coerente com a curva VC apresentada por este eletrodo na Figura 4.8 (a), que exibiu baixa reversibilidade eletroquímica. Além disso, a fibra FC2000 proporcionou uma curva mais verticalmente alinhada do que a fibra FC1000, indicando comportamento mais capacitivo. Estes resultados mostram que a estrutura da FC afetou a impedância de todas as amostras, mesmo depois da deposição dos filmes de diamante e PANi, já que todas as amostras produzidas com FC1000 apresentaram maior impedância eletroquímica e R_{ct} do que as amostras obtidas com FC2000.

No entanto, como observado na Tabela 4.4, apesar da PANi/FC1000 apresentar elevado valor de R_{ct} , assim como, os eletrodos diamante/FC1000, ao produzir os compósitos ternários com a FC1000, o valor de R_{ct} foi reduzido. Essa redução pode estar associada à melhor deposição de PANi nos compósitos ternários, diminuindo, portanto, a contribuição da FC1000 na resistência à transferência de

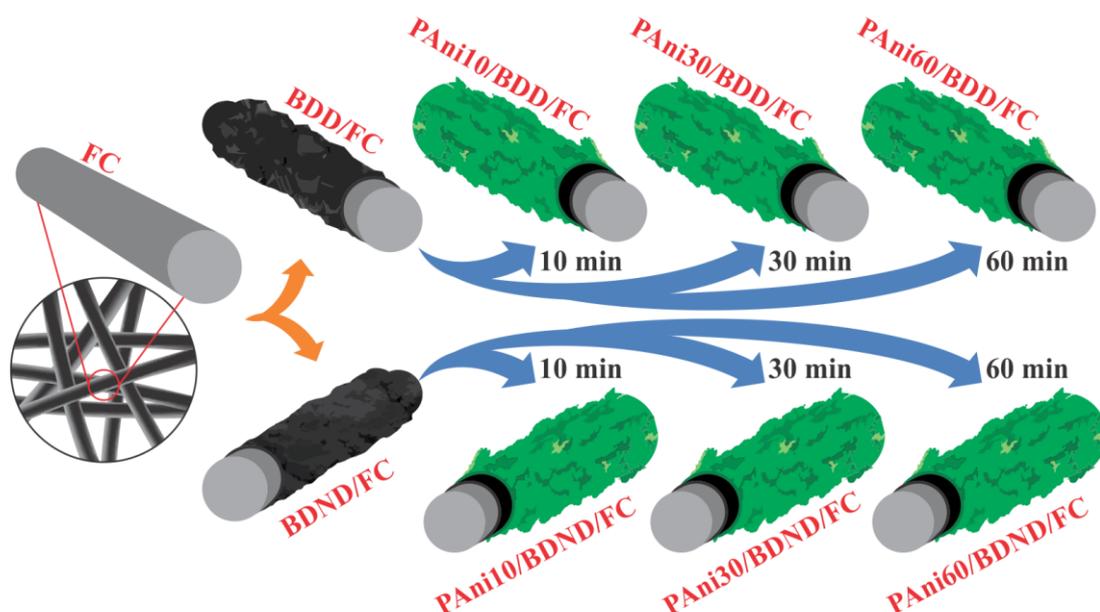
carga. Quanto aos eletrodos produzidos com FC2000, todos exibiram valores de R_{ct} baixos e próximos.

Portanto, os resultados de EIS são consistentes com os resultados da voltametria cíclica e da carga e descarga. Os diagramas de Nyquist mostraram que o eletrodo PAni/BDD/FC2000 apresentou a menor impedância eletroquímica e um comportamento bem capacitivo, o que também foi observado nas curvas VC, em que o compósito exibiu a maior corrente de fundo. Além disso, nas curvas CD, este eletrodo mostrou a melhor capacidade de armazenamento de carga. A simetria das curvas CD indicou boa reversibilidade eletroquímica, o que também foi evidenciado pelos picos bem definidos nos voltamogramas. Desta forma, o compósito ternário PAni/BDD/FC2000 apresentou o melhor desempenho eletroquímico entre as combinações estudadas, mostrando-se um bom material de eletrodo para supercapacitores.

5 VARIAÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DE POLIANILINA POR SÍNTESE QUÍMICA

Neste capítulo são apresentados os resultados quanto ao estudo da variação do tempo de deposição de PANi no compósito ternário. Assim, a PANi foi depositada em três tempos diferentes durante a síntese química, 10, 30 e 60 min, tanto nas amostras com filme BDD quanto BDND. Como no capítulo anterior a FC2000 apresentou melhores resultados que a FC1000, apenas a FC2000 foi utilizada nesta etapa, sendo designada, portanto, apenas como FC na nomenclatura das amostras. Desta maneira, foram produzidos 6 compósitos ternários distintos, como mostra a Figura 5.1. Além dos compósitos exibidos no diagrama, também foi depositada PANi diretamente na FC, para comparação, nos três tempos estudados.

Figura 5.1 – Diagrama esquemático do processo de fabricação dos compósitos ternários na segunda etapa.



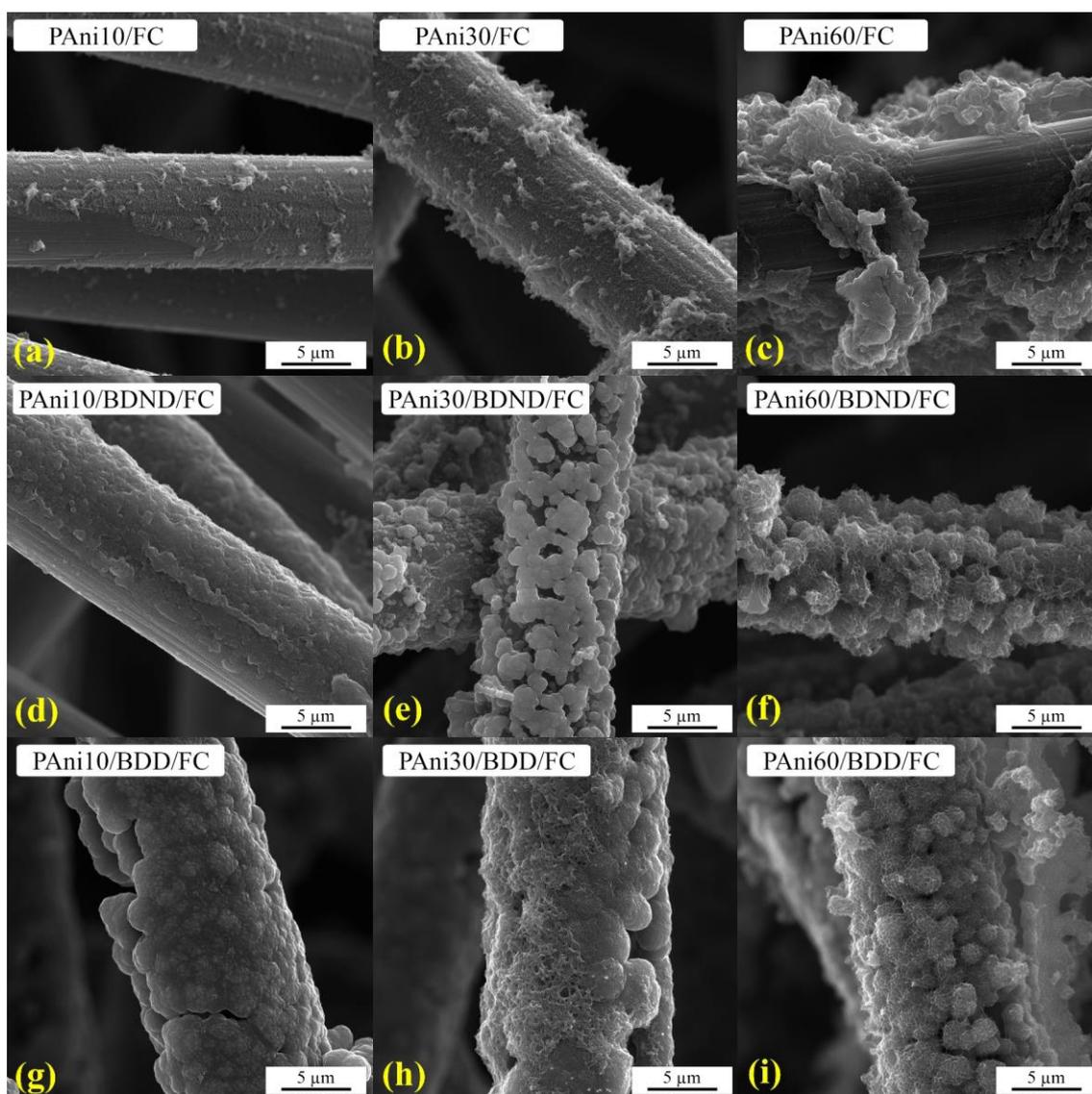
O diagrama esquemático exibe o processo de produção de seis compósitos ternários distintos, com diferentes tempos de deposição de PANi, sobre amostras de FC com filmes BDD e BDND.

Fonte: Produção do autor.

5.1. Análises Morfológica, Estrutural e Térmica dos Compósitos Ternários e Binários

A Figura 5.2 apresenta as imagens de MEV-FEG tanto dos compósitos binários PANi/FC, quanto dos seis compósitos ternários produzidos.

Figura 5.2 – Imagens de MEV-FEG dos compósitos PANi/FC e dos ternários, em diferentes tempos de deposição de PANi.



Imagens de MEV-FEG dos compósitos (a) PANi10/FC, (b) PANi30/FC, (c) PANi60/FC, (d) PANi10/BDND/FC, (e) PANi30/BDND/FC, (f) PANi60/BDND/FC, (g) PANi10/BDD/FC, (h) PANi30/BDD/FC, (i) PANi60/BDD/FC, com aumento de 10000x.

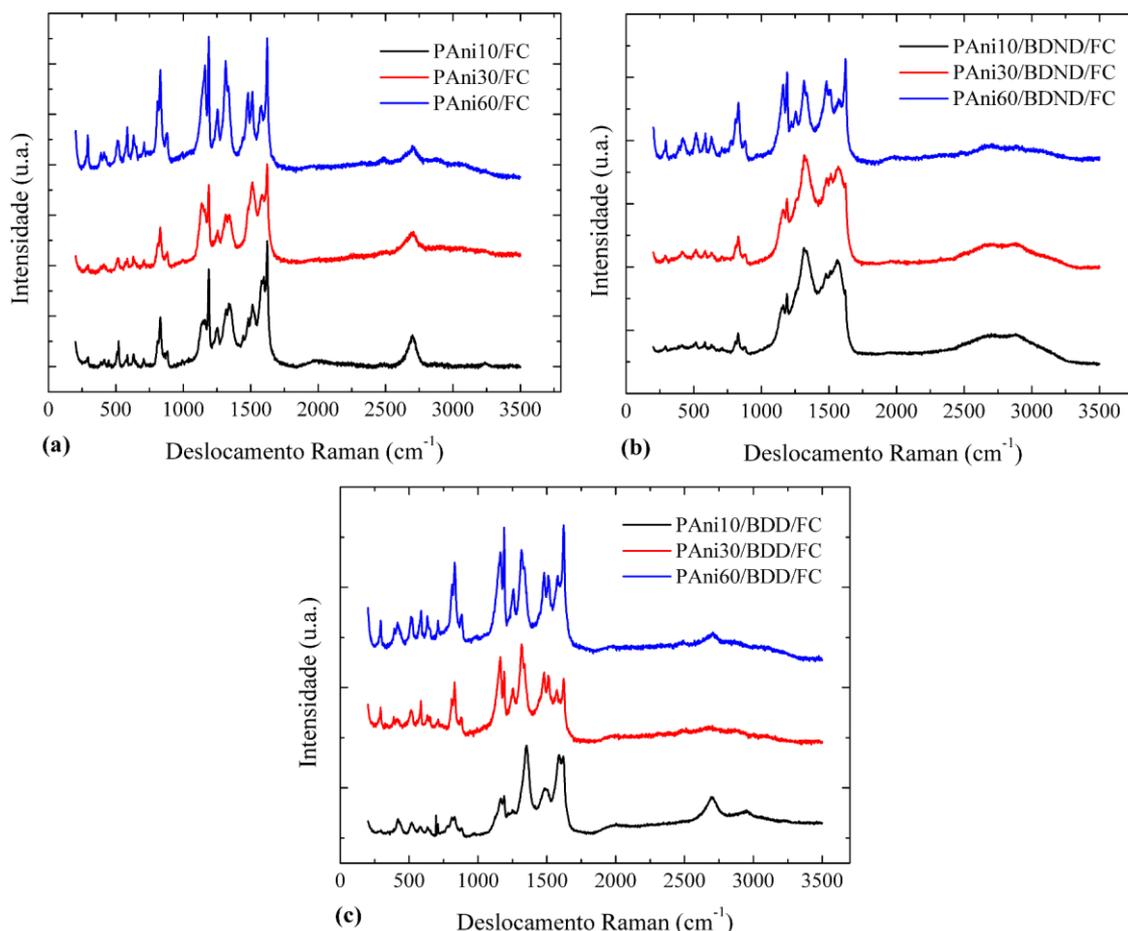
Fonte: Produção do autor.

Em todas as amostras, pode-se observar que o filme polimérico recobriu as fibras não homoganeamente, com formação de aglomerados do polímero, porém acompanhando a morfologia do substrato. Assim como na etapa anterior, a deposição de PANi foi mais efetiva e uniforme nas amostras com filme de diamante, principalmente BDD, do que no substrato de FC, o que pode ser atribuído à rugosidade dos filmes, como já discutido. Além disso, o tempo de deposição influenciou significativamente na morfologia dos compósitos, já que quanto maior o tempo de deposição, maior a quantidade de PANi depositada, nos períodos de tempo estudados.

Os espectros Raman das amostras são exibidos na Figura 5.3. De forma geral, todos os espectros apresentaram os picos da PANi, já mencionados no capítulo anterior, e não há diferença substancial entre eles, confirmando que o filme polimérico foi depositado em todas as amostras.

A Figura 5.3 (a) mostra os espectros dos compósitos binários PANi/FC. Pode ser observado que, com o aumento do tempo de deposição, os picos de PANi se tornaram mais intensos no espectro, enquanto as bandas da FC tiveram o comportamento contrário. Quanto às amostras com filme BDND, com 10 e 30 min de deposição, as bandas D e G ainda podem ser visualizadas no espectro, como mostra a Figura 5.3 (b). Já para 60 min de deposição, os picos de PANi são mais intensos e mascaram as bandas D e G. Nos espectros das amostras com filme BDD, Figura 5.3 (c), o pico do diamante ainda pode ser observado nos três tempos de deposição. Contudo, com 60 min, os picos da PANi se tornam mais intensos quando comparados aos demais tempos de deposição. Estes resultados sugerem que quanto maior o tempo de deposição, maior a quantidade de PANi depositada, tanto diretamente sobre a FC, quanto sobre os filmes de diamante, o que é coerente com as imagens de MEV-FEG.

Figura 5.3 – Espectros Raman dos compósitos binários e ternários preparados em diferentes tempos de deposição de PANi.

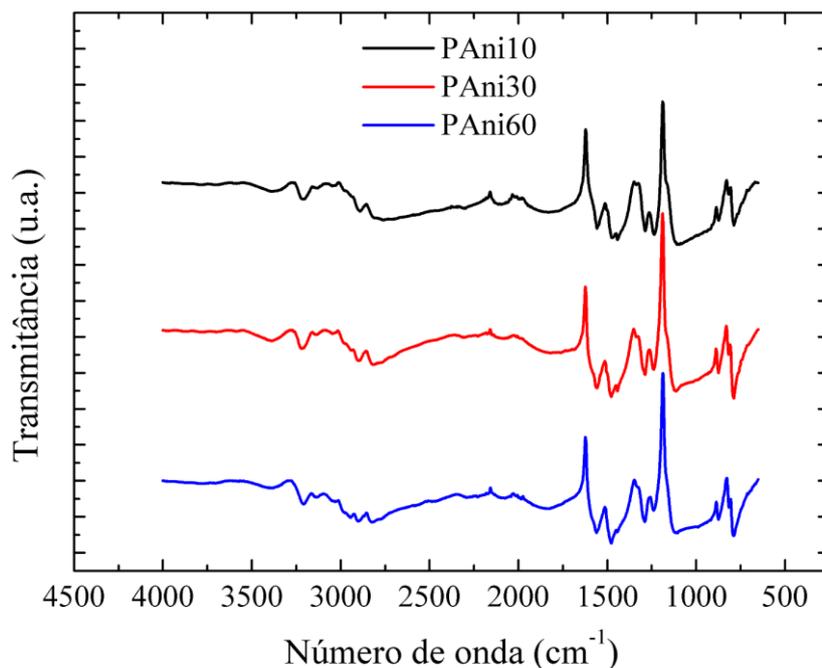


Espectros Raman dos compósitos (a) PANi/FC, (b) PANi/BDND/FC, (c) PANi/BDD/FC. Cada imagem exibe as amostras preparadas com 10, 20 e 30 min de deposição de PANi.

Fonte: Produção do autor.

Para confirmar a formação da PANi na forma de sal esmeraldina, medidas de FTIR foram realizadas na PANi em si, obtida nas sínteses com diferentes tempos de deposição, 10, 30 e 60 min. Os espectros são apresentados na Figura 5.4. Estudos de FTIR são úteis para identificar ligações químicas, grupos funcionais e componentes de misturas desconhecidas. No espectro, cada comprimento de onda de luz absorvida é característico de uma ligação química específica (BABU; VEMPATI; RAMAKRISHNA, 2013).

Figura 5.4 – Espectros FTIR da PANi obtida nas sínteses de 10, 30 e 60 min.



PAni10, PAni30 e PAni60 referem-se a PANi em pó obtida nas sínteses realizadas durante 10, 30 e 60 min, respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

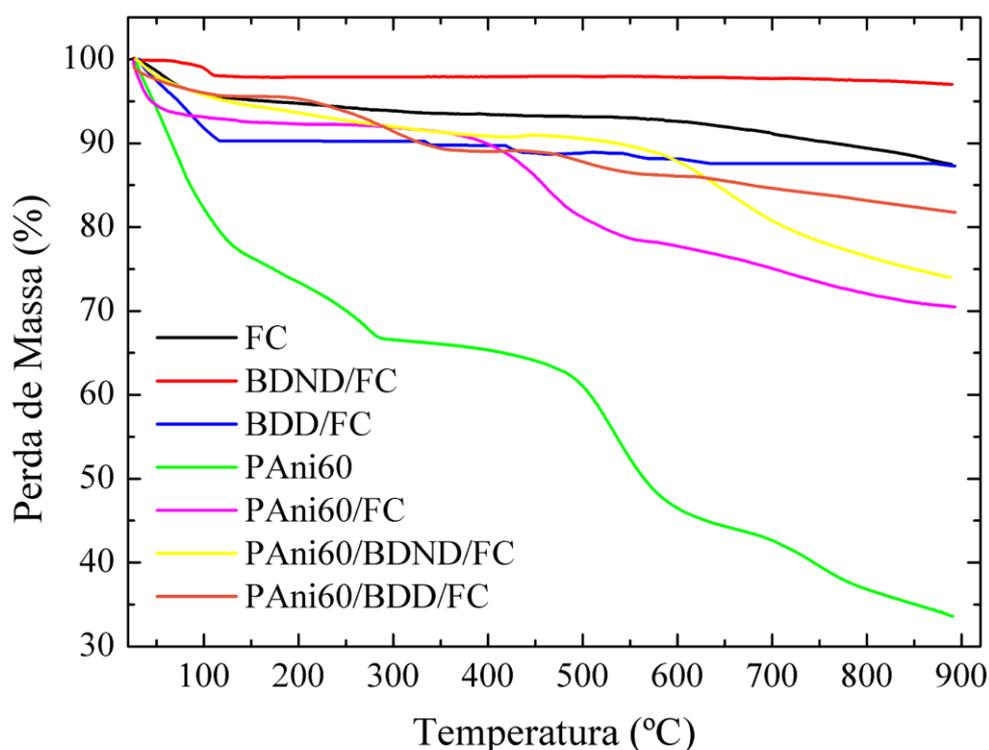
Como observado na Figura 5.4, as três amostras apresentam espectro semelhante. Os picos em 1559 e 1477 cm⁻¹ estão associados ao estiramento C–C dos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente; enquanto as bandas em 1288 e 1239 cm⁻¹ referem-se ao estiramento C–N do anel benzenóide. Portanto, a presença desses picos confirma a formação da PANi na forma de sal esmeraldina (BABU; VEMPATI; RAMAKRISHNA, 2013; KONDAWAR; DESHPANDE; AGRAWAL, 2012).

Além desses picos, as bandas que aparecem na faixa de número de onda entre 650 e 870 cm⁻¹ são atribuídas à deformação fora do plano da ligação C–H no anel benzênico (RAMEZANZADEH et al., 2017). Além disso, o pico visualizado em 1120 cm⁻¹ está associado ao modo de vibração N=Q=N, que é uma banda eletrônica (Q se refere aos anéis do tipo quinóide) (BABU; VEMPATI; RAMAKRISHNA, 2013). Por fim, a banda em 3388 cm⁻¹ indica o estiramento da

ligação N–H do anel aromático (KONDAWAR; DESHPANDE; AGRAWAL, 2012; NOSRATI; OLAD; NAJJARI, 2017).

Análises de TGA foram realizadas para se avaliar as propriedades térmicas dos compósitos ternários PAni60/BDND/FC e PAni60/BDD/FC. Como as amostras preparadas por 60 min apresentaram maior quantidade de PAni depositada, apenas estas foram selecionadas para esta análise. Foram também obtidas curvas termogravimétricas da FC, dos compósitos diamante/FC (BDND/FC e BDD/FC), da PAni60/FC e da PAni60 (PAni em pó), para comparação. As curvas TGA estão apresentadas na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Curvas obtidas pela análise termogravimétrica.



Curvas TGA das amostras: FC, BDND/FC, BDD/FC, PAni60, PAni60/FC, PAni60/BDND/FC, PAni60/BDD/FC.

Fonte: Produção do autor.

A curva da PAni60 pura mostrou três estágios de perda de massa. O primeiro estágio, até 150°C, está associado à remoção de moléculas de água, enquanto o segundo estágio, entre 150 e 400°C, é atribuído à decomposição de dopantes

e oligômeros. Por fim, o último estágio está relacionado à degradação da PANi, que começa em aproximadamente 400°C (BHANVASE et al., 2015; FAN et al., 2015). A amostra PANi60 apresentou uma perda de massa de 63,2% até 800°C.

O termograma da FC também exhibe três estágios principais de decomposição em aproximadamente 100°C, 400-600°C e 600-700°C, sendo similar a curvas TGA de outros materiais carbonosos, como negro de fumo (STRZEMIECKA et al., 2014) e carbono ativado (CRESPO SARIOL et al., 2017). Estes estágios podem ser atribuídos a perda de H₂O, CO₂ e CO, respectivamente (STRZEMIECKA et al., 2014). A FC mostrou uma perda de massa de 10,6% até 800°C.

A amostra PANi60/FC apresentou um comportamento semelhante ao da PANi60, exibindo três estágios de decomposição. No entanto, sua perda de massa foi significativamente reduzida para 28% em 800°C, o que pode ser atribuído à presença da FC. Portanto, a estabilidade térmica da PANi60/FC foi melhor que a da PANi sozinha e o compósito apresentou um comportamento intermediário entre a PANi60 e a FC.

Ambos os compósitos BDND/FC e BDD/FC mostraram uma perda inicial de massa até 150°C, que pode ser relacionada à remoção de H₂O. Depois disso, as curvas apresentaram um comportamento quase linear, indicando pouca perda de massa. A perda de massa de BDND/FC a 800°C foi de aproximadamente 2,5%, enquanto a de BDD/FC foi de 12,4%. Liu e colaboradores (LIU et al., 2016) investigaram filmes de diamante dopados e não-dopados e demonstraram que a estabilidade térmica ou resistência à oxidação de diamante dopado é muito superior do que a de diamante não-dopado, exibindo uma curva extremamente linear. No entanto, a amostra BDD/FC também exibiu um estágio de decomposição em aproximadamente 300-600°C. Beyler-Çigil e Kahraman (BEYLER-ÇİĞİL; KAHRAMAN, 2016) estudaram partículas de diamante e suas curvas TGA também apresentaram perda de massa entre 300 e 600°C, o que

eles atribuíram à descarboxilação, descarbonilação e desidratação de grupos oxihidrocarbíl ligados à superfície.

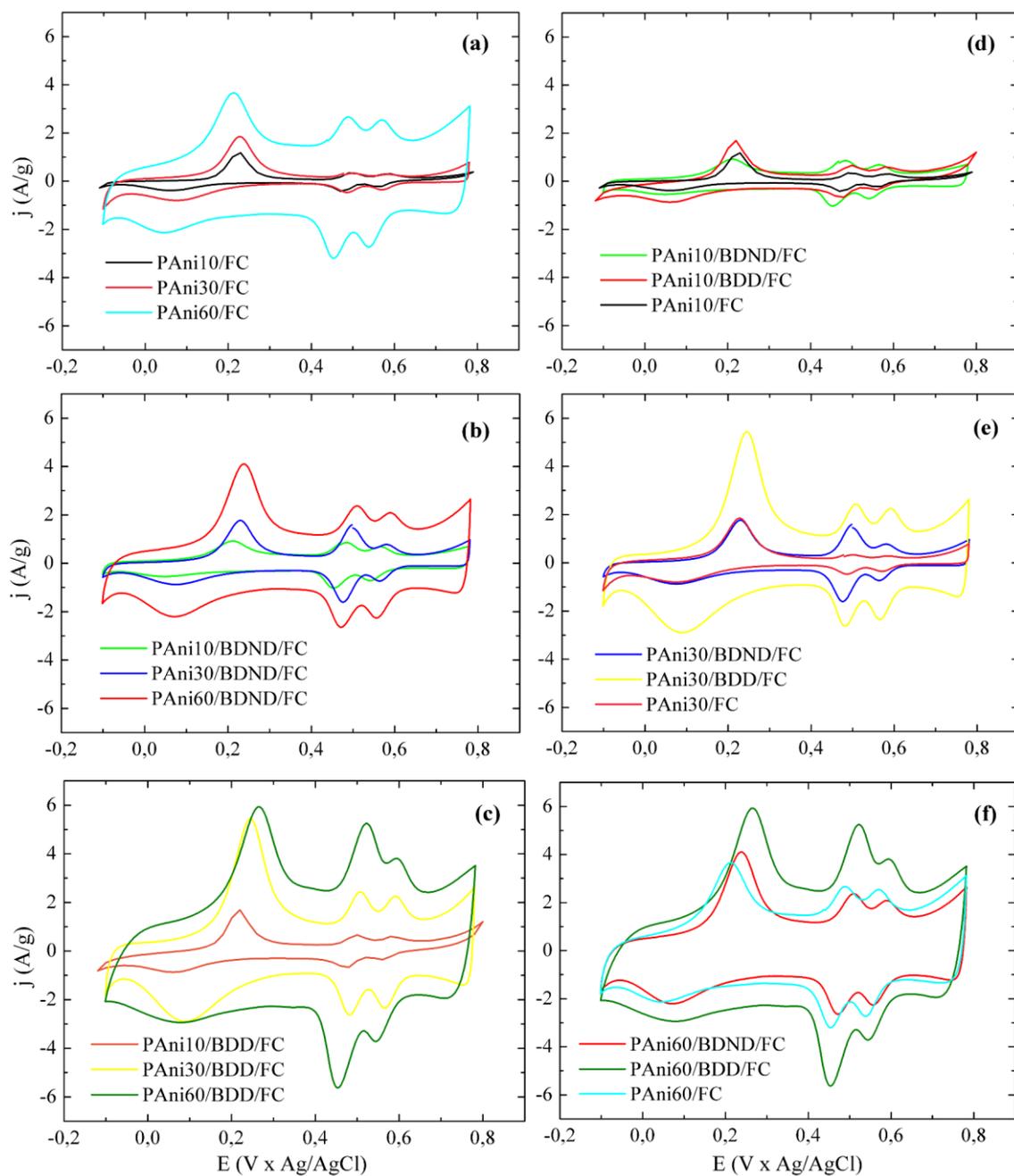
Em relação às curvas TGA dos compósitos ternários, ambas apresentaram os três estágios de decomposição da PANi. Apesar de BDND/FC exibir melhor comportamento térmico do que BDD/FC, o compósito PANi60/BDD/FC mostrou perda de massa de 16,8% em 800°C, o que é menor do que o valor de PANi60/BDND/FC, que apresentou perda de massa de 23,5% em 800°C. Contudo, em ambos os casos, os compósitos ternários exibiram menor perda de massa do que PANi60/FC.

5.2. Análise Eletroquímica dos Compósitos Ternários e Binários

As curvas de voltametria cíclica dos compósitos ternários e binários PANi/FC, realizadas a 5 mV/s, são apresentadas na Figura 5.6. Todos os voltamogramas mostram os picos atribuídos aos diferentes estados de oxidação da PANi, como explicado no capítulo anterior. Além disso, os picos bem definidos, exibidos em todas as curvas, indicam boa reversibilidade dos processos de oxidação e redução.

Em relação ao tempo de deposição de PANi, pode-se observar nas Figuras 5.6 (a) e (b) que não houve aumento significativo da corrente de fundo quando o tempo aumentou de 10 para 30 min, para as amostras PANi/FC e PANi/BDND/FC. Contudo, a reversibilidade dos sistemas foi aprimorada, já que os picos da PANi ficaram melhor definidos. Por outro lado, ao aumentar o tempo para 60 min, a corrente de fundo aumentou consideravelmente. Já no compósito PANi/BDD/FC, Figura 5.6 (c), a corrente de fundo aumentou significativamente em cada etapa, assim como, a reversibilidade.

Figura 5.6 – Voltamogramas dos compósitos ternários e binários PANi/FC, realizados em 5 mV/s.



Curvas VC dos compósitos (a) PANi/FC, (b) PANi/BDND/FC, (c) PANi/BDD/FC, (d) obtidos com 10 min, (e) obtidos com 30 min e (f) obtidos com 60 min.

Fonte: Produção do autor.

Analisando-se a influência dos filmes de diamante, com 10 minutos de deposição, Figura 5.6 (d), nenhum dos filmes de diamante foi capaz de aumentar

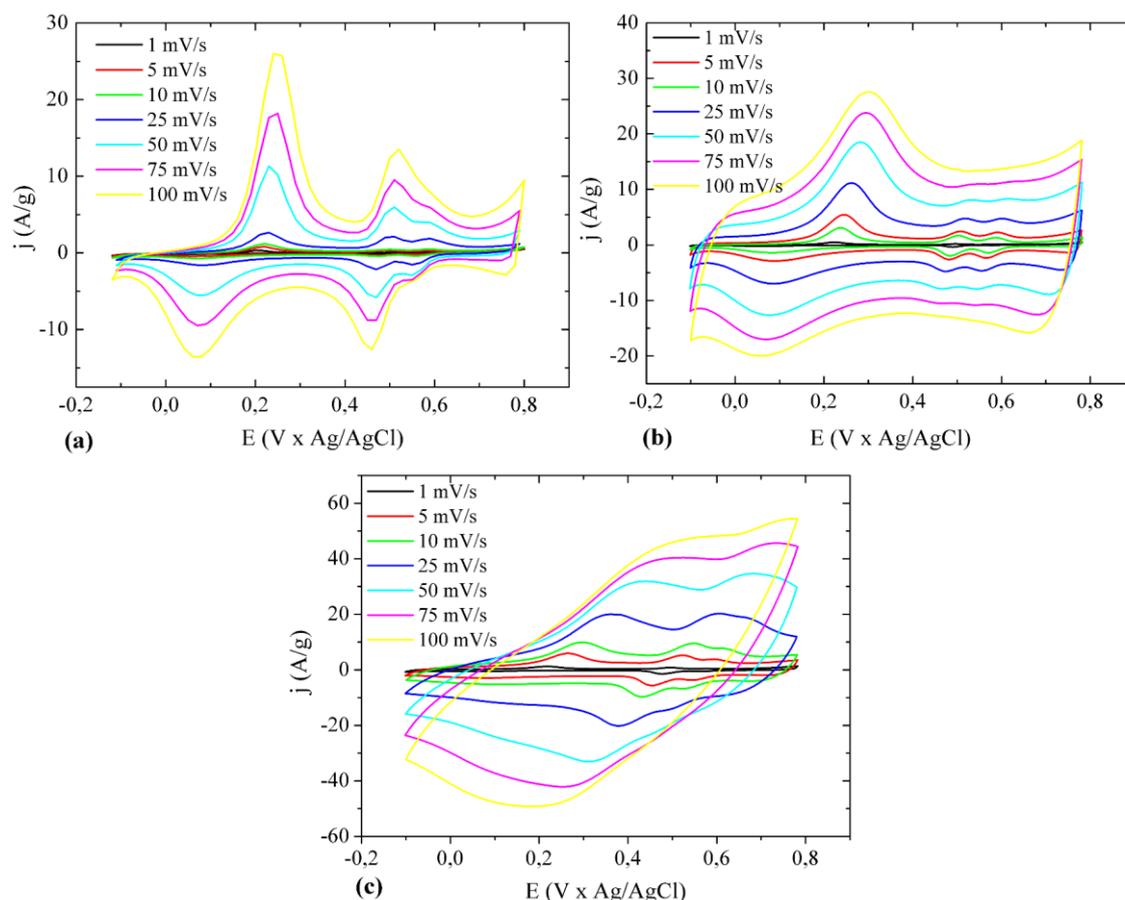
significativamente a corrente de fundo, apesar de terem aprimorado a reversibilidade eletroquímica. Da mesma forma, tanto com 30 min de deposição, Figura 5.6 (e), quanto com 60 min, Figura 5.6 (f), o filme BDND continua não provocando aumento relevante da corrente de fundo. Por outro lado, em ambos os tempos, o filme BDD foi capaz de melhorar significativamente a corrente de fundo do sistema.

A Figura 5.7 exhibe os voltamogramas das amostras PAni10/BDD/FC, PAni30/BDD/FC e PAni60/BDD/FC, realizados de 1 a 100 mV/s, para avaliar a influência do tempo de deposição de PAni em diferentes velocidades de varredura. Como observado na Figura 5.7 (a), a amostra obtida com 10 min de deposição praticamente não sofreu deformação em suas curvas, em função da velocidade de varredura. Seu voltamograma exhibe os picos bem definidos da PAni mesmo em elevadas velocidades.

Na Figura 5.7 (b), é possível observar que o compósito obtido com 30 min de deposição sofreu pouca deformação nas curvas VC, mantendo boa reversibilidade em elevadas velocidades de varredura. Por outro lado, o eletrodo preparado por 60 min, Figura 5.7 (c), mostrou uma tendência a ficar irreversível em elevadas velocidades de varredura, já que as curvas começaram a sofrer deformação com o aumento da velocidade. Contudo, a natureza capacitiva do eletrodo foi mantida.

Esta deformação pode estar relacionada à eletroatividade do material e, portanto, à conformação das cadeias poliméricas durante o processo de polimerização, que propicia uma camada polimérica altamente uniforme com elevada condutividade (YOON; YOON; KIM, 2011). Além disso, para todos os eletrodos, os picos catódicos se deslocaram positivamente, enquanto os picos anódicos se deslocaram negativamente, com o aumento da velocidade de varredura, o que acontece principalmente devido à resistência do eletrodo (ZHOU et al., 2013).

Figura 5.7 – Curvas VC dos compostos ternários realizadas em diferentes velocidades de varredura.



Curvas VC realizadas de 1 a 100 mV/s dos compostos ternários (a) PANi10/BDD/FC, (b) PANi30/BDD/FC, (c) PANi60/BDD/FC.

Fonte: Produção do autor.

A partir destes resultados, pode-se concluir que existe um tempo ideal de deposição de PANi que permite proporcionar elevada densidade de corrente associada a processos reversíveis de oxidação e redução. Fonseca e colaboradores (FONSECA et al., 2011), que estudaram a deposição de PANi em FC, observaram que tempos de deposição maiores que 60 min causam o desprendimento da camada polimérica, prejudicando a transferência eletrônica e dificultando os processos faradâicos. Assim, em menores tempos de deposição, os processos se mostraram mais reversíveis, porém, com menor corrente de fundo. Aumentando-se o tempo de deposição, o aumento da corrente de fundo foi significativo e o eletrodo ainda manteve boa reversibilidade.

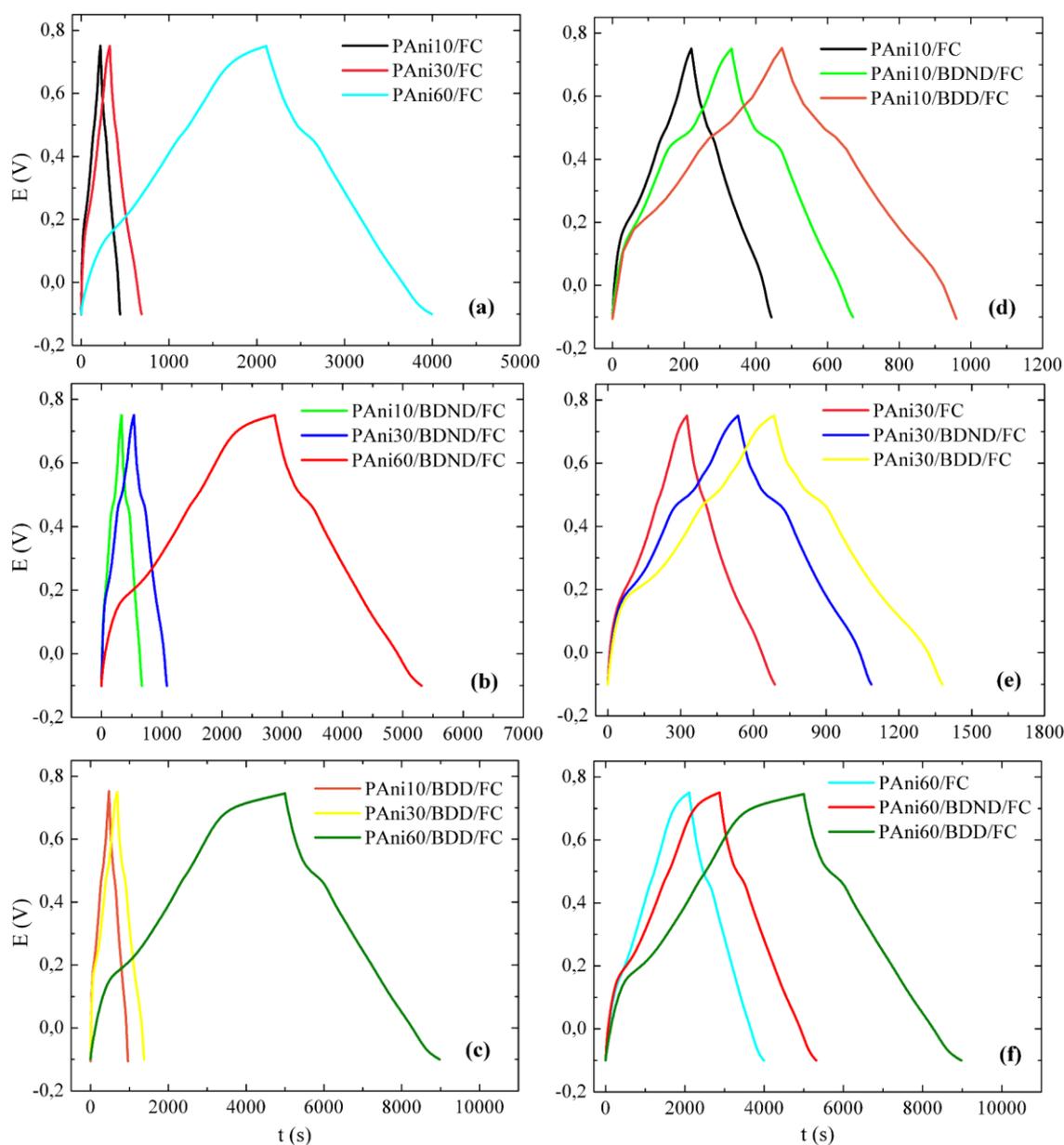
Portanto, 60 min se mostrou ser o melhor tempo de deposição para a aplicação proposta.

As curvas de carga e descarga, realizadas com $0,50 \text{ mA/cm}^2$ de densidade de corrente, dos compósitos ternários e dos binários PAni/FC são exibidas na Figura 5.8. Os tempos de carga são semelhantes aos tempos de descarga para todas as amostras, indicando boa reversibilidade eletroquímica. Contudo, as curvas CD das amostras obtidas em 10 e 30 min são mais simétricas do que as curvas dos compósitos obtidos em 60 min, indicando melhor reversibilidade para as amostras produzidas com menor tempo de deposição, o que é coerente com os resultados da VC. Além disso, as curvas de descarga são praticamente lineares, com a leve inclinação inicial característica da pseudocapacitância da PAni (JIANG et al., 2015), como já mencionado.

Na Figura 5.8 (a), pode-se verificar que houve uma pequena melhoria no tempo de CD quando o tempo de deposição de PAni aumentou de 10 para 30 min, nas amostras PAni/FC. Por outro lado, com 60 min de deposição, o tempo de CD aumentou significativamente, indicando uma capacidade de armazenamento de carga muito maior do que a dos outros dois eletrodos. Comportamentos semelhantes foram observados para as amostras produzidas com filme BDND, Figura 5.8 (b), e para os compósitos fabricados com filme BDD, Figura 5.8 (c).

As Figuras 5.8 (d), (e) e (f) destacam a influência dos filmes de diamante para os tempos de deposição de 10, 30 e 60 min, respectivamente. Em todos os casos, o filme BDND foi capaz de aprimorar o tempo de CD quando comparado aos compósitos PAni/FC. Da mesma forma, o filme BDD proporcionou maior tempo de CD do que o filme BDND, para todos os tempos de deposição. Assim, o compósito preparado com filme BDD e 60 min de deposição de PAni, foi o eletrodo que apresentou melhores resultados quanto à capacidade de armazenamento de carga.

Figura 5.8 – Curvas de carga e descarga dos compósitos ternários e dos binários PAni/FC, obtidas com $0,50 \text{ mA/cm}^2$.



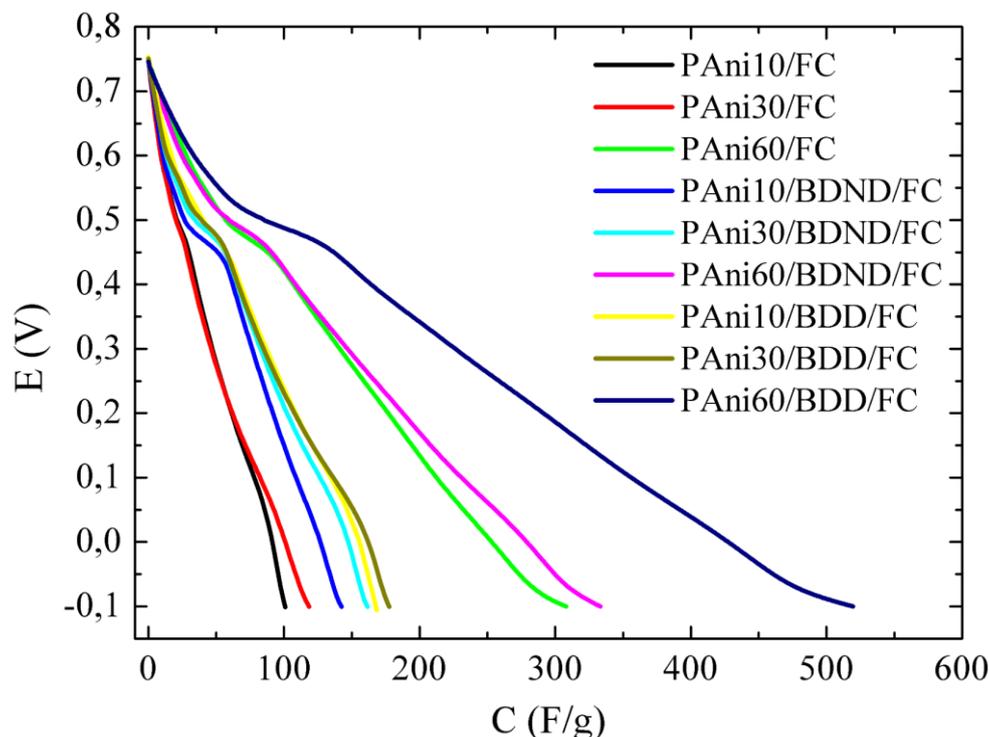
Curvas de CD dos compósitos (a) PAni/FC, (b) PAni/BDND/FC, (c) PAni/BDD/FC, (d) obtidos com 10 min, (e) obtidos com 30 min, (f) obtidos com 60 min.

Fonte: Produção do autor.

Os valores de capacitância específica foram calculados a partir das curvas CD obtidas com $0,50 \text{ mA/cm}^2$, através da Equação 3.1, e são apresentados na Figura 5.9. De modo geral, os compósitos preparados com 30 min de deposição apresentaram valores de capacitância específica superiores, porém próximos,

aos valores das amostras obtidas com 10 min. Já os eletrodos produzidos com 60 min exibiram valores de capacitância significativamente maiores do que os dos demais. Estes resultados confirmam que o tempo de deposição de PANi influencia diretamente a capacitância específica dos compósitos.

Figura 5.9 – Capacitância específica dos compósitos ternários e binários, calculada através da Equação 3.1, com $0,50 \text{ mA/cm}^2$.



Valores de capacitância específica dos compósitos PANi/FC, PANi/BDND/FC e PANi/BDD/FC, obtidos com diferentes tempos de deposição de PANi.

Fonte: Produção do autor.

Também pode ser observado que, quando comparadas amostras obtidas com o mesmo tempo de deposição, aquelas com filme BDND apresentaram valores de capacitância superiores aos dos compósitos binários PANi/FC. Da mesma forma, os eletrodos produzidos com filme BDD exibiram maiores valores de capacitância do que os compósitos fabricados com filme BDND. Isso indica que ambos os filmes de diamante foram capazes de aprimorar a capacitância específica, sendo o filme BDD mais eficiente para este propósito. Estes resultados são coerentes com os obtidos na VC e nos testes de CD.

Os valores exatos de capacitância específica para todos os eletrodos são apresentados na Tabela 5.1. Como mencionado, de 10 para 30 min, houve um pequeno aumento de capacitância, que foi de aproximadamente 17%, 13% e 5%, para as amostras PAni/FC, PAni/BDND/FC e PAni/BDD/FC, respectivamente. Já de 30 para 60 min, houve um aumento considerável na capacitância, sendo de 160%, 107% e 193%, respectivamente.

Tabela 5.1 – Valores de capacitância específica dos compósitos ternários e binários, calculados através da Equação 3.1.

Eletrodo	Capacitância Específica (F/g)
PAni10/FC	101,0
PAni30/FC	118,4
PAni60/FC	308,1
PAni10/BDND/FC	142,3
PAni30/BDND/FC	161,4
PAni60/BDND/FC	333,3
PAni10/BDD/FC	168,4
PAni30/BDD/FC	177,6
PAni60/BDD/FC	519,7

Fonte: Produção do autor.

Os resultados obtidos indicam que o tempo de deposição de PAni não só influencia diretamente a capacitância do compósito, como proporciona uma tendência semelhante para todos os substratos analisados. Assim, entre as condições estudadas, a amostra preparada com filme BDD e 60 min de deposição de PAni foi a que apresentou o maior valor de capacitância específica.

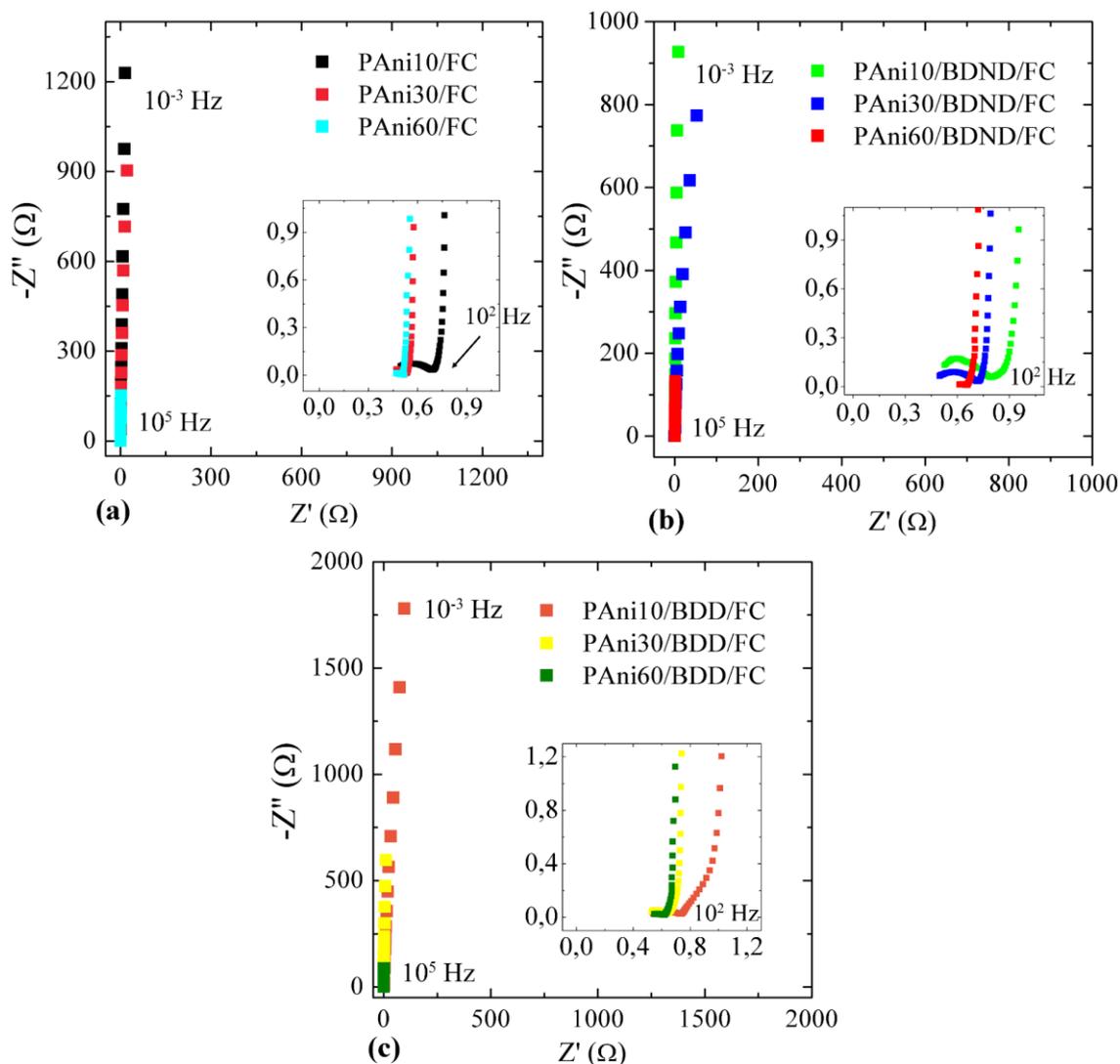
Estes resultados foram comparados com trabalhos da literatura, para avaliar o valor de capacitância dos compósitos ternários. Xie e colaboradores (XIE et al., 2017) estudaram um compósito de $MnO_2/PAni$ e alcançaram capacitância

específica de 492 F/g. Hosseini e Shahryari (GHASEM HOSSEINI; SHAHRYARI, 2017) produziram um nanocompósito ternário de quitosana/óxido de grafeno-CNT/PAni, que exibiu capacitância específica de 609,2 F/g. Um compósito de nanofibras de PAni com folhas de grafeno foi fabricado por Tang e colaboradores (TANG et al., 2017) e apresentou valor de capacitância de 596 F/g. Singu e colaboradores (SINGU et al., 2017) desenvolveram um compósito ternário de PAni/CNT/TiO₂ com capacitância específica de 270 F/g. Neste contexto, os compósitos estudados neste trabalho mostraram valores de capacitância específica coerentes com a literatura, indicando que são materiais promissores para aplicação como supercapacitor, principalmente PAni60/BDD/FC.

As características eletroquímicas dos compósitos também foram investigadas por EIS. A Figura 5.10 exibe os diagramas de Nyquist de todas as amostras, com as regiões de alta frequência ampliadas, sendo (a) compósitos binários PAni/FC, (b) ternários PAni/BDND/FC e (c) ternários PAni/BDD/FC. Todos os eletrodos exibiram comportamento capacitivo, já que suas curvas estão quase verticalmente alinhadas com o eixo imaginário. Em todas as combinações estudadas, as amostras preparadas com 10 min de deposição apresentaram maior impedância eletroquímica e maior resistência à transferência de carga. Por outro lado, as amostras obtidas com 60 min de deposição exibiram os menores valores de impedância e R_{ct} .

A Tabela 5.2 apresenta os valores de R_{ct} de todos os eletrodos. É possível observar que os filmes de diamante aumentaram a resistência à transferência de carga, principalmente os filmes BDND, quando comparados às amostras PAni/FC. No entanto, para o tempo de deposição de 60 min, os valores foram semelhantes para os três eletrodos. Isso sugere que a deposição do filme polimérico foi mais eficiente nestas amostras, inibindo o efeito do diamante nos valores de R_{ct} , o que é coerente com os resultados anteriores.

Figura 5.10 – Diagramas de Nyquist dos compostos ternários e binários PAAni/FC.



Diagramas de Nyquist dos compostos (a) PAAni/FC, (b) PAAni/BDND/FC, (c) PAAni/BDD/FC, em diferentes tempos de deposição de PAAni. As ampliações destacam as regiões de altas frequências das curvas.

Fonte: Produção do autor.

Desta forma, os resultados obtidos na caracterização eletroquímica são consistentes entre si. De modo geral, verificou-se que o tempo de deposição de PAAni afeta diretamente as características eletroquímicas do eletrodo, e essa influência exibiu uma tendência semelhante tanto para PAAni depositada diretamente na FC, quanto para as amostras com filmes de diamante, seja BDND ou BDD. Além disso, constatou-se que existe um tempo ideal de deposição de

PAni para que o eletrodo apresente as características adequadas para ser aplicado como supercapacitor.

Tabela 5.2 - Valores de resistência à transferência de carga dos eletrodos, obtidos a partir dos diagramas de Nyquist.

Amostra	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PAni10/FC	0,19
PAni30/FC	0,06
PAni60/FC	0,03
PAni10/BDND/FC	0,26
PAni30/BDND/FC	0,22
PAni60/BDND/FC	0,04
PAni10/BDD/FC	0,19
PAni30/BDD/FC	0,11
PAni60/BDD/FC	0,04

Fonte: Produção do autor.

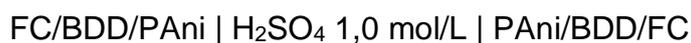
Analisando-se os resultados quanto à variação da estrutura da FC, da morfologia do filme de diamante e do tempo de deposição química de PAni, a melhor combinação encontrada foi FC2000 com filme BDD e deposição de PAni por 60 min. Nessas condições, o compósito ternário exibiu o melhor desempenho eletroquímico entre as combinações estudadas, apresentando elevado comportamento capacitivo, baixa impedância eletroquímica, boa transferência de carga e reversibilidade eletroquímica, além de elevada capacidade de armazenamento de carga. Desta forma, o compósito PAni60/BDD/FC2000 foi selecionado para montagem do dispositivo supercapacitor.

6 MONTAGEM DO DISPOSITIVO SUPERCAPACITOR

O eletrodo ternário que apresentou a melhor resposta eletroquímica nas etapas anteriores, PAni60/BDD/FC2000, foi selecionado para montagem do dispositivo supercapacitor tipo I, passando a ser denominado apenas PAni/BDD/FC. Esse dispositivo é constituído por dois eletrodos do mesmo material, com dopagem tipo p, que ocorre por protonação da cadeia polimérica. Simultaneamente, ocorre a incorporação de ânions, existentes na solução, para dentro da cadeia polimérica, para balancear as cargas positivas geradas. Assim, os eletrodos foram polarizados para que fosse mantida uma diferença de potencial entre eles, sendo aplicado um potencial de -0,1 V em um deles e 0,78 V no outro.

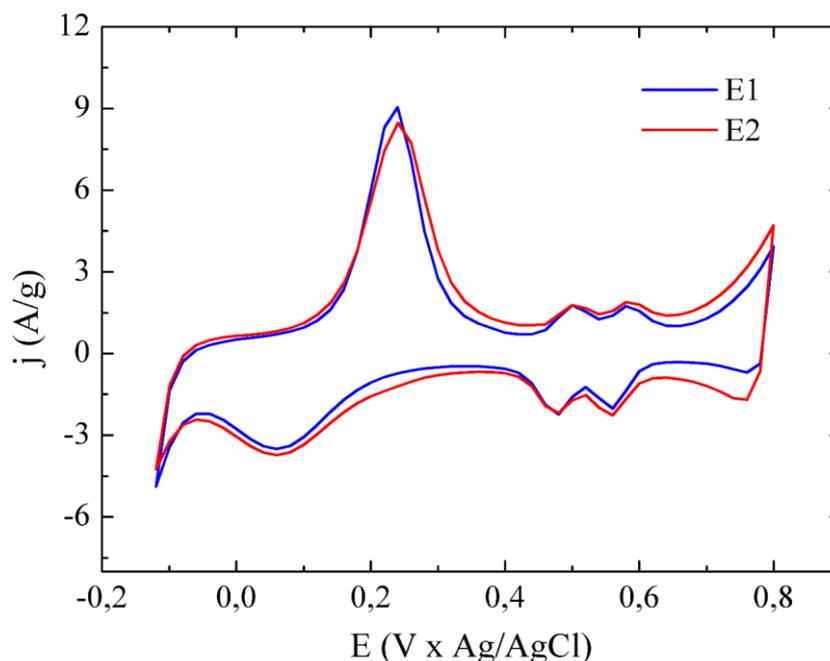
6.1. Montagem do Supercapacitor Utilizando o Compósito Ternário PAni/BDD/FC

O eletrólito utilizado no supercapacitor foi H₂SO₄ 1,0 mol/L e, portanto, o dispositivo do compósito ternário apresenta a seguinte configuração, de acordo com o posicionamento dos eletrodos no dispositivo:



Antes da montagem do supercapacitor, foram obtidas curvas VC dos eletrodos a serem utilizados no dispositivo, denominados E1 e E2, visando comparar seus comportamentos. A Figura 6.1 exibe os voltamogramas destes eletrodos individuais, realizados em 10 mV/s. É possível observar que as curvas VC de ambos os eletrodos apresentam os picos característicos dos estados de oxidação e redução da PAni, assim como, corrente de fundo semelhante exibindo, portanto, o mesmo comportamento eletroquímico.

Figura 6.1 – Voltamogramas dos eletrodos E1 e E2 utilizados na montagem do dispositivo ternário, obtidos em 10 mV/s.

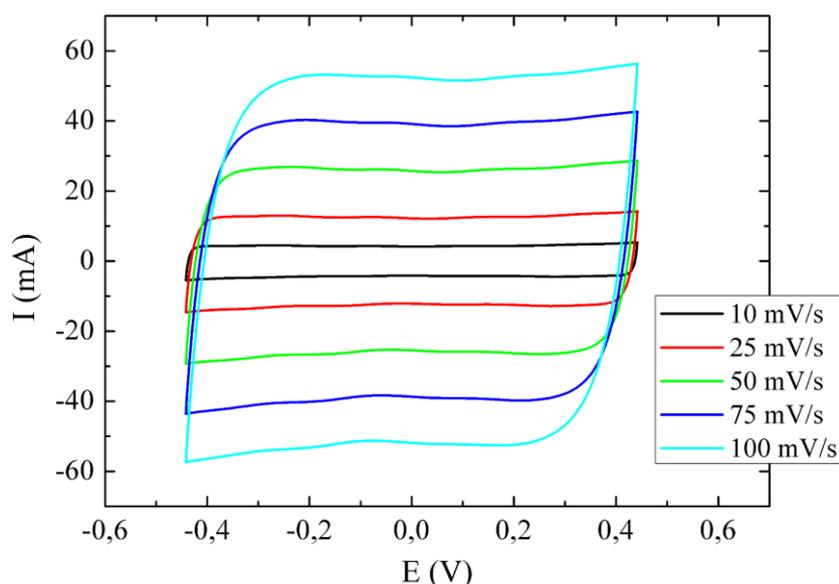


Curvas VC dos eletrodos E1 e E2 antes da montagem do dispositivo, exibindo a semelhança entre o comportamento eletroquímico dos dois eletrodos.

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.2 são apresentadas as curvas VC do dispositivo montado com os eletrodos E1 e E2, em diferentes velocidades de varredura. Conforme a configuração descrita, ele é formado por dois eletrodos do compósito ternário PANi/BDD/FC, com eletrólito de H_2SO_4 1,0 mol/L. Como observado, o dispositivo apresentou um comportamento capacitivo, que pode ser verificado pelo perfil retangular dos voltamogramas. Além disso, não houve distorção nas curvas, mesmo para maiores velocidades de varredura, o que indica um comportamento pouco resistivo. Por fim, os picos da PANi não podem ser visualizados nos voltamogramas, pois são mascarados pela predominância do caráter capacitivo. Contudo, os valores de corrente são da ordem de grandeza da PANi, indicando que os processos redox continuam ocorrendo, mesmo que os picos da PANi não sejam aparentes (ALMEIDA, 2013).

Figura 6.2 – Voltamogramas do dispositivo ternário montado com os eletrodos E1 e E2, em diferentes velocidades de varredura.

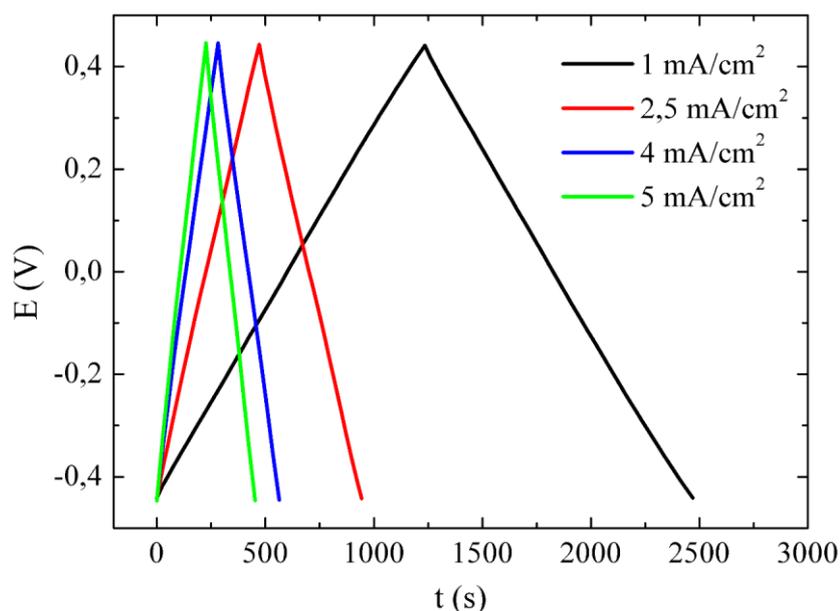


Curvas VC do dispositivo FC/BDD/PAni | H₂SO₄ | PAni/BDD/FC, montado com os eletrodos E1 e E2. Velocidade de varredura variada de 10 a 100 mV/s.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.3 exibe as curvas de carga e descarga do dispositivo, executadas em diferentes densidades de corrente. É possível observar que as curvas foram praticamente simétricas, indicando boa reversibilidade. Essas medidas foram realizadas para se determinar a densidade de corrente a ser utilizada durante a ciclagem do dispositivo. Quando uma medida de descarga galvanostática é realizada, uma queda ôhmica de potencial pode ser observada no início da curva. Essa queda de potencial está relacionada com a resistência em série do dispositivo (KLEM, 2017). Desta forma, o objetivo dessas medidas foi o de encontrar a maior densidade de corrente que poderia ser utilizada na ciclagem, permitindo maior número de ciclos em menor tempo, sem que provocasse uma grande queda ôhmica. Uma queda elevada pode prejudicar a condutividade do sistema, já que quanto maior a diferença de potencial, maior a resistência, além de reduzir a capacidade de armazenamento de carga do dispositivo (FRANCO, 2014).

Figura 6.3 – Curvas de carga e descarga do dispositivo ternário, realizadas em diferentes densidades de corrente.



Curvas CD do dispositivo FC/BDD/PAni | H₂SO₄ | PAni/BDD/FC, montado com os eletrodos E1 e E2. Densidade de corrente variada de 1,0 a 5,0 mA/cm².

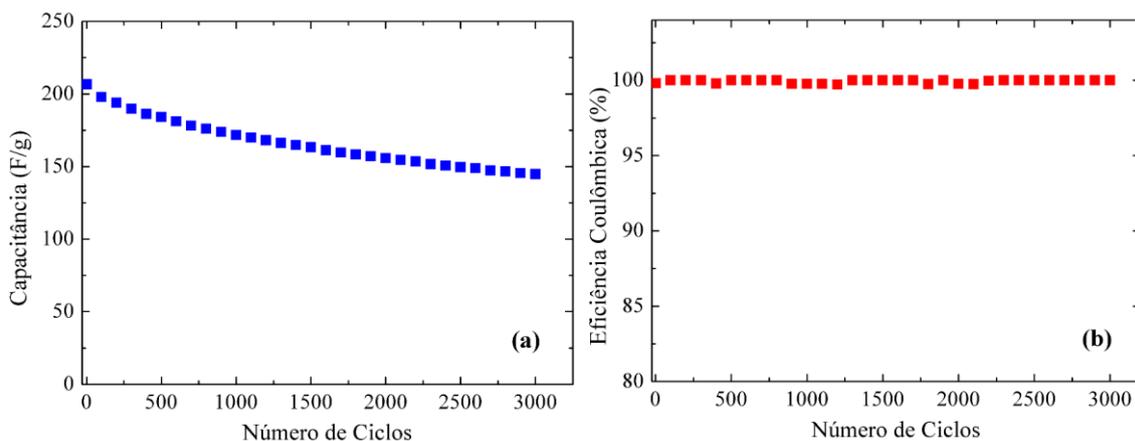
Fonte: Produção do autor.

Desta forma, verificou-se que, com uma queda ôhmica inferior a 12%, a simetria das curvas de carga e descarga é mantida, não prejudicando a eficiência coulômbica do sistema. A eficiência coulômbica representa a diferença entre a quantidade de carga que o dispositivo perde durante a descarga e a que ganha durante a recarga. Assim, inicialmente foram testados três valores de densidade de corrente: 1; 2,5 e 5 mA/cm². Com 5 mA/cm², a queda de potencial foi maior do que o limite de 12% estabelecido. Desta forma, o teste foi repetido com 4 mA/cm², que forneceu um valor de queda ôhmica de 10,5%. Este valor de corrente foi então selecionado para a ciclagem do dispositivo, que foi realizada por 3000 ciclos.

A capacitância específica foi calculada, através da Equação 3.1, a cada 100 ciclos, e os valores são apresentados na Figura 6.4 (a). A capacitância inicial foi de 207 F/g, que foi reduzida para 172 F/g após 1000 ciclos, sofrendo uma diminuição de 17%. Após 2000 ciclos, o valor chegou em 156 F/g, exibindo uma

nova redução de 9%. Por fim, depois de 3000 ciclos, a capacitância calculada foi de 145 F/g, apresentando uma queda de 7% nessa última etapa. Desta forma, os resultados foram promissores, já que o dispositivo mostrou uma tendência a se estabilizar com o aumento do número de ciclos.

Figura 6.4 – Capacitância específica e eficiência coulômbica do dispositivo montado com o compósito ternário PANi/BDD/FC.



Valores de (a) capacitância específica e (b) eficiência coulômbica do dispositivo ternário, em função do número de ciclos, calculados com 4 mA/cm².

Fonte: Produção do autor.

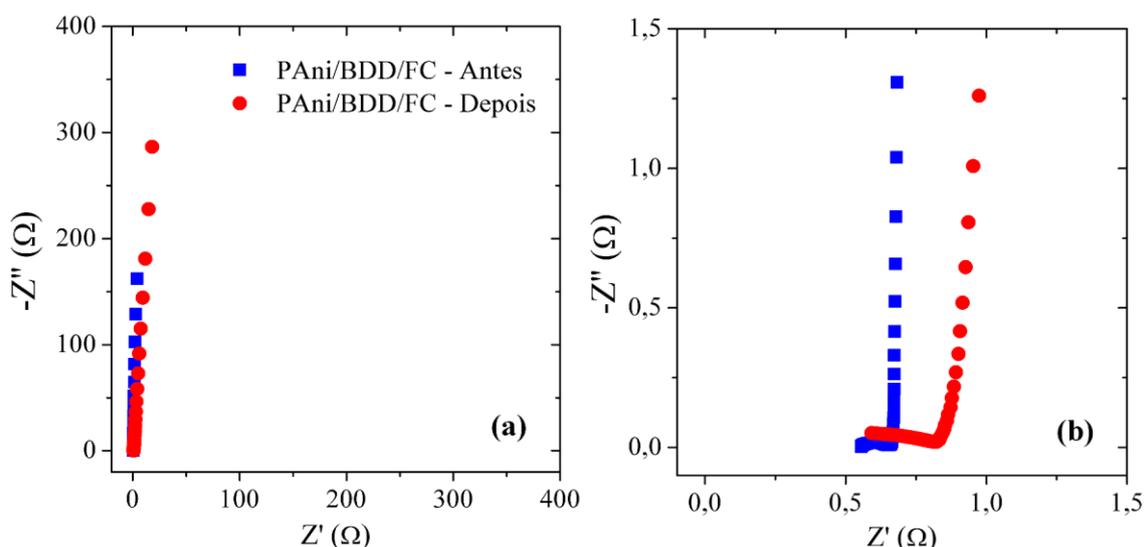
Assim, a retenção de capacitância do dispositivo ternário foi de 83% depois de 1000 ciclos. Esse valor foi comparado com dados da literatura. Cong e colaboradores (CONG et al., 2013) desenvolveram um compósito de grafeno e PANi que exibiu 82% de retenção de capacitância depois de 1000 ciclos, enquanto seu filme de PANi apresentou apenas 51,9%. Um nanocompósito de PANi/nitreto de carbono grafitico, desenvolvido por Zhou e colaboradores (ZHOU et al., 2018), forneceu uma retenção de capacitância de 81,91% após 1000 ciclos. Xie e Sha (XIE; SHA, 2018) fabricaram um material de PANi coordenada com níquel, que alcançou uma retenção de capacitância de 93% após 1000 ciclos. Desta forma, os valores encontrados neste trabalho são coerentes com a literatura, tornando o eletrodo apropriado para aplicação como supercapacitor.

A Figura 6.4 (b) exibe a eficiência coulômbica do dispositivo, calculada a partir da Equação 3.2, e mostra que ela se manteve estável, em aproximadamente

99%, em função do número de ciclos. Isso significa que a quantidade de carga adquirida durante o carregamento é equivalente à quantidade perdida durante a descarga e, além disso, essa proporção se manteve constante com o aumento do número de ciclos.

A Figura 6.5 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo E1 utilizado na montagem do dispositivo, antes e depois de submetido à ciclagem. Como ambos os eletrodos apresentaram o mesmo comportamento, apenas os diagramas do eletrodo E1 são apresentados. Na Figura 6.5 (a), pode-se observar que, mesmo após a ciclagem, a curva manteve-se alinhada verticalmente, sofrendo um leve deslocamento, o que mostra que o eletrodo manteve seu caráter capacitivo.

Figura 6.5 – Diagramas de Nyquist do eletrodo PAAni/BDD/FC utilizado na montagem no dispositivo ternário, antes e após a ciclagem.



(a) Diagramas de Nyquist do eletrodo E1 utilizado na montagem do dispositivo, antes e depois da ciclagem. (b) Ampliação da região de elevadas frequências.

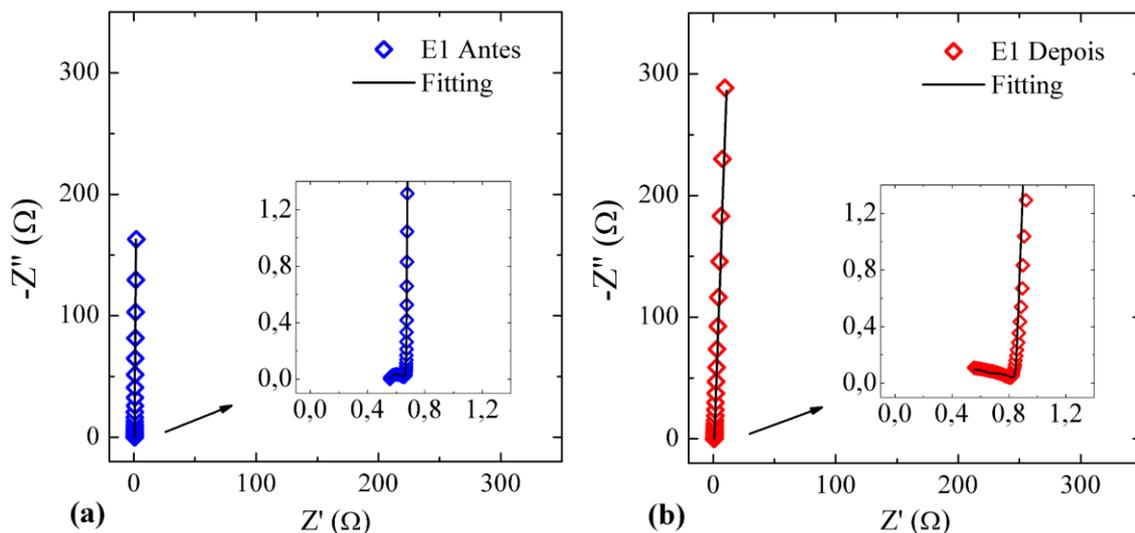
Fonte: Produção do autor.

Na ampliação do diagrama, visualizada na Figura 6.5 (b), nota-se que houve um aumento do semicírculo na região de elevadas frequências, o que representa um aumento no valor de R_{ct} . Este pequeno aumento na resistência à transferência de carga já era esperado, já que o eletrodo foi submetido a condições severas

durante a ciclagem. Contudo, o valor de R_{ct} parece ter se estabilizado nos ciclos iniciais, pois não houve uma queda brusca no valor de capacitância específica e os valores de eficiência coulômbica se mantiveram constantes ao longo do processo de ciclagem, como discutido na Figura 6.4.

A Figura 6.6 apresenta o ajuste dos diagramas de Nyquist do eletrodo E1, antes e depois da ciclagem. O circuito equivalente utilizado para o ajuste de ambas as curvas é exibido na Figura 6.7, em que R equivale à resistência e CPE ao elemento de fase constante. Geralmente, o CPE tem sido associado a diversos fatores, tais como, à morfologia do eletrodo (presença de poros, rugosidade ou presença de material policristalino) e à distribuição do tempo de relaxação, devido a heterogeneidades existentes na interface eletrodo/eletrólito. Por este motivo, é possível obter um melhor ajuste utilizando-se o CPE no circuito

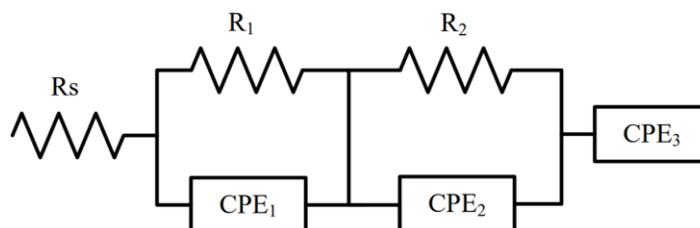
Figura 6.6 – Diagramas de Nyquist do eletrodo E1 antes e após a ciclagem, com os ajustes das curvas.



Diagramas de Nyquist do eletrodo E1 utilizado na montagem do dispositivo ternário (a) antes da ciclagem e (b) após a ciclagem. Os símbolos representam os valores experimentais, enquanto a linha representa o ajuste da curva.

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.7 – Circuito equivalente utilizado para o ajuste das curvas do eletrodo E1, antes e depois da ciclagem.



Circuito equivalente utilizado para o ajuste das curvas de EIS. R equivale à resistência e CPE ao elemento de fase constante.

Fonte: Produção do autor.

Como o composto ternário consiste em um sistema com duas interfaces, no circuito equivalente, R_1 pode ser relacionado à resistência da interface PANi/BDD, que é paralela a sua capacitância CPE_1 . Da mesma forma, R_2 corresponde à resistência da interface BDD/FC, em paralelo com sua respectiva capacitância CPE_2 . Além disso, R_s consiste na resistência do eletrólito e CPE_3 pode ser associado à capacitância da interface entre PANi/BDD/FC e o eletrólito. A Tabela 6.1 apresenta os dados obtidos nos ajustes dos diagramas de acordo com os componentes do circuito, além dos valores de R_{ct} .

Tabela 6.1 – Valores obtidos nos ajustes das curvas do eletrodo E1, antes e depois da ciclagem.

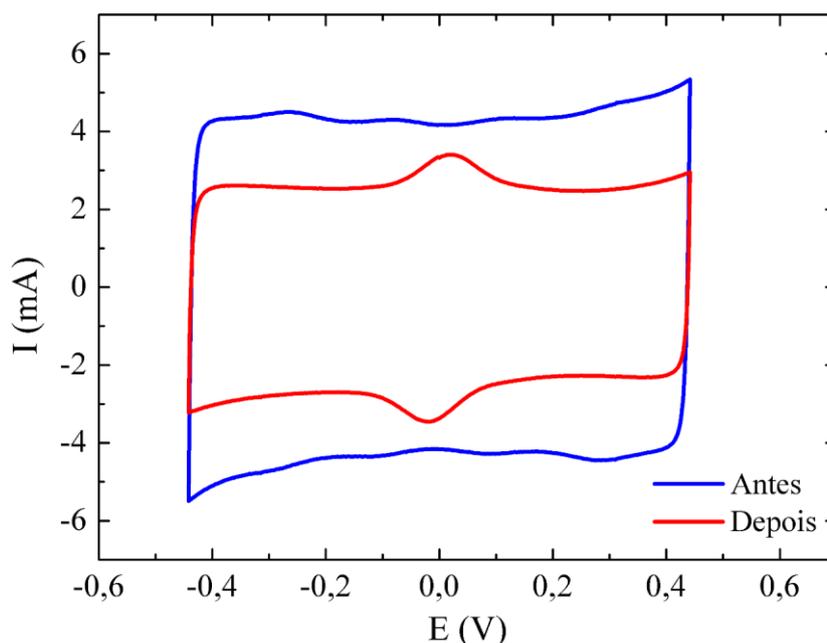
Componente	E1 - Antes	E1 - Depois
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$0,557 \pm 0,005$	$0,600 \pm 0,006$
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$0,0628 \pm 0,003$	$0,141 \pm 0,005$
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$0,0515 \pm 0,003$	$0,248 \pm 0,008$
R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$0,0865 \pm 0,004$	$0,225 \pm 0,006$
CPE_1 ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{s}^n$)	$1,5 \pm 0,2 / n = 0,957 \pm 0,02$	$0,0495 \pm 0,0031 / n = 0,992 \pm 0,01$
CPE_2 ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{s}^n$)	$398 \pm 15 / n = 0,546 \pm 0,03$	$23,8 \pm 0,03 / n = 0,588 \pm 0,03$
CPE_3 ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{s}^n$)	$483 \pm 1 / n = 0,997 \pm 0,001$	$253 \pm 1 / n = 0,978 \pm 0,002$

Fonte: Produção do autor.

De acordo com a Tabela 6.1, o valor de R_{ct} aumentou de aproximadamente 0,09 para 0,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ depois da ciclagem, o que era esperado, conforme previamente discutido. Esse aumento da resistência à transferência de carga se refletiu no valor de CPE_3 , que sofreu uma pequena redução, diminuindo, conseqüentemente, os valores de capacitância, como observado na Figura 6.4. Contudo, mesmo depois da ciclagem, o valor de n de CPE_3 continuou próximo a 1, o que significa que o eletrodo permaneceu com um comportamento semelhante a um capacitor puro.

A Figura 6.8 apresenta as curvas VC do dispositivo montado, realizadas em 10 mV/s, obtidas antes e depois do processo de ciclagem. É possível observar que depois da ciclagem, houve uma diminuição da corrente de fundo, porém o caráter capacitivo foi mantido, já que o voltamograma permaneceu com o formato retangular. Com a diminuição da corrente de fundo, os picos de oxidação/redução da PANi se tornaram bem evidenciados, mostrando que o filme de PANi continua depositado nos eletrodos após a ciclagem.

Figura 6.8 – Voltamogramas do dispositivo ternário, realizados em 10 mV/s, obtidos antes e depois da ciclagem.

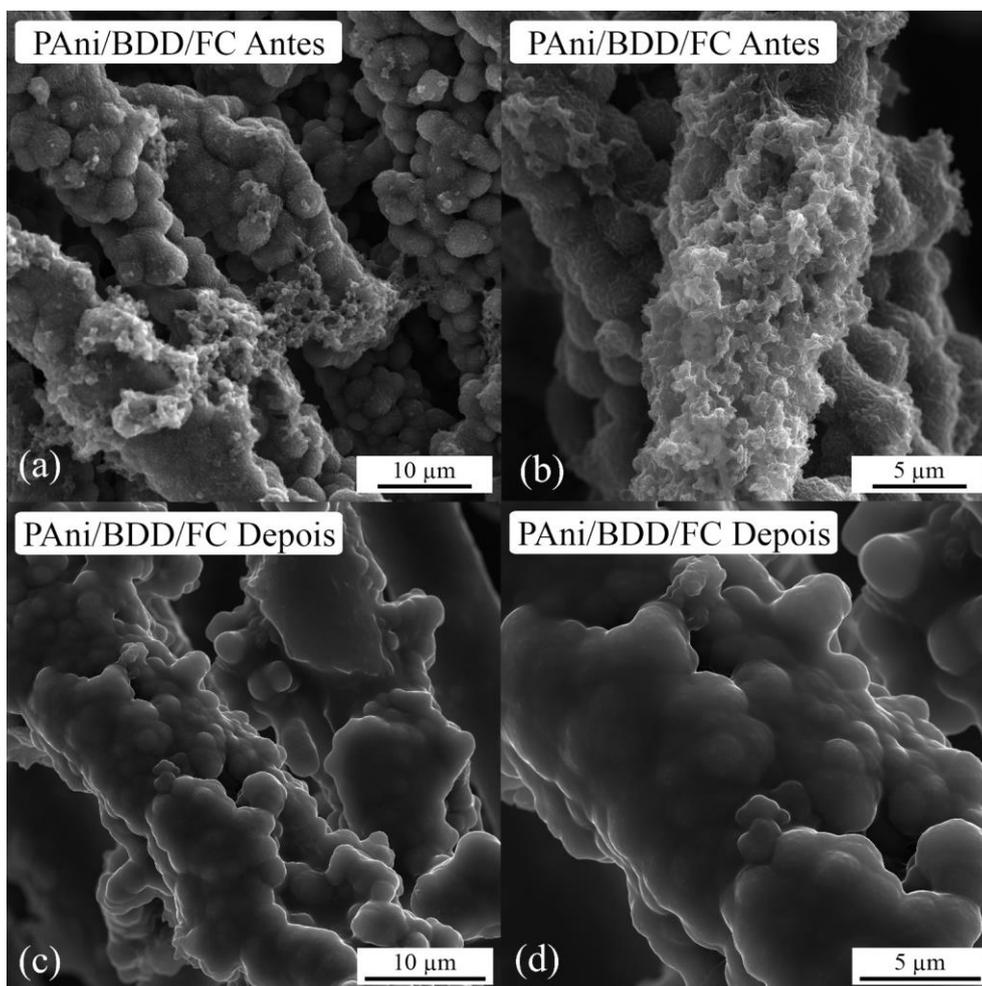


Fonte: Produção do autor.

6.2. Análise Morfológica e Estrutural dos Eletrodos Antes e Após a Ciclagem

As imagens de MEV-FEG do eletrodo E1 utilizado na montagem do dispositivo, antes e depois do processo de ciclagem, são exibidas na Figura 6.9.

Figura 6.9 – Imagens de MEV-FEG do eletrodo E1 utilizado na montagem do dispositivo ternário, antes e depois do processo de ciclagem.



Imagens de MEV-FEG do eletrodo PAAni/BDD/FC (a) antes da ciclagem, aumento de 5000x, (b) antes da ciclagem, aumento de 10000x, (c) depois da ciclagem, aumento de 5000x, (d) depois da ciclagem, aumento de 10000x.

Fonte: Produção do autor

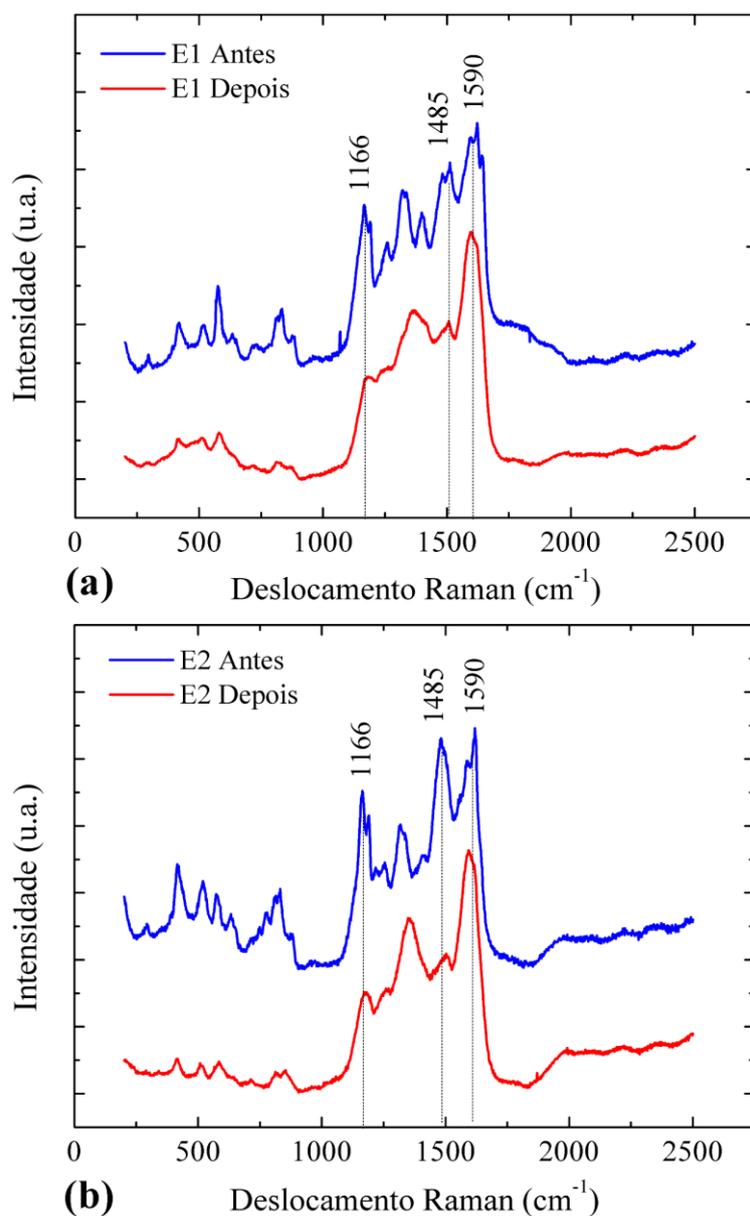
Pode-se observar nas imagens que, depois dos testes de carga e descarga, a morfologia do eletrodo sofreu alterações, já que houve um aumento no diâmetro das fibras e a superfície se tornou mais irregular. É importante destacar que este

aumento no diâmetro ocorre por alterações volumétricas no polímero, e não na FC ou no filme de BDD. Alterações semelhantes na morfologia de eletrodos PAni/FC foram observados por Almeida (ALMEIDA, 2013), que atribuiu essas alterações ao *stress* gerado durante os testes de carga e descarga, associado à entrada e à saída de contra-íons nas cadeias poliméricas para eletroneutralizar as cargas durante os processos de oxidação e redução. Desta forma, este processo justifica a alteração na morfologia destes materiais depois de serem submetidos a 3000 ciclos de carga e descarga. Apesar dessa mudança na morfologia, o filme de PAni não se desprende das fibras e não houve indícios de degradação do material. O eletrodo E2, também utilizado no dispositivo, apresentou alterações semelhantes na morfologia.

A Figura 6.10 apresenta os espectros Raman dos dois eletrodos utilizados no dispositivo, antes e depois do processo de ciclagem. Apesar de pequenas diferenças nos espectros dos dois eletrodos, ambos apresentam os picos da PAni e exibiram a mesma tendência após a ciclagem. Nos dois eletrodos, as bandas presentes em 1166 e 1485 cm^{-1} sofreram uma diminuição, enquanto o pico em 1590 cm^{-1} aumentou. Isso representa uma diminuição das vibrações das ligações C=N e da forma bipolarônica dos anéis quinóides, e um aumento das vibrações C=C dos anéis quinóides, o que indica o favorecimento de um único portador.

Como explicado anteriormente, tanto as estruturas polarônicas quanto as bipolarônicas, são responsáveis pela condutividade dos materiais poliméricos. A formação de um pólaron ocorre pela remoção de um elétron da cadeia polimérica, gerando um radical cátion. Quando um segundo elétron é removido de um pólaron existente, ocorre a formação de um bipólaron, que é um radical dicátion (SILVEIRA, 2007). Desta forma, após a ciclagem, houve um favorecimento da formação de pólarons, concomitantemente a uma diminuição da formação de bipólarons. Contudo, os espectros mantiveram as características da PAni em sua forma condutora após a ciclagem, o que viabiliza a aplicação desse material compósito como eletrodo em supercapacitores.

Figura 6.10 – Espectros Raman dos eletrodos utilizados na montagem do dispositivo ternário, antes e depois da ciclagem.



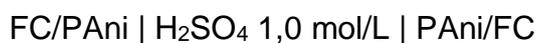
Espectros Raman dos eletrodos (a) E1 e (b) E2, utilizados na montagem do dispositivo, antes e depois do processo de ciclagem.

Fonte: Produção do autor.

6.3. Montagem de Supercapacitores Utilizando os Compósitos Binários PANi/FC e BDD/FC

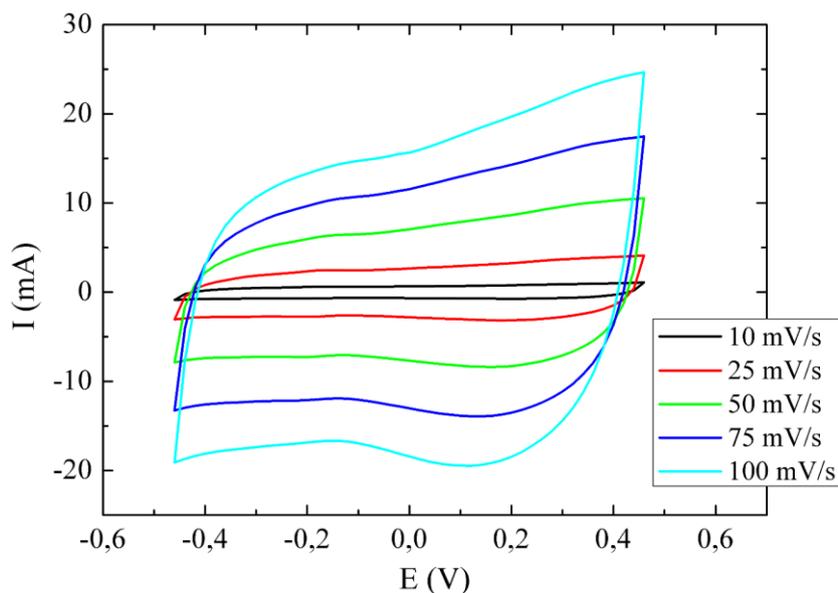
Para comparação dos resultados de capacitância em função do número de ciclos, foram montados supercapacitores utilizando os compósitos binários

PAni/FC e BDD/FC, sendo a PAni sintetizada por 60 min, e a FC obtida com TTT de 2000°C, assim como no compósito ternário. O dispositivo PAni/FC apresenta, portanto, a seguinte configuração:



A Figura 6.11 apresenta as curvas VC do dispositivo montado, em diferentes velocidades de varredura. É possível observar um comportamento capacitivo e reversível, em toda faixa de velocidade estudada, já que o dispositivo apresentou elevada corrente de fundo e não houve distorção nas curvas para as diferentes velocidades de varredura. Além disso, os voltamogramas não exibiram um formato tão simétrico quanto o observado para o dispositivo montado com o compósito ternário, apresentado na Figura 6.2. Esse formato assimétrico provavelmente está associado a menor uniformidade do filme de PAni depositado diretamente sobre a FC, quando comparado à deposição sobre BDD/FC, como observado nas imagens de MEV-FEG nas Figuras 4.5 e 5.2.

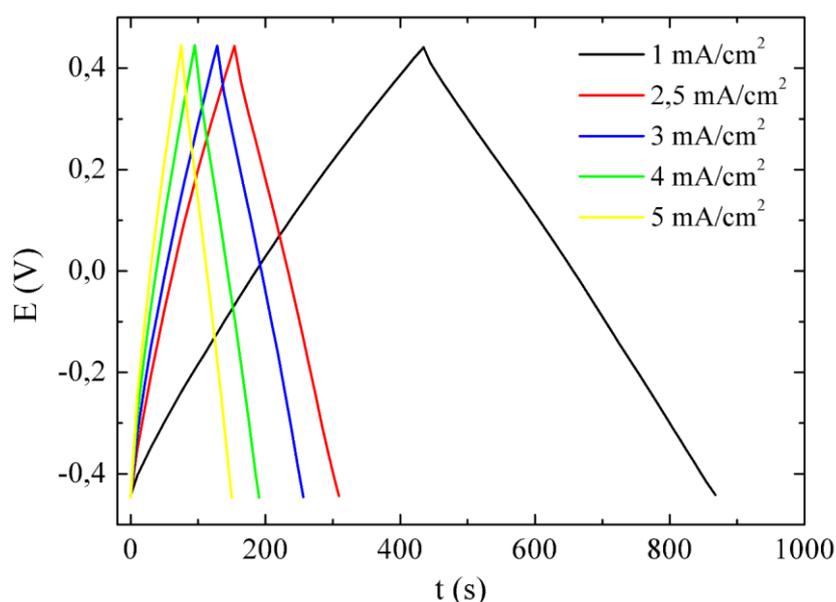
Figura 6.11 – Voltamogramas do dispositivo montado com os eletrodos PAni/FC, adquiridos em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.12 são apresentadas as curvas de carga e descarga, realizadas em diferentes densidades de corrente. Pode-se observar que as curvas foram simétricas, em todas as correntes estudadas, indicando boa reversibilidade eletroquímica. A densidade de corrente selecionada para a ciclagem foi de 3 mA/cm², que proporcionou uma queda ôhmica de 10%. Os testes de carga e descarga foram, então, realizados por 3000 ciclos.

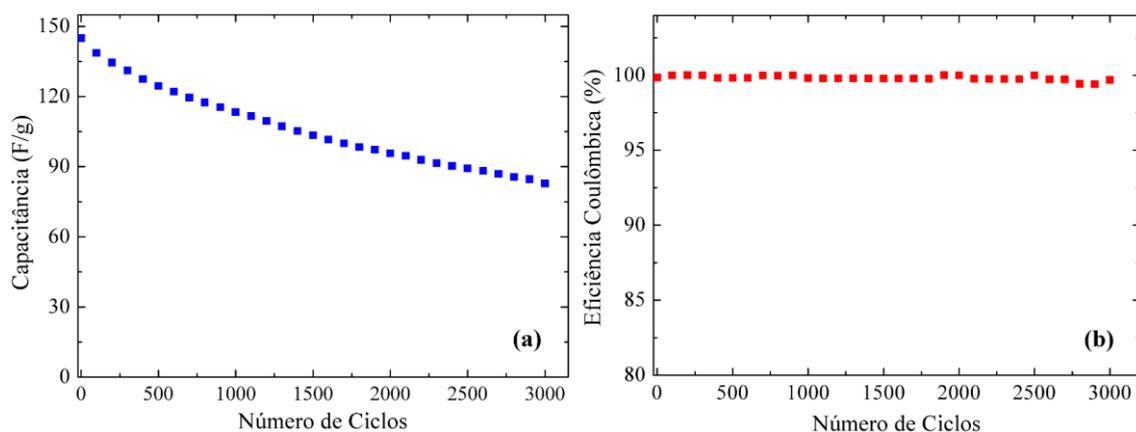
Figura 6.12 – Curvas de carga e descarga do dispositivo montado com o composto binário PAni/FC, em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Produção do autor.

Os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica, em função do número de ciclos, foram calculados a partir das Equações 3.1 e 3.2 e são apresentados na Figura 6.13. A eficiência coulômbica do dispositivo PAni/FC manteve-se estável ao longo do número de ciclos, em torno de 99%, assim como a do dispositivo montado com o composto ternário. O valor de capacitância, inicialmente, foi de 145 F/g, que diminuiu para 113 F/g após 1000 ciclos, sofrendo uma redução de 22%. Nos próximos 1000 ciclos, o valor de capacitância chegou em 96 F/g, o que equivale a uma nova redução de 15%. Após 3000 ciclos, o valor final foi de 83 F/g, apresentando uma queda de 13% nesta etapa.

Figura 6.13 – Capacitância específica e eficiência coulômbica, em função do número de ciclos, para o dispositivo binário PAni/FC.

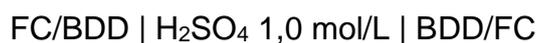


Valores de (a) capacitância específica e (b) eficiência coulômbica do dispositivo binário PAni/FC, em função do número de ciclos, calculados com 3 mA/cm^2 .

Fonte: Produção do autor.

Desta forma, a capacitância do dispositivo binário PAni/FC apresentou uma tendência a se estabilizar conforme o número de ciclos, assim como a do ternário, porém, sua redução de capacitância específica foi bem maior. É importante destacar que embora a PAni seja determinante para o aumento da capacitância específica, a queda dos valores de capacitância no dispositivo binário foi bem mais significativa do que no ternário. Este resultado sugere que o filme de diamante no composto ternário possa ser significativo para a estabilidade cíclica do dispositivo.

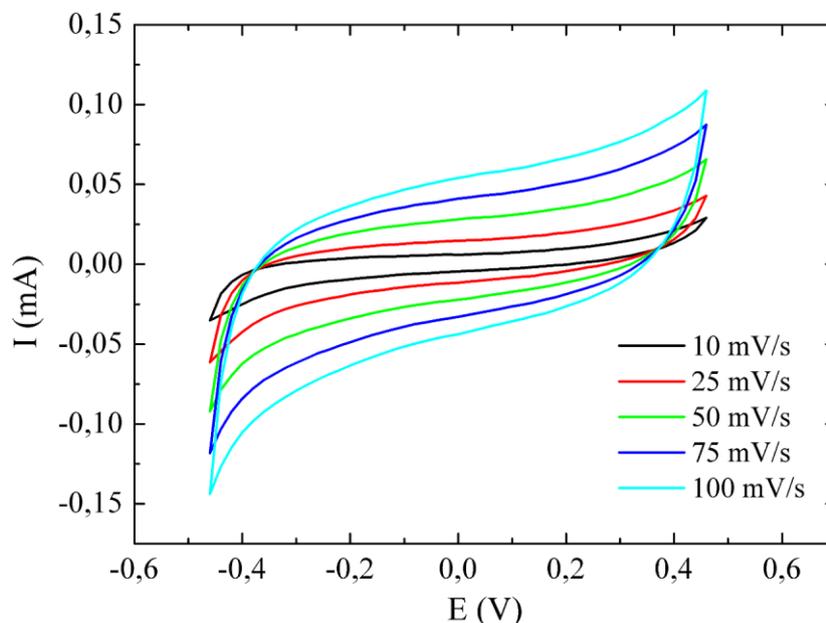
Para avaliar o comportamento do filme de diamante quanto à estabilidade cíclica, montou-se um dispositivo com eletrodos BDD/FC, que apresentou a seguinte configuração:



A Figura 6.14 apresenta as curvas VC do dispositivo BDD/FC montado, obtidas em diferentes velocidades de varredura. O perfil voltamétrico do dispositivo corresponde ao perfil dos compostos binários diamante/FC, conforme apresentado anteriormente. Além disso, como já discutido, os compostos

diamante/FC possuem uma corrente de fundo muito menor do que a dos compósitos com PANi, o que se reflete no voltamograma do dispositivo.

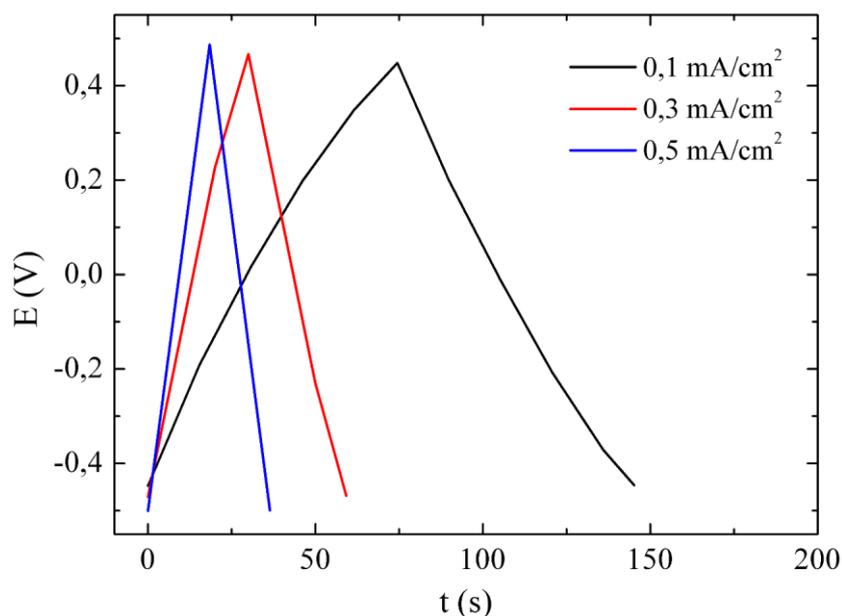
Figura 6.14 – Voltamogramas do dispositivo montado com os eletrodos BDD/FC, adquiridos em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do autor.

As curvas de carga e descarga do dispositivo BDD/FC são exibidas na Figura 6.15, obtidas em diferentes densidades de corrente. Pode-se observar que foram utilizados valores de densidade de corrente menores do que os usados para os outros dispositivos, já que a capacidade de armazenamento de carga dos compósitos binários diamante/FC é muito menor do que a de compósitos com PANi. Como observado na Figura 6.15, as curvas CD do dispositivo são bem simétricas, indicando boa reversibilidade eletroquímica. A partir das densidades de corrente analisadas, definiu-se o valor de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ para a ciclagem do dispositivo, por proporcionar menor queda ôhmica. Assim, os testes de carga e descarga foram repetidos, utilizando este valor de densidade de corrente no processo de ciclagem.

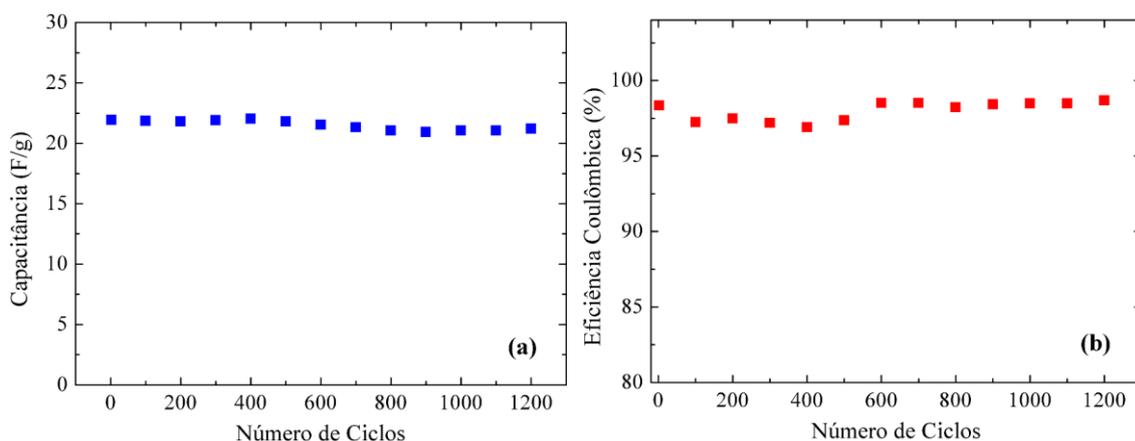
Figura 6.15 – Curvas de carga e descarga do dispositivo montado com os eletrodos BDD/FC, em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Produção do autor.

Os valores de capacitância específica e eficiência coulômbica do dispositivo BDD/FC, em função do número de ciclos, foram calculados a partir das Equações 3.1 e 3.2 e são apresentados na Figura 6.16. É possível observar que a capacitância específica permaneceu constante com o aumento do número de ciclos, mantendo-se em torno de 22 F/g. Como não houve variação significativa na medida, os testes foram interrompidos em 1200 ciclos. Desta forma, pode-se inferir que o filme BDD é responsável pelo melhor desempenho do composto ternário durante a ciclagem, auxiliando na estabilização da capacitância ao longo do número de ciclos. Além disso, como discutido anteriormente, o filme de diamante também propicia melhor deposição de PANi e, conseqüentemente, maior valor de capacitância específica. No entanto, a eficiência coulômbica do dispositivo binário BDD/FC foi um pouco inferior à dos demais dispositivos, mantendo-se em torno de 97% nos primeiros 500 ciclos e, depois, estabilizando-se em aproximadamente 98%.

Figura 6.16 – Capacitância específica e eficiência coulômbica, em função do número de ciclos, para o dispositivo binário BDD/FC.



Valores de (a) capacitância específica e (b) eficiência coulômbica do dispositivo binário BDD/FC, em função do número de ciclos, calculados com $0,1 \text{ mA/cm}^2$.

Fonte: Produção do autor.

Assim, o compósito ternário PANi/BDD/FC mostrou-se um bom material de eletrodo para supercapacitor, já que seu dispositivo montado apresentou elevado comportamento capacitivo, boa reversibilidade eletroquímica, elevada e estável eficiência coulômbica, boa retenção de capacitância, além de exibir uma tendência a estabilizar o valor de capacitância ao longo do número de ciclos. Desta forma, o dispositivo montado com o compósito ternário apresentou melhor desempenho do que o montado com PANi/FC. Este aprimoramento na performance pode ser atribuído ao filme de diamante, que propiciou melhor deposição de PANi, além de contribuir para a estabilização da capacitância ao longo do processo de ciclagem, já que o dispositivo montado com BDD/FC apresentou valor de capacitância constante ao longo do número de ciclos.

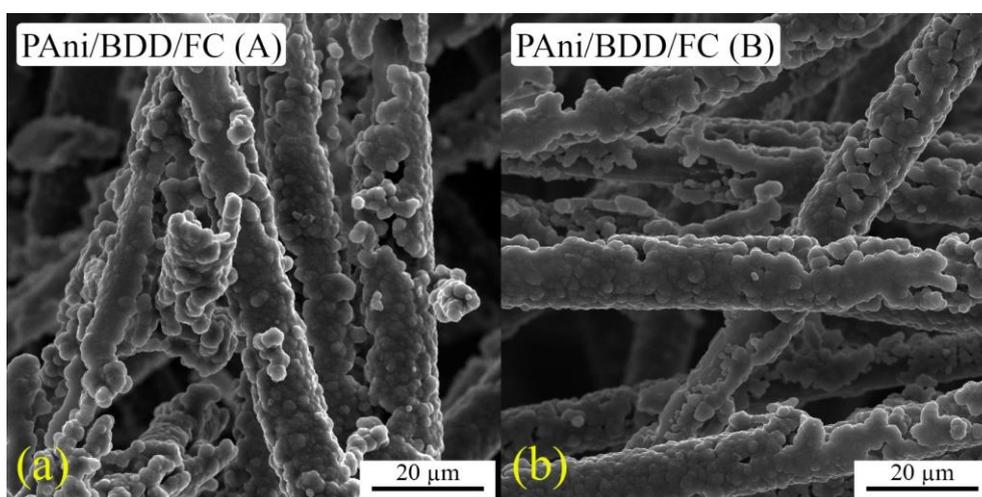
7 DETECÇÃO DE BENTAZONA POR TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Os estudos relacionados à detecção do pesticida bentazona são apresentados neste capítulo. Como já mencionado, foram produzidos novos compósitos ternários utilizando FC2000, filme BDD e PANi depositada eletroquimicamente. Como descrito no procedimento, foram analisadas duas metodologias distintas para a síntese da PANi; a técnica potenciodinâmica (Metodologia A) e a técnica galvanostática (Metodologia B).

7.1. Caracterização Morfológica e Estrutural dos Compósitos Ternários Produzidos com Síntese Eletroquímica de PANi

A Figura 7.1 apresenta as imagens de MEV-FEG dos compósitos ternários obtidos através da síntese eletroquímica da PANi, pelas duas metodologias avaliadas. Em ambas as amostras, o filme de PANi recobriu as fibras, formando aglomerados do polímero e seguindo a morfologia do substrato. Além disso, a morfologia dos filmes foi semelhante à morfologia da PANi obtida por síntese química, como observado nas Figuras 4.5 e 5.2.

Figura 7.1 – Imagens de MEV-FEG dos compósitos ternários obtidos pela síntese eletroquímica da PANi.

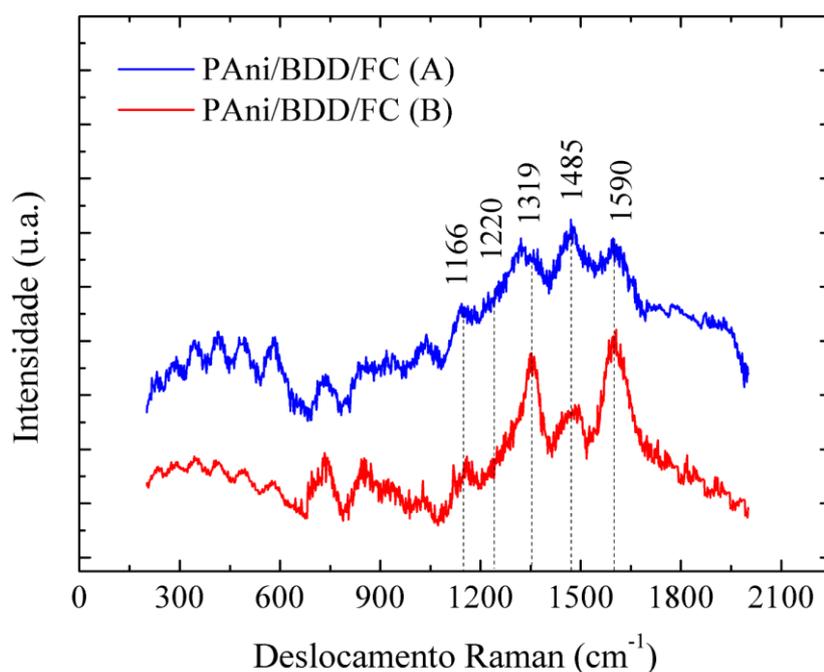


Imagens de MEV-FEG dos compósitos ternários PANi/BDD/FC preparados com PANi obtida eletroquimicamente pelas metodologias (a) potenciodinâmica e (b) galvanostática. Aumentos de 3000x.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 7.2 apresenta os espectros Raman das amostras obtidas pelas duas metodologias. Ambos os espectros exibem os principais picos da PANi. No entanto, como os filmes obtidos pela síntese eletroquímica têm espessura muito menor do que os obtidos pela síntese química, os picos da PANi são bem menos intensos. É importante destacar que a síntese eletroquímica foi utilizada nesta etapa justamente por permitir a obtenção de filmes finos com baixa corrente capacitiva.

Figura 7.2 – Espectros Raman dos compósitos ternários obtidos pela síntese eletroquímica da PANi.



Espectros Raman dos compósitos ternários PANi/BDD/FC preparados com PANi depositada eletroquimicamente pelas metodologias (A) potenciodinâmica e (B) galvanostática.

Fonte: Produção do autor.

Os dois espectros apresentam picos semelhantes em 1166 e 1220 cm^{-1} , correspondentes às estruturas bipolarônicas e polarônicas dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente, o que comprova a obtenção da PANi em sua forma condutora. A amostra obtida pela metodologia A exibiu picos em 1319, 1485 e 1590 cm^{-1} com intensidades próximas. Já a amostra preparada pela metodologia B apresentou o pico em 1319 cm^{-1} mais definido, o que indica maior

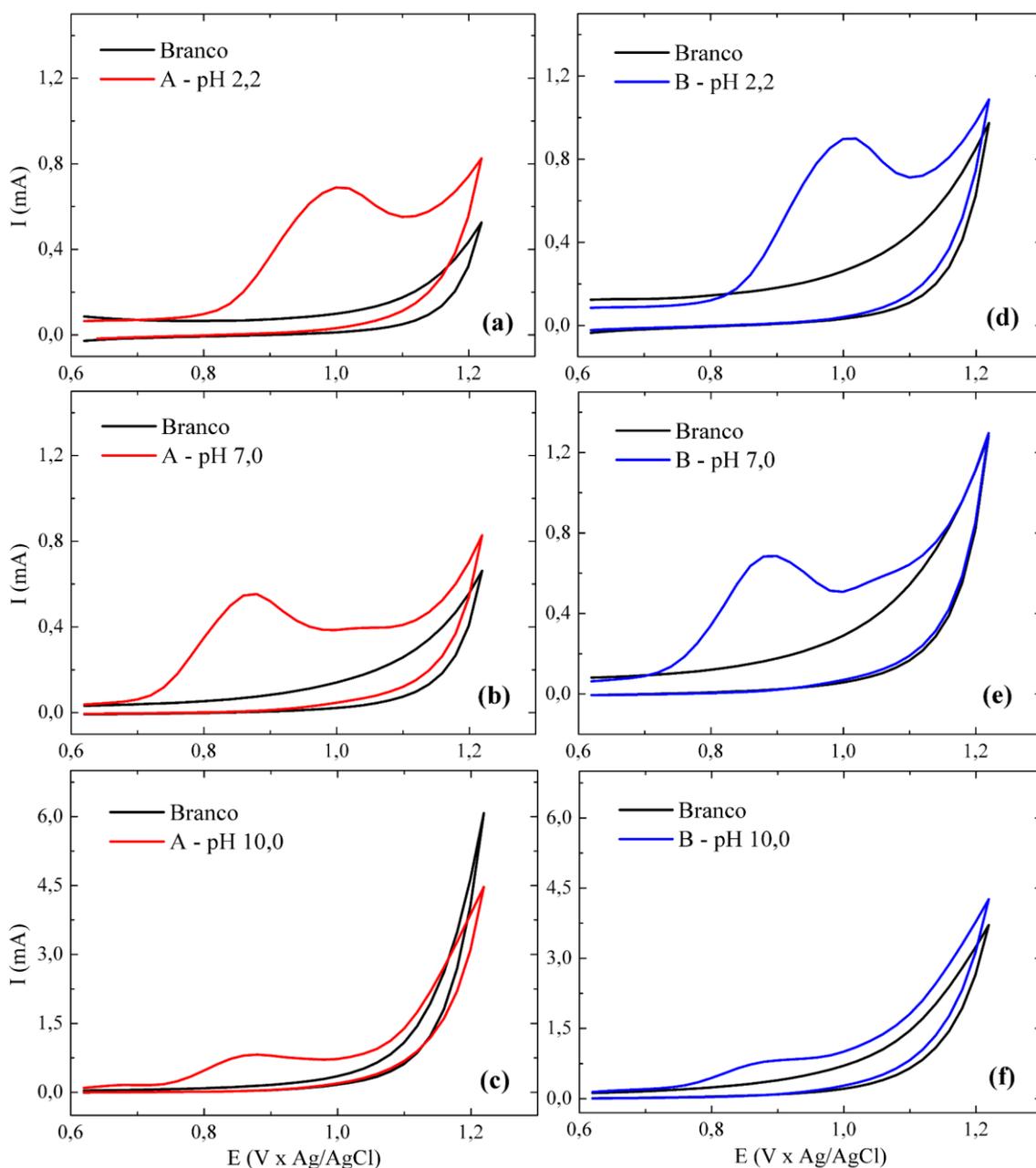
formação de pólarons C-N⁺ deslocalizados. A formação de pólarons ocorre concomitantemente à redução das ligações C=N e ao aumento das ligações C=C, o que se reflete nos picos em 1485 e 1590 cm⁻¹. Essa diferença na quantidade de estruturas polarônicas sugere maior caráter condutor da amostra B quando compara à amostra A.

7.2. Estudos Preliminares de Detecção por Voltametria Cíclica Utilizando o Compósito Ternário

Os eletrodos PAni/BDD/FC obtidos pelas metodologias A e B foram primeiramente submetidos a medidas de VC para avaliar sua potencial aplicação na detecção da bentazona. Utilizou-se como eletrólito a solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L com 1% do surfactante Triton[®] X-100, para evitar adsorção do analito no eletrodo. Nesta etapa, foram feitas variações do pH do eletrólito para avaliar o comportamento dos eletrodos obtidos por ambas as metodologias, em meio ácido (pH 2,2), neutro (pH 7,0) e básico (pH 10,0). A concentração de bentazona adicionada ao eletrólito para as medidas de detecção foi de 200 mg/L (800 µmol/L).

A Figura 7.3 apresenta as curvas VC, realizadas em 5 mV/s, dos eletrodos preparados com as duas metodologias. As imagens mostram a voltametria sem adição de bentazona (branco) e depois de adicionado o pesticida. As medidas foram realizadas na faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V, porém os gráficos são apresentados de 0,6 a 1,2 V para melhor visualização. Além disso, as escalas dos gráficos são diferentes, já que em pH 10,0 ocorre maior evolução de O₂. Em todas as condições, o pico de detecção de bentazona pode ser observado. Em pH ácido, o pico aparece em aproximadamente 1,0 V, para ambas as amostras. Já em pH neutro e básico, houve um deslocamento para potenciais mais negativos, aparecendo em aproximadamente 0,87 V, tanto para os eletrodos produzidos pela metodologia A, quanto para os obtidos pela técnica B.

Figura 7.3 – Voltamogramas dos eletrodos utilizados para detecção de bentazona por voltametria cíclica, obtidos em 5 mV/s.



Eletrodos (a), (b) e (c) com PANi obtida pela metodologia A (técnica potenciodinâmica), medidas realizadas em eletrólito com pH 2,2; 7,0 e 10,0, respectivamente. Eletrodos (d), (e) e (f) com filme de PANi produzido pelo método B (técnica galvanostática), medidas realizadas em pH 2,2; 7,0 e 10,0, respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

Este deslocamento de 130 mV no pico de detecção pode ser favorável para evitar a degradação da PANi. Pauliukaite e colaboradores (PAULIUKAITE;

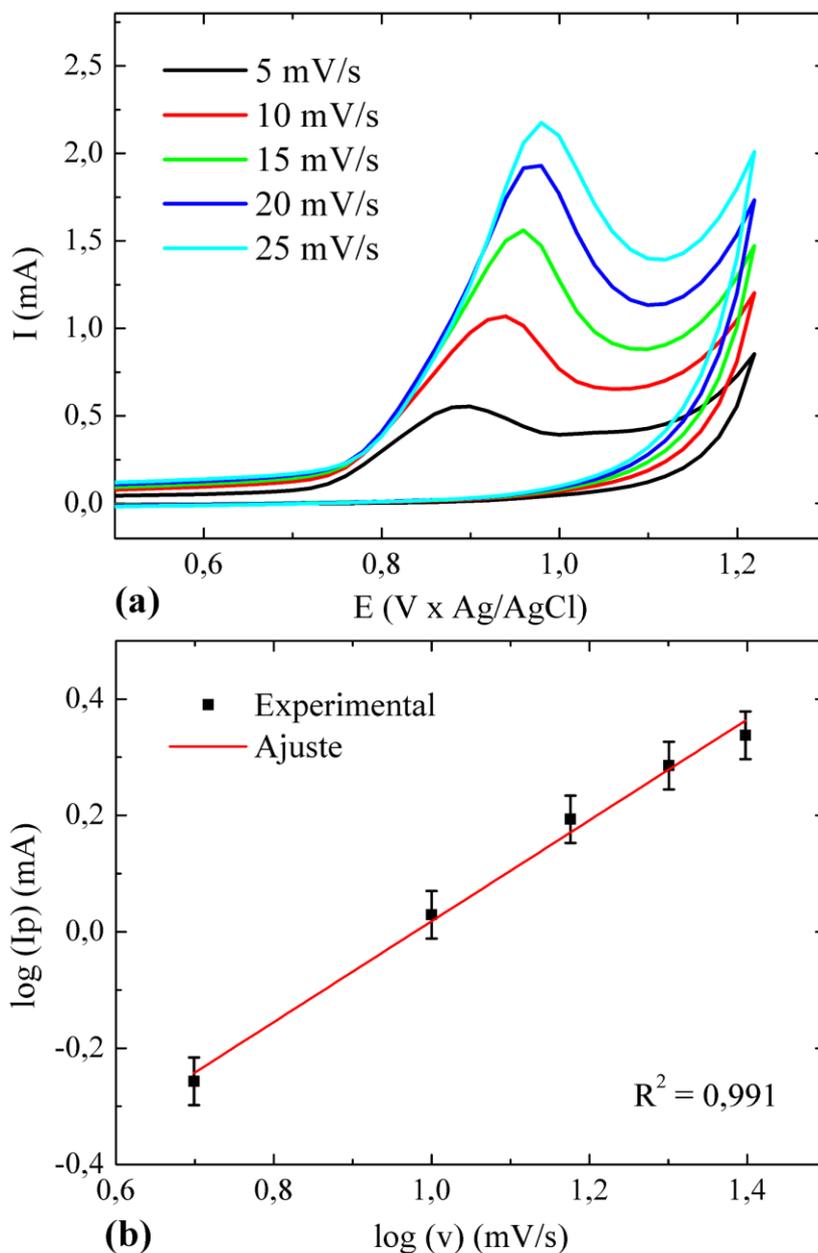
BRETT; MONKMAN, 2004) estudaram a influência da janela de potencial no comportamento eletroquímico de fibras de PANi. Eles realizaram diversas medidas de VC com diferentes limites positivos de potencial e observaram que a PANi tende a degradar em potenciais acima de 0,9 V. Por outro lado, Bilal e colaboradores (BILAL et al., 2018) conseguiram obter um eletrodo de PANi codopado com ácido dodecilbenzenosulfônico e ácido sulfúrico, que não apresentou sinais de degradação quando submetido a medidas de VC até 1,2 V. Desta forma, apesar de o limite de potencial depender do material de eletrodo, do eletrólito e das condições da medida, quanto mais o pico de detecção é deslocado para potenciais menores, mais ele se afasta do potencial de degradação da PANi. Neste sentido, os eletrólitos com pH 7,0 e 10,0 mostraram-se mais adequados para as medidas de detecção.

Para se verificar a eficiência do surfactante e consequente ausência de adsorção do analito no eletrodo, foram realizadas medidas de VC em diferentes velocidades de varredura, 5, 10, 15, 20 e 25 mV/s. A Figura 7.4 (a) exibe os voltamogramas da amostra preparada pela metodologia A, analisada em eletrólito com pH 7,0. Todos os eletrodos apresentaram comportamento semelhante, em toda faixa de pH estudada. Como pode ser observado, com o aumento da velocidade de varredura, o pico de detecção de bentazona deslocou-se para potenciais maiores. Porém, os valores de corrente de pico mostraram uma correlação linear com a velocidade de varredura. Essa relação pode ser verificada pela Figura 7.4 (b), que apresenta o gráfico do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura. Essa linearidade evidencia a ausência de adsorção no sistema (MARCHESIN et al., 2011), mostrando que não há contaminação do eletrodo.

Considerando que as medidas em VC foram realizadas para se determinar a melhor condição para posterior detecção de bentazona por VOQ, os picos de detecção nas seis condições foram comparados entre si. Assim, a Figura 7.5 mostra os voltamogramas comparativos de todos os eletrodos, preparados pelas metodologias A e B, cujas medidas foram realizadas nos três diferentes valores

de pH. O objetivo é selecionar a condição em que o pico de detecção se apresenta melhor definido e o mais deslocado possível para potenciais menores.

Figura 7.4 – Curvas VC em diferentes velocidades de varredura (Metodologia A, pH 7,0) e relação entre corrente de pico e velocidade de varredura.

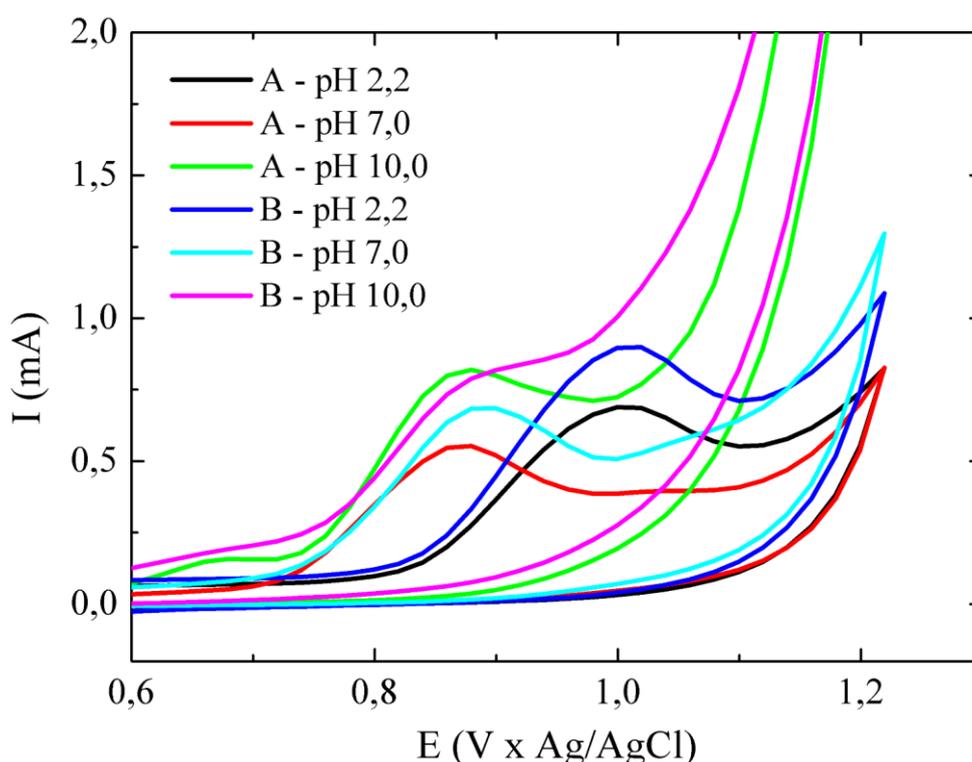


(a) Eletrodo preparado pela técnica potenciodinâmica, eletrólito com pH 7,0, curvas VC obtidas em diferentes velocidades de varredura. (b) Gráfico do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura, evidenciando a linearidade da relação.

Fonte: Produção do autor.

Comparando-se as seis curvas obtidas, é possível observar que, em pH 2,2, o pico de detecção das duas amostras encontra-se em potencial próximo a 1,0 V, como já mencionado. Assim, o eletrólito com pH ácido mostrou-se inadequado para a detecção, já que propicia picos possivelmente próximos ao potencial de degradação da PANi. Por outro lado, em pH 10,0, os picos de ambos os eletrodos se deslocaram para potenciais menores, o que é favorável para a aplicação proposta. Contudo, houve uma perda de definição dos picos, o que pode prejudicar a detecção.

Figura 7.5 – Voltamogramas comparativos dos picos de detecção nas seis condições analisadas.



Picos de detecção dos eletrodos obtidos pelas metodologias A e B. Medidas realizadas em eletrólitos com valores de pH 2,2; 7,0 e 10,0. Gráfico somente até 2 mA para facilitar a visualização comparativa dos picos.

Fonte: Produção do autor

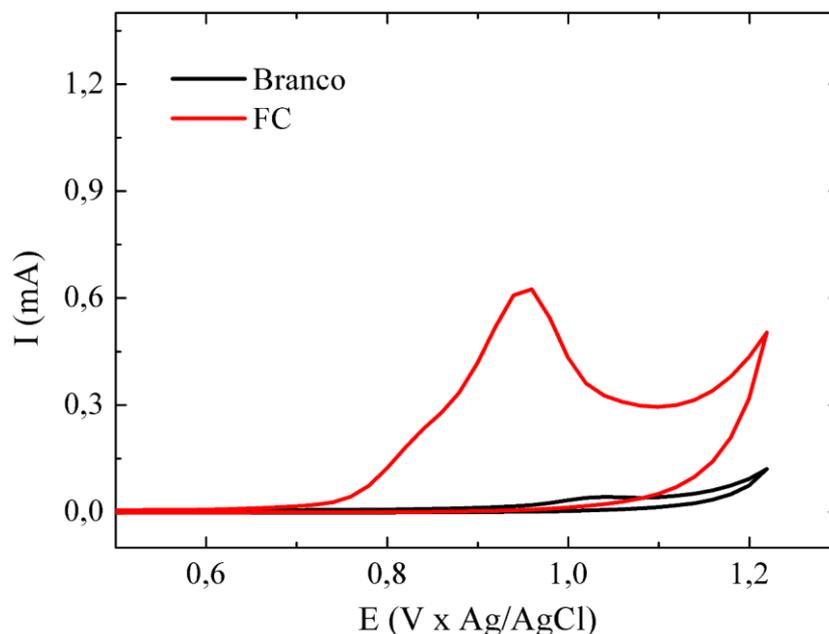
Por fim, o eletrólito com pH 7,0 mostrou-se o mais adequado para detecção de bentazona, já que além de proporcionar um deslocamento dos picos para um potencial menor, foi capaz de propiciar boa definição dos mesmos. Entre as

metodologias A e B, a segunda apresentou melhor resultado, já que seu eletrodo apresentou um pico com maior intensidade de corrente do que o produzido pela primeira técnica. Desta forma, selecionou-se a metodologia B (técnica galvanostática) para produção de eletrodos a serem utilizados nas medidas de VOQ, assim como, o eletrólito com pH 7,0.

7.3. Avaliação da Detecção Utilizando a FC e o Compósito Binário BDD/FC

Antes de realizar a detecção por VOQ, foram avaliados o compósito binário BDD/FC e a FC pura (tratada a 2000°C) por voltametria cíclica. Foi utilizado como eletrólito a solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L com 1% do surfactante Triton® X-100, com pH 7,0, conforme determinado na etapa anterior. Da mesma forma, a concentração de bentazona utilizada para detecção foi de 200 mg/L (800 µmol/L). As medidas foram realizadas em 5 mV/s. A Figura 7.6 apresenta o voltamograma da FC pura, mostrando o pico de detecção da bentazona. Como pode ser observado, o eletrodo de FC proporciona um pico bem definido, em aproximadamente 0,95 V.

Figura 7.6 – Voltamograma da FC em 5 mV/s, exibindo pico de detecção da bentazona.

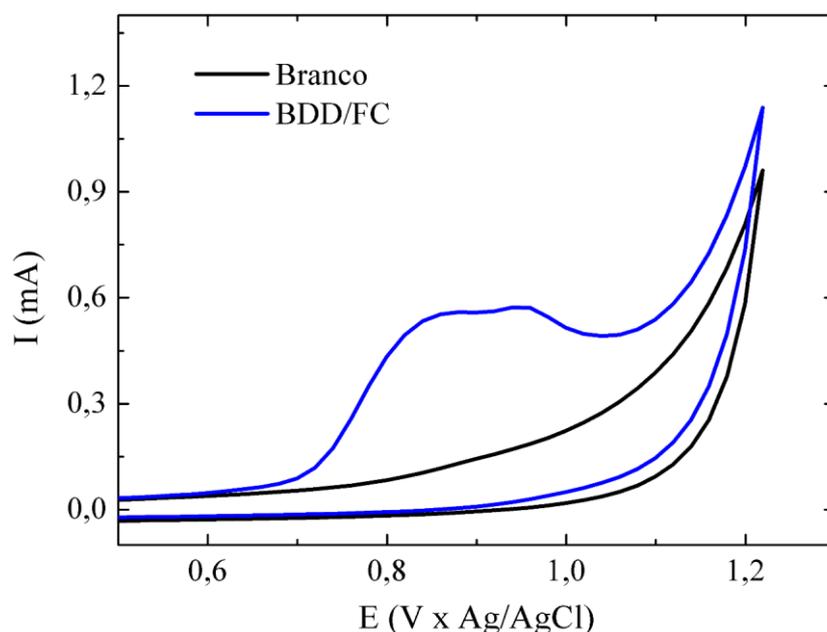


Curvas VC do eletrodo FC. Medidas realizadas no branco e com adição do pesticida.

Fonte: Produção do autor

Da mesma forma, utilizou-se o eletrodo BDD/FC para detecção de bentazona, nas mesmas condições. A Figura 7.7 exibe seu voltamograma, evidenciando o pico de detecção. Como observado, o compósito binário também foi capaz de detectar o pesticida, porém apresentou um pico não bem definido em aproximadamente 0,89 V. Em relação a FC, pode-se inferir que o filme de diamante foi capaz de deslocar o pico de detecção para um potencial menor. Contudo, apesar da corrente apresentar um valor semelhante, houve uma deformação do pico, o que dificulta a quantificação de bentazona no processo de detecção.

Figura 7.7 – Voltamograma do eletrodo BDD/FC, realizado em 5 mV/s, mostrando o pico de detecção de bentazona.



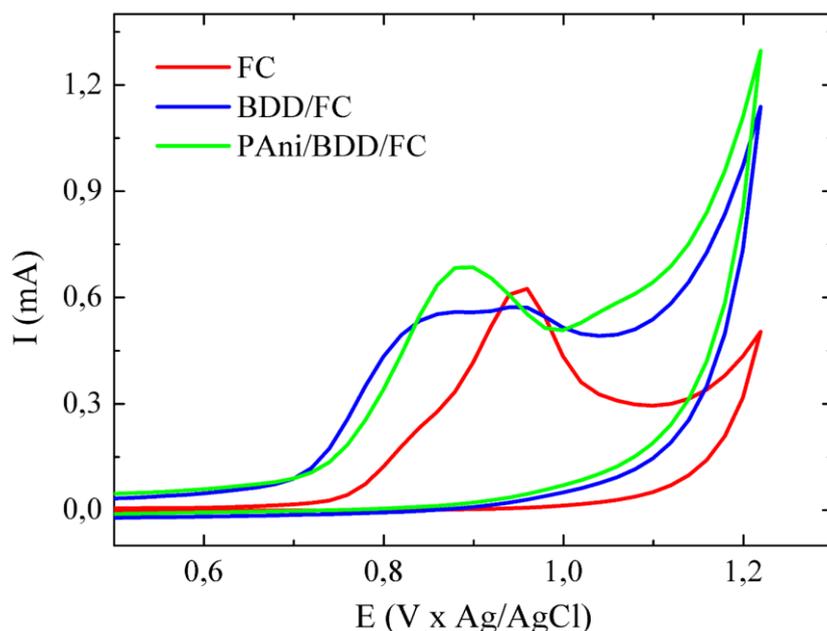
Curvas VC do eletrodo BDD/FC. Medidas realizadas no branco e depois de adicionado o pesticida.

Fonte: Produção do autor

Para se avaliar a eficiência do compósito ternário na detecção de bentazona, em relação a FC e ao binário BDD/FC, os voltamogramas dos três eletrodos foram plotados no mesmo gráfico e são apresentados na Figura 7.8. Como pode ser observado, o compósito ternário deslocou o pico de detecção para um potencial menor, quando comparado a FC, além de proporcionar um pico melhor definido

e com maior valor de corrente. Comparando-se ao binário, a posição do pico do eletrodo ternário ocorre em potencial semelhante, porém, este também apresenta melhor definição e corrente do que o pico do binário. Estes resultados confirmam a eficácia do compósito ternário como eletrodo para detecção de bentazona.

Figura 7.8 – Voltamogramas comparativos dos picos de detecção para os eletrodos FC, BDD/FC e PAni/BDD/FC.



Curvas VC realizadas em 5 mV/s, com 200 mg/L de bentazona adicionada ao eletrólito solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L pH 7,0.

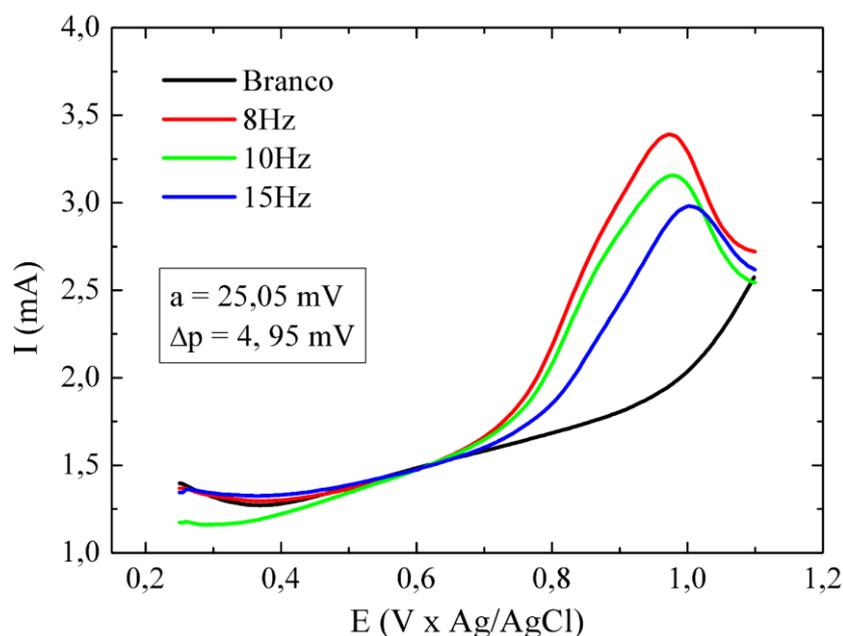
Fonte: Produção do autor.

7.4. Estudo dos Parâmetros para a Detecção por Voltametria de Onda Quadrada

Os parâmetros da técnica de VOQ foram estudados, visando encontrar as melhores condições para detecção de bentazona. Assim, as amostras utilizadas foram eletrodos do compósito ternário PAni/BDD/FC, sendo a PAni depositada pela técnica galvanostática, conforme determinado previamente. Da mesma forma, utilizou-se como eletrólito a solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L pH 7,0 com 200 mg/L de bentazona. O intervalo de potencial foi de 0,25 a 1,1 V com tempo de equilíbrio de 30 s, para todas as medidas. Primeiramente, a

frequência (f) foi variada em 8, 10 e 15 Hz, mantendo-se a amplitude (a) e o incremento de potencial (Δp) fixos em 25,05 mV e 4,95 mV, respectivamente. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 7.9.

Figura 7.9 – Variação de frequência na técnica de VOQ, com amplitude e incremento de potencial constantes.



Frequência variada em 8, 10 e 15 Hz. Amplitude = 25,05 mV. Incremento de potencial = 4,95 mV.

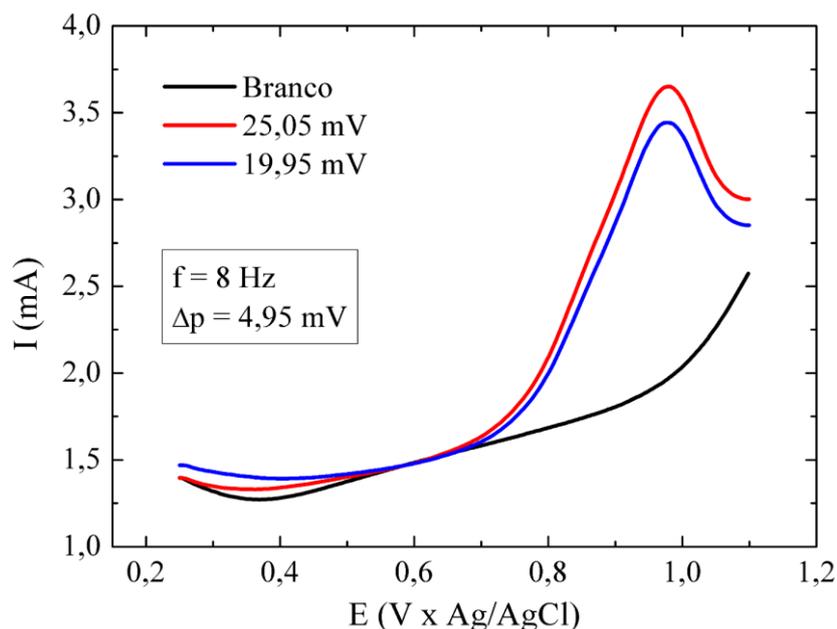
Fonte: Produção do autor.

Como observado na Figura 7.9, em 15 Hz o pico de detecção de bentazona encontra-se em aproximadamente 1,0 V. Diminuindo-se a frequência, tanto para 8 Hz quanto para 10 Hz, o pico desloca-se levemente para um potencial menor, o que é vantajoso para se afastar do potencial de degradação da PANi, como discutido anteriormente. Em relação à intensidade de corrente, a frequência de 8 Hz proporcionou maior corrente de pico e, portanto, apresentou a melhor resposta entre as variações estudadas.

Assim, mantendo-se a frequência constante em 8 Hz, variou-se a amplitude em 19,95 mV e 25,05 mV. O incremento de potencial foi novamente mantido em 4,95 mV. A Figura 7.10 apresenta os voltamogramas para a variação de amplitude.

Os dois valores de amplitude forneceram picos de detecção de bentazona no mesmo valor de potencial. Contudo, com amplitude de 25,05 mV, o valor da corrente de pico foi maior do que com 19,95 mV. Portanto, o primeiro valor foi selecionado para a amplitude.

Figura 7.10 – Variação de amplitude na técnica de VOQ, com frequência e incremento de potencial constantes.



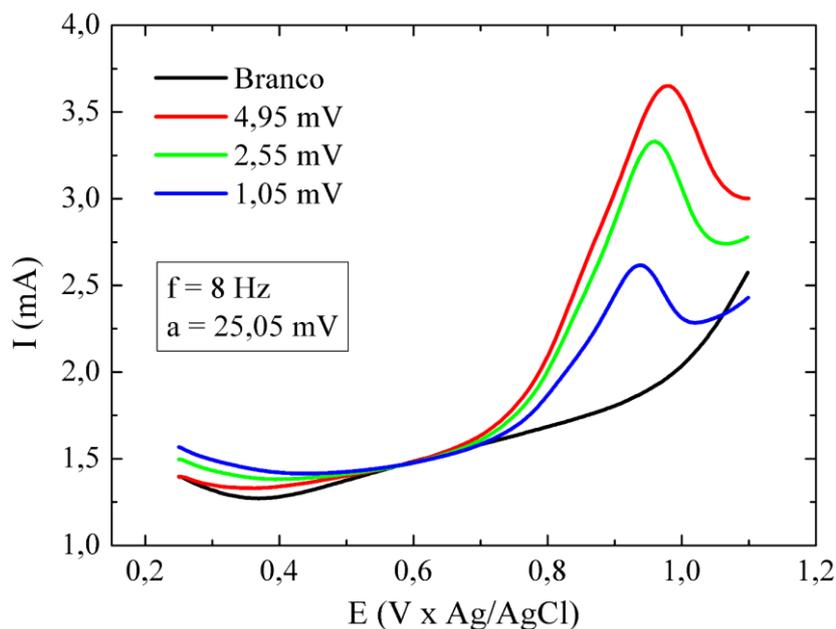
Amplitude variada em 19,95 e 25,05 mV. Frequência = 8 Hz. Incremento de potencial = 4,95 mV.

Fonte: Produção do autor.

Em seguida, mantendo-se a frequência constante novamente em 8 Hz e a amplitude em 25,05 mV, variou-se o incremento de potencial em 1,05; 2,55 e 4,95 mV. Os voltamogramas desta variação são apresentados na Figura 7.11. De acordo com as curvas, o pico de detecção de bentazona apresentou a tendência de se deslocar para potenciais menores, quanto menor o incremento de potencial, para os valores estudados. Da mesma forma, a corrente de pico aumentou conforme o aumento do valor de incremento. Apesar de, em 1,05 mV, o pico apresentar menor valor de potencial, a corrente foi muito menor em relação aos demais. Já em 4,95 mV, que proporcionou o maior valor de corrente, o pico encontra-se em um maior valor de potencial. Portanto, 2,55 mV de

incremento de potencial apresentou a melhor resposta entre as três condições, já que propiciou um pico com posicionamento intermediário entre os outros dois, e com um bom valor de corrente.

Figura 7.11 – Variação do incremento de potencial na técnica de VOQ, com frequência e amplitude constantes.



Incremento de potencial variado em 1,05; 2,55 e 4,95 mV. Frequência = 8 Hz. Amplitude = 25,05 mV.

Fonte: Produção do autor.

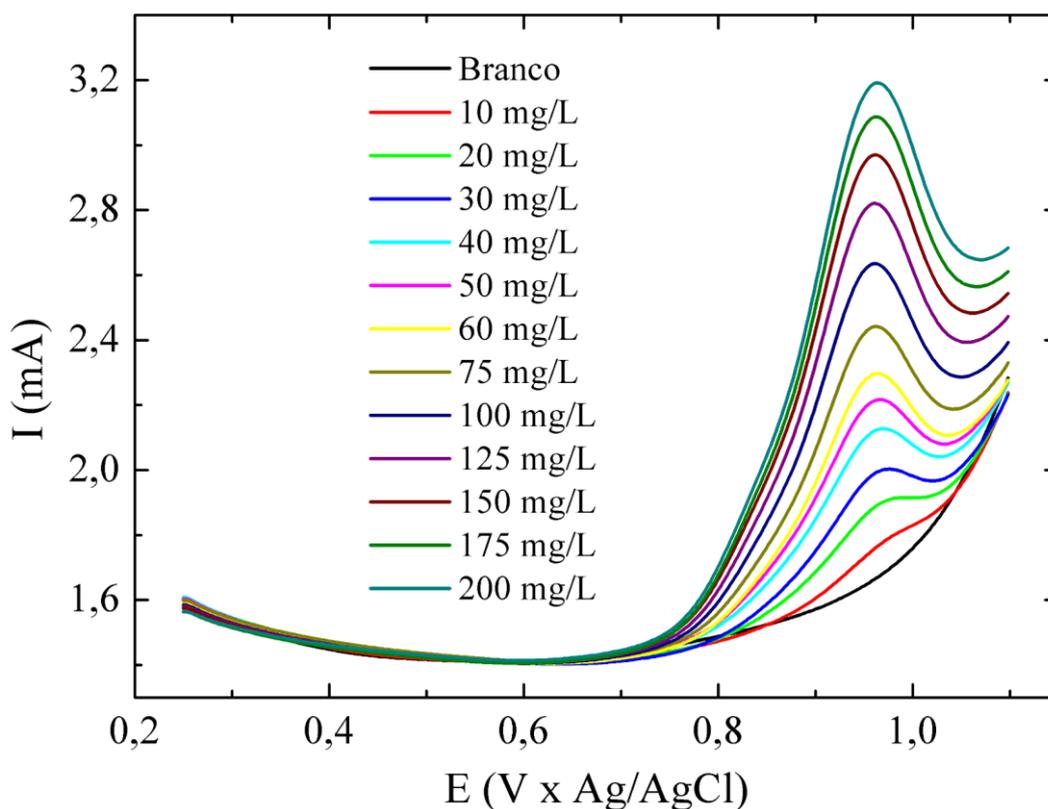
Baseando-se nos resultados obtidos, os parâmetros para VOQ a serem usados na detecção de bentazona foram definidos, sendo 8Hz de frequência, 25,05 mV de amplitude e 2,55 mV de incremento de potencial. Além disso, manteve-se a faixa de potencial entre 0,25 a 1,1 V e o tempo de equilíbrio de 30 s.

7.5. Obtenção da Curva Analítica para Detecção de Bentazona por VOQ

A detecção de bentazona pela técnica de VOQ foi realizada utilizando-se os parâmetros definidos na etapa anterior, ou seja, 8Hz de frequência, 25,05 mV de amplitude e 2,55 mV de incremento de potencial. Foram feitas variações da concentração de bentazona em 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg/L. Essas medidas foram repetidas 5 vezes com um mesmo eletrodo,

para se verificar a repetibilidade do sistema. A Figura 7.12 apresenta os voltamogramas obtidos em uma das medidas, variando-se a concentração do pesticida.

Figura 7.12 – Voltamogramas obtidos na detecção de bentazona por VOQ, utilizando o composto ternário PAni/BDD/FC como eletrodo.

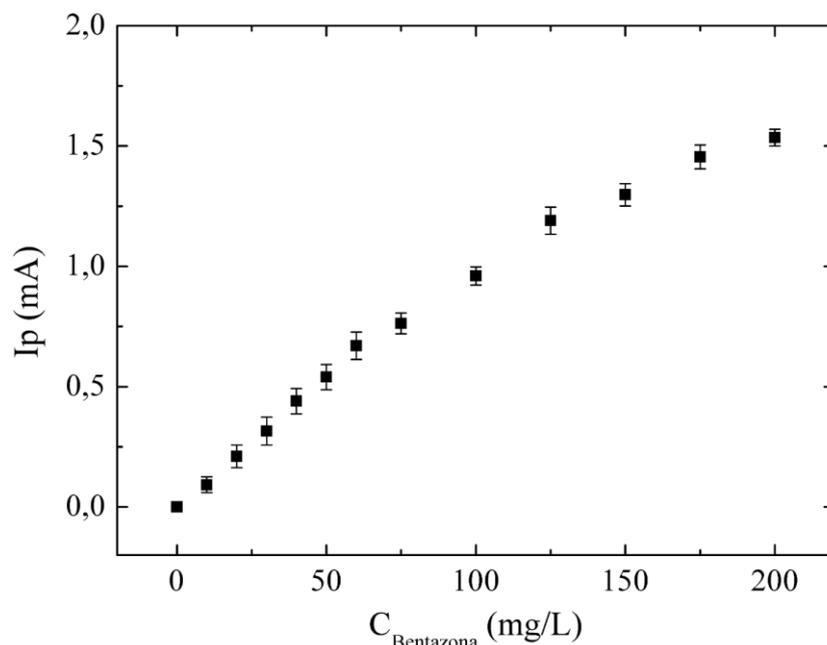


Concentração de bentazona variada de 10 a 200 mg/L (40 a 800 $\mu\text{mol/L}$). Eletrólito: Solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L pH 7,0. Parâmetros: 8Hz de frequência, 25,05 mV de amplitude e 2,55 mV de incremento de potencial.

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado na Figura 7.12, o pico de detecção de bentazona encontra-se em aproximadamente 0,96 V. Com o aumento da concentração do pesticida, a corrente de pico aumentou, mas a posição do pico se manteve. As demais medidas repetiram o comportamento desta e, assim, foram calculados a média e o desvio padrão da corrente de pico em cada valor de concentração, para a obtenção da curva analítica. A Figura 7.13 exhibe o gráfico da corrente de pico (I_p) média em função da concentração de bentazona.

Figura 7.13 – Média da corrente de pico em função da concentração de bentazona.

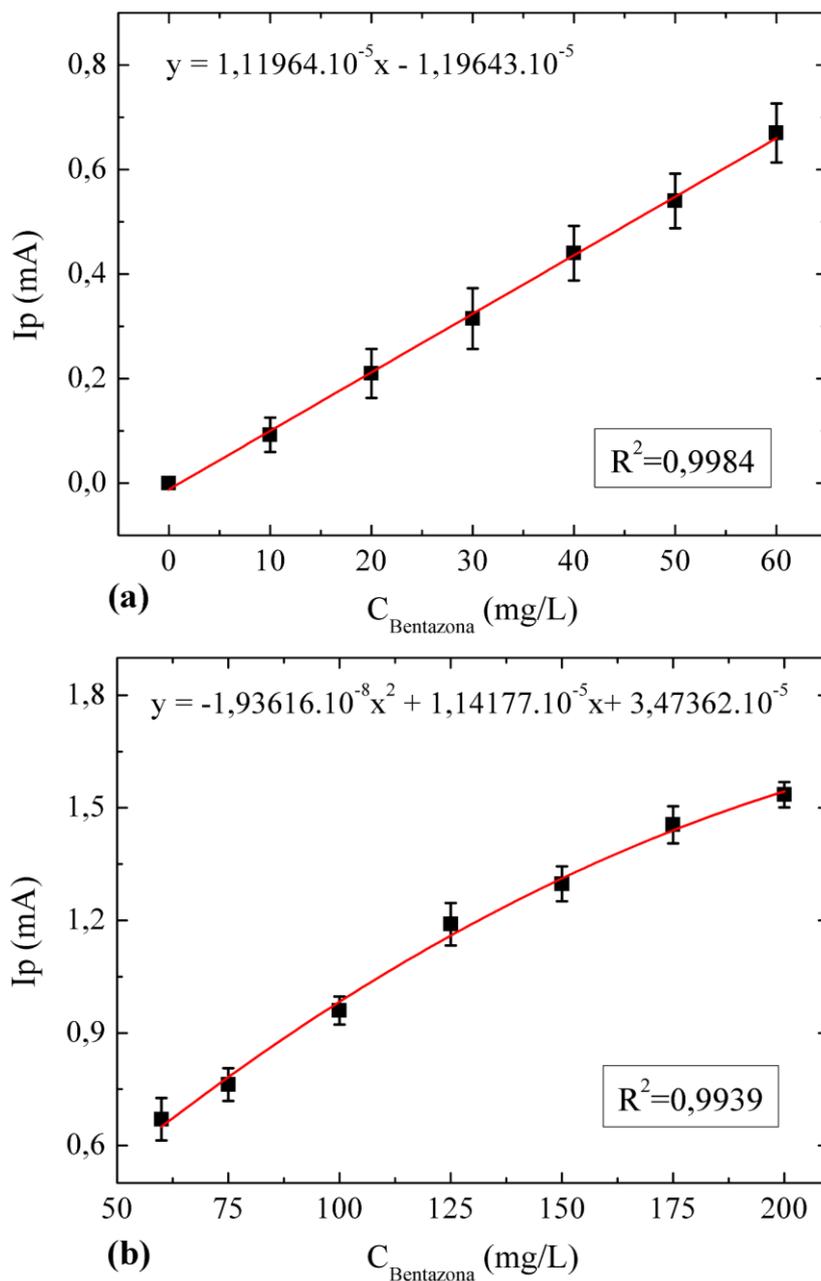


Média e desvio padrão dos valores de corrente de pico, descontada a corrente do branco, para as 5 medidas realizadas.

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 7.13, pode-se observar que a resposta do eletrodo quanto à detecção de bentazona apresentou dois comportamentos distintos, de acordo com a concentração do pesticida. Para valores até 60 mg/L, a corrente de pico aumentou linearmente com a concentração. Acima deste valor, o comportamento passou a ser não-linear, até 200 mg/L. Desta forma, o ajuste da curva (*fitting*) foi realizado separadamente para cada região e é apresentado na Figura 7.14. Comportamento semelhante foi observado por Marchesin e colaboradores (MARCHESIN et al., 2011), que também observaram linearidade na curva de detecção apenas para baixos valores de concentração de bentazona.

Figura 7.14 – Ajuste da curva analítica nas duas regiões distintas.



Ajuste da curva analítica nas regiões (a) 0 a 60 mg/L, com ajuste linear e (b) 60 a 200 mg/L, com ajuste polinomial de grau 2.

Fonte: Produção do autor.

Portanto, na primeira região (0 a 60 mg/L), exibida na Figura 7.14 (a), foi realizado um ajuste linear, representado pela Equação 7.1, obtendo-se R^2 igual a 0,9984. Já na segunda região (60 a 200 mg/L), apresentada na Figura 7.14 (b),

foi feito um ajuste polinomial de grau 2, correspondente a Equação 7.2, resultando em um valor de R^2 igual a 0,9939.

As equações obtidas no ajuste são apresentadas a seguir, sendo y igual à corrente de pico média e x igual à concentração de bentazona.

$$y = (1,11964 \times 10^{-5})x - 1,19643 \times 10^{-5} \quad (7.1)$$

$$y = (-1,93616 \times 10^{-8})x^2 + (1,14177 \times 10^{-5})x + 3,47362 \times 10^{-5} \quad (7.2)$$

A partir dos dados de ajuste da curva, foram calculados os valores do Limite de Detecção (LD) e do Limite de Quantificação (LQ), conforme as Equações 3.3 e 3.4, sendo o desvio padrão (σ) igual a $4,65179 \times 10^{-10}$ e o coeficiente angular (b) igual a $1,11964 \times 10^{-5}$. Os cálculos são apresentados a seguir:

Limite de Detecção:

$$LD = 3,3 \times \frac{4,65179 \times 10^{-10}}{1,11964 \times 10^{-5}} = 1,37 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

$$LD = 0,14 \text{ mg/L} \quad LD = 0,55 \text{ } \mu\text{mol/L}$$

Limite de Quantificação:

$$LQ = 10 \times \frac{4,65179 \times 10^{-10}}{1,11964 \times 10^{-5}} = 4,15 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

$$LQ = 0,42 \text{ mg/L} \quad LQ = 1,66 \text{ } \mu\text{mol/L}$$

O valor de LD obtido foi comparado com a literatura, assim como, a faixa linear encontrada, e os dados são apresentados na Tabela 7.1. De modo geral, neste trabalho foi possível obter uma faixa linear maior do que a maioria dos trabalhos reportados na literatura. A maioria deles, como observado na Tabela 7.1, se restringe não só a baixos valores de concentração de bentazona, como a uma

pequena variação da mesma. Além disso, o valor de LD alcançado neste trabalho está próximo dos valores mais baixos apresentados na literatura para detecção de bentazona por técnicas voltamétricas.

Tabela 7.1 – Comparação de dados eletroanalíticos obtidos usando diferentes eletrodos e técnicas para determinação de bentazona.

Técnica	Eletrodo	Faixa Linear ($\mu\text{mol/L}$)	LD ($\mu\text{mol/L}$)	Referência
VOQ	PAni/BDD/FC	40 - 240	0,55	Este trabalho
VOQ	Pasta de Carbono	8 - 60	2,70	(MARCHESIN et al., 2011)
VC	β -CD/CNT-GC*	10 - 80	1,60	(RAHEMI et al., 2013)
VOQ	Poli-AcMnODEAETPc-GC**	50 - 750	0,25	(AKINBULU; NYOKONG, 2009)
VOQ	Carbono Vítreo	15 - 23	10,0	(GARRIDO et al., 1998)
VOQ	BDD	0,5 - 90	0,10	(SILVA et al., 2014)

* β -CD/CNT-GC: Eletrodo de carbono vítreo modificado com uma combinação de CNT com β -ciclodextrina incorporada com filme de PAni.

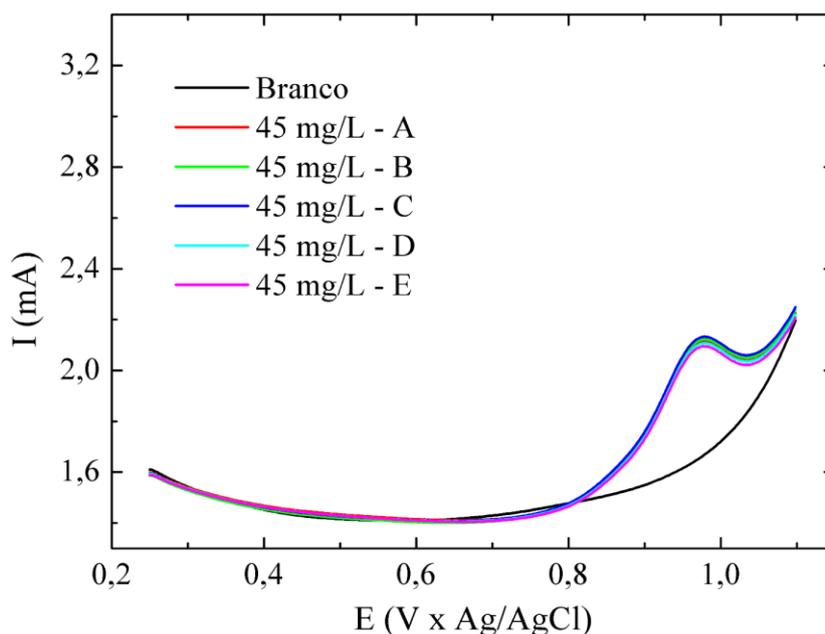
**Poli-AcMnODEAETPc-GC: Eletrodo de carbono vítreo modificado com poli manganês acetato octakis-(2-dietiaminoetanotiol) ftalocianina.

Fonte: Ver coluna “Referência”.

7.6. Repetibilidade das Medidas de Detecção de Bentazona por VOQ

Nesta etapa, foram realizadas medidas com valores de concentração de bentazona de 45 e 120 mg/L, ou seja, um valor em cada região diferente da curva analítica. Os valores medidos foram quantificados através das equações de ajuste obtidas em cada região da curva (Equações 7.1 e 7.2). A Figura 7.15 apresenta os voltamogramas de cinco medidas realizadas com concentração de 45 mg/L de bentazona.

Figura 7.15 – Voltamogramas de cinco medidas realizadas com adição de 45 mg/L de bentazona ao eletrólito.



Eletrólito: Solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L pH 7,0. Parâmetros: 8Hz de frequência, 25,05 mV de amplitude e 2,55 mV de incremento de potencial.

Fonte: Produção do autor.

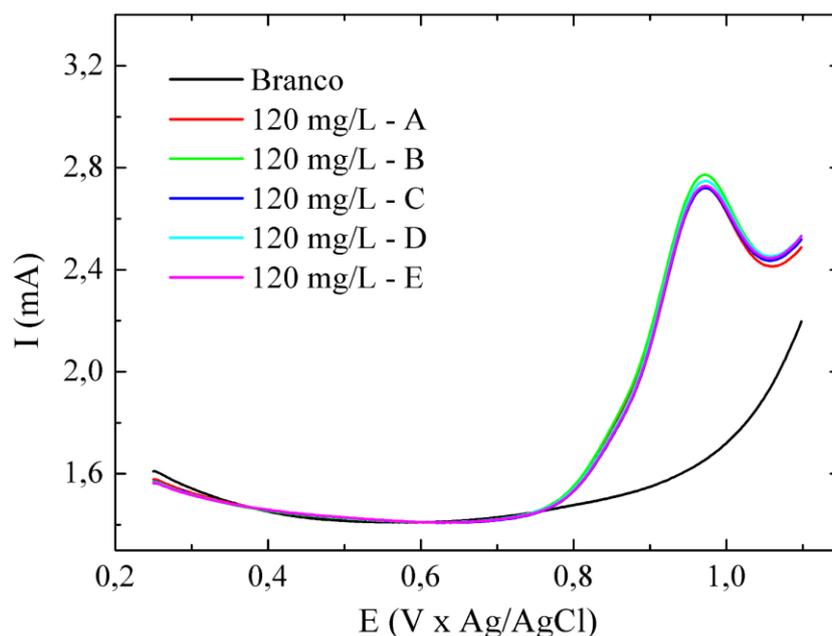
A partir das medidas realizadas, obteve-se a corrente de pico média, cujo valor foi de 0,00049 A, depois de descontado a valor do branco. Utilizando-se a Equação 7.1, obtida através do ajuste da curva na região linear, o valor de concentração de bentazona foi quantificado, sendo $y = 0,00049$.

$$0,000490 = (1,11964 \times 10^{-5})x - 1,19643 \times 10^{-5}$$

$$x = 44,8 \text{ mg/L}$$

Assim, o valor medido foi de 44,8 mg/L, o que se aproxima do valor adicionado ao eletrólito, apresentando um desvio padrão relativo de 0,4%. Desta forma, o ajuste da curva analítica se mostrou efetivo nesta região. Para avaliar o ajuste da parte não-linear da curva, foram realizadas, também, cinco medidas com concentração de 120 mg/L de bentazona. A Figura 7.16 exhibe os voltamogramas obtidos com estas medidas.

Figura 7.16 - Voltamogramas de cinco medidas realizadas com adição de 120 mg/L de bentazona ao eletrólito.



Eletrólito: Solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol/L pH 7,0. Parâmetros: 8Hz de frequência, 25,05 mV de amplitude e 2,55 mV de incremento de potencial.

Fonte: Produção do autor.

A corrente de pico média obtida com as cinco medidas foi de 0,001128 A, descontado o valor do branco. A Equação 7.2, obtida a partir do ajuste da curva na região não-linear, foi utilizada para quantificar o valor de bentazona, sendo $y = 0,001128$.

$$0,001128 = (-1,93616 \times 10^{-8})x^2 + (1,14177 \times 10^{-5})x + 3,47362 \times 10^{-5}$$

$$(-1,93616 \times 10^{-8})x^2 + (1,14177 \times 10^{-5})x - 1,09326 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = \frac{-1,142 \times 10^{-5} + \sqrt{(1,142 \times 10^{-5})^2 - 4(1,936 \times 10^{-8})(-1,093 \times 10^{-3})}}{2(-1,936 \times 10^{-8})}$$

$$x = 120,3 \text{ mg/L}$$

Desta forma, o valor calculado foi de 120,3 mg/L, o que também é muito próximo do valor adicionado ao eletrólito, apresentando um desvio padrão relativo de

apenas 0,3%. Portanto, ambos os ajustes, tanto da região linear, quanto da não-linear, mostraram-se eficazes para a quantificação da bentazona. Além disso, os baixos valores de desvio encontrados indicam que não houve adsorção de bentazona ou de seus produtos de oxidação na superfície do eletrodo (SILVA et al., 2014).

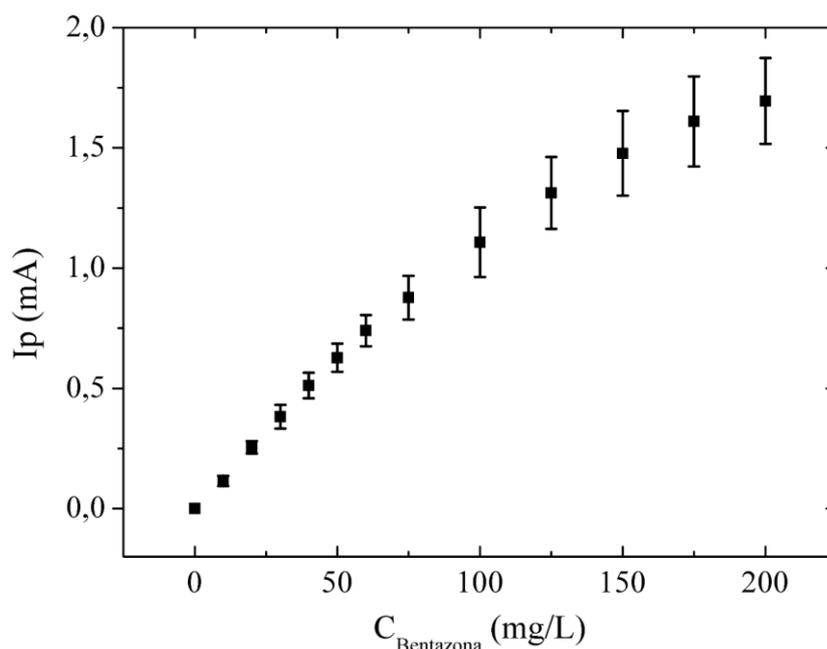
7.7. Reprodutibilidade da Curva Analítica para Detecção de Bentazona por VOQ

Para se verificar a reprodutibilidade do sistema, foram realizadas as mesmas variações da concentração de bentazona, utilizando cinco eletrodos diferentes. Assim, os valores de concentração utilizados foram de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg/L.

De forma geral, o comportamento da curva analítica foi mantido para os cinco eletrodos estudados, ocorrendo aumento da corrente de pico em função da concentração de bentazona, o que evidencia que não houve adsorção do analito no eletrodo. A média e o desvio padrão da corrente de pico em cada valor de concentração foram calculados, e são apresentados na Figura 7.17.

Assim como para o eletrodo avaliado anteriormente, o gráfico exibido na Figura 7.17 mostra dois comportamentos distintos, em função da concentração de bentazona. Novamente, a relação entre I_p e concentração é linear até 60 mg/L, e não-linear a partir desse valor. Portanto, o ajuste (*fitting*) da curva foi realizado de forma separada para cada região e é exibido na Figura 7.18.

Figura 7.17 – Média da corrente de pico em função da concentração de bentazona, para cinco eletrodos diferentes.

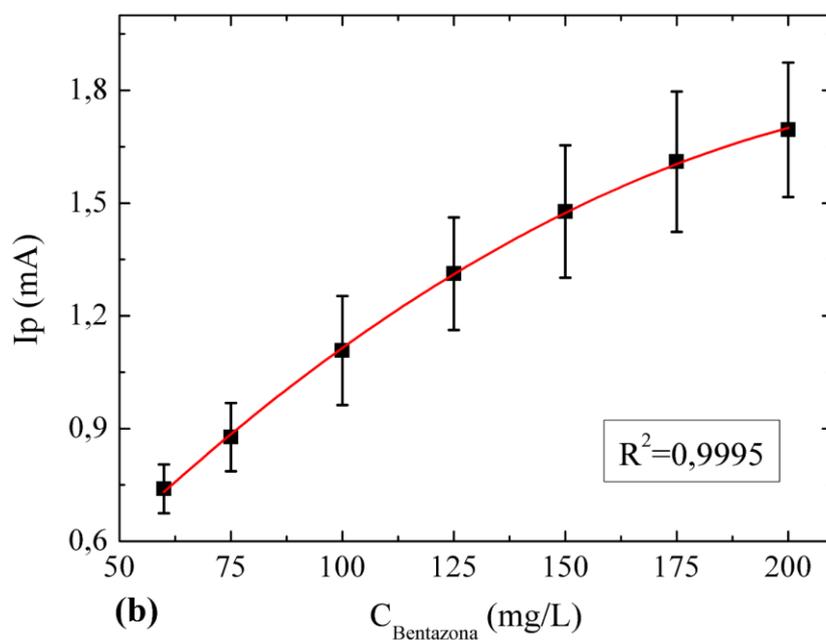
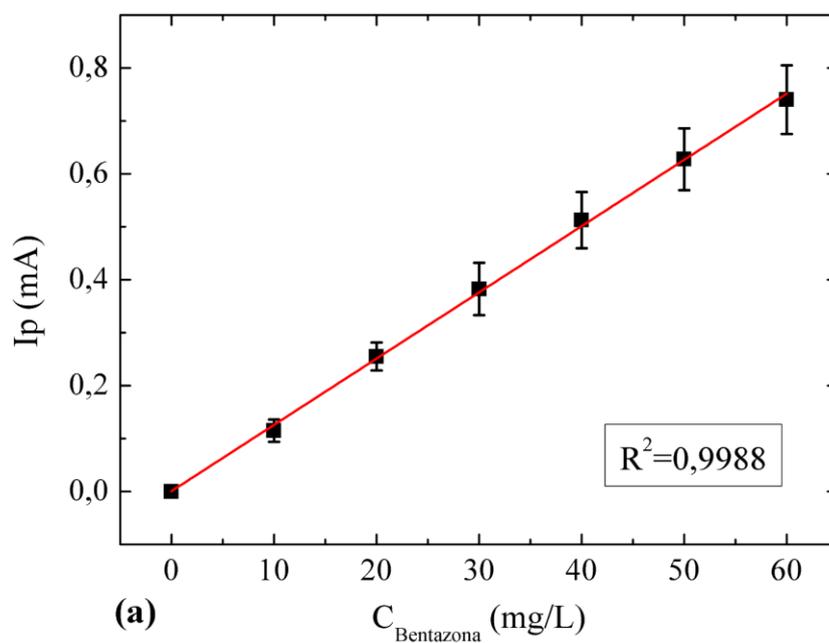


Média e desvio padrão dos valores de corrente de pico, descontada a corrente do branco, para as medidas realizadas com cinco eletrodos diferentes, variando-se a concentração de bentazona.

Fonte: Produção do autor.

Na região entre 0 e 60 mg/L, Figura 7.18 (a), foi realizado um ajuste linear e obteve-se R^2 igual a 0,9988. Na região entre 60 e 200 mg/L, Figura 7.18 (b), foi feito um ajuste polinomial de grau 2, que forneceu um valor de R^2 igual a 0,9995. Além disso, na região linear, houve boa reprodutibilidade, já que os valores de desvio padrão são pequenos, assim como, no início da região não-linear, o que pode ser constatado pelas barras de erro no gráfico. Porém, a partir de 100 mg/L, houve maior variação de corrente de pico entre os eletrodos avaliados, gerando elevado desvio padrão e comprometendo a reprodutibilidade nesta região. No entanto, este resultado não impossibilita a aplicabilidade deste eletrodo, uma vez que a bentazona não é encontrada na natureza em concentrações dessa ordem de grandeza (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004). Desta forma, na região de interesse, o eletrodo apresentou boa reprodutibilidade, possibilitando sua aplicação na detecção de bentazona.

Figura 7.18 – Ajuste da curva analítica nas duas regiões distintas, considerando a média da resposta de cinco eletrodos diferentes.



Ajuste da curva de calibração nas regiões (a) 0 a 60 mg/L, com ajuste linear e (b) 60 a 200 mg/L, com ajuste polinomial de grau 2.

Fonte: Produção do autor.

8 CONCLUSÃO

Compósitos ternários constituídos de PAni/diamante/FC foram produzidos e caracterizados com sucesso, assim como, compósitos binários PAni/FC e diamante/FC. As diferentes etapas de processamento permitiram estudar a influência e a importância de cada material no desempenho eletroquímico do compósito ternário. A FC permitiu a obtenção de um compósito com elevada área superficial, além de melhorar a deposição, tanto dos filmes de diamante, quanto dos filmes de PAni, principalmente a FC2000. Os filmes de diamante possibilitaram o aumento da reversibilidade eletroquímica da PAni, assim como, da corrente de fundo e capacidade de armazenamento de carga do compósito, principalmente o filme BDD. O filme de PAni forneceu elevada densidade de corrente e capacidade de armazenamento de carga, além de baixa resistência à transferência de carga e boa capacitância específica. Entre as combinações estudadas, o eletrodo PAni60/BDD/FC2000 apresentou a melhor resposta eletroquímica e, portanto, foi selecionado para a montagem do dispositivo supercapacitor. Seu dispositivo montado apresentou elevado comportamento capacitivo, eficiência coulômbica estável, boa retenção de capacitância, além de exibir uma tendência a estabilizar o valor de capacitância ao longo do número de ciclos. Quanto à aplicação na detecção do pesticida bentazona, a PAni depositada eletroquimicamente pela técnica galvanostática mostrou-se mais apropriada para esta aplicação. O eletrodo exibiu boa repetibilidade e reprodutibilidade, não apresentando adsorção do analito na superfície do eletrodo. Além disso, o valor de LD obtido foi próximo aos menores valores encontrados na literatura para técnicas voltamétricas, com uma curva analítica efetiva em uma grande faixa linear, permitindo a quantificação do pesticida com baixo desvio padrão relativo. Desta forma, o compósito ternário estudado mostrou-se efetivo para as duas aplicações propostas, tanto como material de eletrodo para supercapacitor, quanto como eletrodo para detecção de bentazona em águas residuais.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diversas variáveis experimentais podem ainda ser estudadas, visando a continuidade e o aprimoramento deste trabalho. Sabe-se, por exemplo, que a espessura do filme de diamante pode influenciar no desempenho eletroquímico do compósito. Desta forma, seria importante estudar o tempo de deposição de diamante, que está diretamente relacionado à espessura dos filmes. Além disso, o nível de dopagem com boro apresenta uma relação direta com a condutividade do filme de diamante. Contudo, o elevado teor de oxigênio oriundo da solução dopante pode prejudicar o crescimento dos filmes. Assim, faz-se necessário um estudo de diferentes níveis de dopagem, visando obter a condição que proporcione melhor condutividade, sem prejudicar o crescimento.

Quanto à polianilina, sugere-se a avaliação da síntese química realizada por meio do reator de polímeros, recentemente adquirido pelo grupo de pesquisa. Esta metodologia pode proporcionar melhor controle dos parâmetros de síntese, assim como, melhor reprodutibilidade das amostras. Isso poderia permitir um estudo mais preciso da variação do tempo de deposição de PANi, assim como, da temperatura de reação. Além disso, a síntese eletroquímica da PANi poderia ser utilizada para obtenção de eletrodos para supercapacitores, variando-se os parâmetros experimentais de forma a permitir a síntese de um filme com elevada corrente capacitiva. Desta forma, seria possível definir a melhor condição de síntese de PANi, química ou eletroquímica, para esta aplicação.

Quanto ao dispositivo supercapacitor, seria importante a montagem e avaliação de um dispositivo sólido, que se assemelha mais a um supercapacitor comercial. Isso permitiria a avaliação da possibilidade de aplicação comercial do dispositivo desenvolvido neste trabalho. Em relação à detecção, sugere-se a avaliação do eletrodo quanto à detecção de outros pesticidas, além da bentazona, o que poderia tornar o eletrodo comercialmente mais atrativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKINBULU, I. A.; NYOKONG, T. Characterization of polymeric film of a new manganese phthalocyanine complex octa-substituted with 2-diethylaminoethanethiol, and its use for the electrochemical detection of bentazon. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 1, p. 37–45, dez. 2009.
- ALFONSO, L.-F. et al. Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: the case of karst landscape of northwestern Yucatan. **Chemosphere**, v. 166, p. 292–299, jan. 2017.
- ALMEIDA, D. A. L. **Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia**. 2013. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.
- ALMEIDA, E. C. et al. Structural and voltammetric studies at boron-doped diamond electrode grown on carbon felt produced from different temperatures. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3/7, p. 679–684, 2005.
- ALMEIDA, E. C. et al. Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. **Chemical Physics Letters**, v. 438, n. 1/3, p. 47–52, 2007a.
- ALMEIDA, E. C. et al. Correlation between chemical vapor deposited diamond and carbon fibers substrates. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2250–2254, 2007b.
- ALMEIDA, É. C. **Compósitos diamante-CVD/fibra de carbono como ânodo em baterias de íons de lítio**. 2007. 179f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.
- ANTUNES, E. F. et al. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202–2211, 2006.
- ASHCHEULOV, P. et al. Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. **European Physical Journal B**, v. 86, n. 10, p. 12–18, 2013.
- ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 1, p. 1–10, maio 2011.

BABU, V. J.; VEMPATI, S.; RAMAKRISHNA, S. Conducting polyaniline-electrical charge transportation. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, n. 01, p. 1–10, 2013.

BAIBARAC, M. et al. Optical evidence for chemical interaction of the polyaniline/fullerene composites with N-methyl-2-pyrrolidinone. **Journal of Molecular Structure**, v. 1125, p. 340–349, 2016.

BALTUTIS, J. The water-energy nexus our common future. **Municipal World**, p. 5–7, 2013.

BARBOSA, D. C. et al. Diamond nanostructures growth. In: NALWA, H. S. (Ed.) **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. [s.l.] ASPBS, 2009. v. 10p. 1–20.

BAVIO, M. A.; ACOSTA, G. G.; KESSLER, T. Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline - carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 475–481, 2014.

BAZILIAN, M. et al. Considering the energy, water and food nexus: towards an integrated modelling approach. **Energy Policy**, v. 39, n. 12, p. 7896–7906, dez. 2011.

BESSEGATO, G. G.; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO₂. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 332–336, 2012.

BEYLER-ÇIĞIL, A.; KAHRAMAN, M. V. Effect of surface modification on nano-diamond particles for surface and thermal property of UV-curable hybrid coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 468–476, dez. 2016.

BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BHANVASE, B. A. et al. Ultrasound assisted synthesis of PANI/ZnMoO₄ nanocomposite for simultaneous improvement in anticorrosion, physico-chemical properties and its application in gas sensing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 87–97, 2015.

BILAL, S. et al. PANI/DBSA/H₂SO₄: a promising and highly efficient electrode material for aqueous supercapacitors. **Synthetic Metals**, v. 235, n. October 2017, p. 1–15, jan. 2018.

BOLAT, G. et al. Sensitive electrochemical detection of fenitrothion pesticide based on self-assembled peptide-nanotubes modified disposable pencil graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 809, p. 88–95, jan. 2018.

- BOTTOLI, C. B. G. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.
- CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz Síncrotron**. 2013. 122f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.
- CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- CEREJEIRA, R. P. A. G.; DELERUE-MATOS, C.; VAZ, M. C. V. F. Development of an FIA system with amperometric detection for determination of bentazone in estuarine waters. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, n. 4/5, p. 295–298, 2002.
- CHERUBINI, A. et al. Airborne wind energy systems: a review of the technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1461–1476, 2015.
- COELHO JUNIOR, E. M. et al. A responsabilidade do setor agrícola na preservação de água no Brasil. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL, 1., Brasília. **Anais...** 2016.
- CONG, H.-P. et al. Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 4, p. 1185, 2013.
- CONTIN, A. **Estudos de interfaces aplicadas por laser cladding para deposição de diamante CVD sobre aço inoxidável**. 2017. 151f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.
- CORDEIRO, G. S. et al. Degradation of profenofos in an electrochemical flow reactor using boron-doped diamond anodes. **Diamond and Related Materials**, v. 32, p. 54–60, fev. 2013.
- COSTA, D. J. E. et al. Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, n. 2016, p. 100–107, mar. 2017.
- CRESPO SARIOL, H. et al. Characterization of the exhaustion profile of activated carbon in industrial rum “filters” based on TGA, TD-GC/MS, colorimetry and NMR relaxometry. **Materials Today Communications**, v. 11, p. 1–10, jun. 2017.

CULLEN, A. T.; PRICE, A. D. Digital light processing for the fabrication of 3D intrinsically conductive polymer structures. **Synthetic Metals**, v. 235, p. 34–41, jan. 2018.

CUNICO, M. L.; FLORES, J. R.; VECCHIETTI, A. Investment in the energy sector: an optimization model that contemplates several uncertain parameters. **Energy**, v. 138, p. 831–845, 2017.

DE BOECK, L. et al. Improving the energy performance of residential buildings: a literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 960–975, 2015.

DE LOË, R. C.; MURRAY, D.; BRISBOIS, M. C. Perspectives of natural resource sector firms on collaborative approaches to governance for water. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1117–1128, nov. 2016.

DE MULDER, C. et al. Pressing topics in the Belgian water sector anno 2015. **Sustainability of Water Quality and Ecology**, v. 7, p. 32–36, 2016.

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

EKIMOV, E. A.; RALCHENKO, V.; POPOVICH, A. Synthesis of superconducting boron-doped diamond compacts with high elastic moduli and thermal stability. **Diamond and Related Materials**, v. 50, p. 15–19, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Uso de agrotóxicos**. Desenvolvido por José Alexandre Freitas Barrigosi. Brasília. Disponível em:
<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fohgb6co02wyiv8065610dc2ls9ti.html>>. Acesso em: 18 maio. 2018.

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 1–6, 2000.

FAN, Q. et al. Preparation of three-dimensional PANI/GO for the separation of Hg(II) from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 557–562, 2015.

FONSECA, C. P. et al. Influence of the PANi morphology deposited on the carbon fiber: an analysis of the capacitive behavior of this hybrid composite. **Chemical Physics Letters**, v. 511, n. 1–3, p. 73–76, 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Pesticides use**. Set. 2017. Disponível em:
<<http://www.fao.org/faostat/en/?#data/RP>>. Acesso em: 14 maio. 2018.

FRANCO, J. R. **Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel**. 2014. 112f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

FUENTES-FERNANDEZ, E. M. A. et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via hot filament chemical vapor deposition for scaling to large area applications. **Thin Solid Films**, v. 603, p. 62–68, mar. 2016.

GAHM, C. et al. Energy-efficient scheduling in manufacturing companies: a review and research framework. **European Journal of Operational Research**, p. 1–14, 2015.

GALLO, A. B. et al. Energy storage in the energy transition context: a technology review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 800–822, nov. 2016.

GARRIDO, E. M. et al. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode application to the determination of a commercial herbicide. **Talanta**, v. 46, p. 1131–1135, 1998.

GE, D. et al. Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons. **Nano Energy**, v. 11, p. 568–578, 2015.

GHASEM HOSSEINI, M.; SHAHRYARI, E. A novel high-performance supercapacitor based on chitosan/graphene oxide-MWCNT/polyaniline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 496, p. 371–381, jun. 2017.

GHOSH, S. et al. MnO₂-vertical graphene nanosheets composite electrodes for energy storage devices. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 1686–1692, 2016.

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

GRACE, M. A.; CLIFFORD, E.; HEALY, M. G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 788–802, 2016.

GUDE, V. G. Energy storage for desalination processes powered by renewable energy and waste heat sources. **Applied Energy**, v. 137, p. 877–898, 2015.

HE, L. et al. Novel electrochemical biosensor based on core-shell nanostructured composite of hollow carbon spheres and polyaniline for sensitively detecting malathion. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 258, p. 813–821, abr. 2018.

HUSON, M. G. et al. Heterogeneity of carbon fibre. **Carbon**, v. 68, p. 240–249, 2014.

HUSSEY, K.; PITTOCK, J. The energy-water nexus: managing the links between energy and water for a sustainable future. **Ecology and Society**, v. 17, n. 1, 2012.

IBRIC, N.; AHMETOVIC, E.; KRAVANJA, Z. Simultaneous optimization of water and energy within integrated water networks. **Applied Thermal Engineering**, v. 70, n. 2, p. 1097–1122, set. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). Ago. 2017. **Avaliação do potencial de periculosidade ambiental (PPA) de agrotóxicos e afins**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola/ppa>>. Acesso em: 18 maio. 2018.

JIANG, X. et al. Polyaniline/graphene/carbon fiber ternary composites as supercapacitor electrodes. **Materials Letters**, v. 140, p. 43–47, 2015.

KESIK, M. et al. An acetylcholinesterase biosensor based on a conducting polymer using multiwalled carbon nanotubes for amperometric detection of organophosphorous pesticides. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 205, p. 39–49, 2014.

KIM, C. et al. Supercapacitor performances of activated carbon fiber webs prepared by electrospinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solutions. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2/3, p. 883–887, 2004.

KIM, D. Y.; MERZOUGUI, B.; SWAIN, G. M. Preparation and characterization of glassy carbon powder modified with a thin layer of boron-doped ultrananocrystalline diamond (B-UNCD). **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2705–2713, jul. 2009.

KLANČAR, A. et al. An advanced oxidation process for wastewater treatment to reduce the ecological burden from pharmacotherapy and the agricultural use of pesticides. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 186–195, dez. 2016.

KLEM, M. DOS S. **Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS**. 2017. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente., 2017.

KONDAWAR, S. B.; DESHPANDE, M. D.; AGRAWAL, S. P. Transport properties of conductive polyaniline nanocomposites based on carbon nanotubes. **International Journal of Composite Materials**, v. 2, n. 3, p. 32–36, 31 ago. 2012.

KUMAR, P.; SAROJ, D. P. Water–energy–pollution nexus for growing cities. **Urban Climate**, v. 10, p. 846–853, 2014.

LIU, C.; WANG, J.-H.; WENG, J. Growth of micro- and nanocrystalline dual layer composite diamond films by microwave plasma CVD: Influence of CO₂ concentration on growth of nano-layer. **Journal of Crystal Growth**, v. 410, p. 30–34, 2015.

LIU, D. et al. Investigations on etching resistance of undoped and boron doped polycrystalline diamond films by oxygen plasma etching. **Vacuum**, v. 128, p. 80–84, 2016.

LIU, X. M.; ZHANG, X. G. NiO-based composite electrode with RuO₂ for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 2, p. 229–232, 2004.

LOTA, K.; KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2/3, p. 295–301, 2004.

LUO, Z. et al. Polyaniline uniformly coated on graphene oxide sheets as supercapacitor material with improved capacitive properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, n. 2/3, p. 572–579, 2013.

MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8/9, p. 1376–1388, 2006.

MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 2935–2949, 2015.

MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204–215, 2000.

MARCHESIN, C. M. et al. Oxidação eletroquímica de bentazon em eletrodo de pasta de carbono. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., Bento Gonçalves. **Anais...** 2011.

MARTINEZ SOTO, A.; JENTSCH, M. F. Comparison of prediction models for determining energy demand in the residential sector of a country. **Energy and Buildings**, v. 128, p. 38–55, 2016.

MEDEIROS, L. I. **Obtenção de nanocompósitos, nanodiamante sobre fibra de carbono e nanotubo de carbono sobre fibra de carbono**. 2009. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

MEDEIROS, L. I. et al. Nanocrystalline diamond coating on carbon fibers produced at different temperatures: morphological, structural and electrochemical study. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 16, p. 5277–5283, 2012.

MIGLIORINI, F. L. **Crescimento de diamante dopado sobre titânio com variação controlada de boro e de carbono com hibridização sp² e sp³ como eletrodos de alto desempenho aplicados em tratamento de águas**. 2015. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

MUSIOL, P. et al. Comparative study of the structure and microstructure of PAN-based nano- and micro-carbon fibers. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 11603–11610, ago. 2016.

NEWCOMB, B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, n. October, p. 262–282, dez. 2016.

NGUYEN, V. C. et al. Electrochemical immunosensor for detection of atrazine based on polyaniline/graphene. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 539–544, 2016.

NOROUZI, P. et al. A novel method for ultra trace measurement of bentazon based on nanocomposite electrode and continuous coulometric FFT cyclic voltammetry. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, n. 1, p. 101–108, 2015.

NOSRATI, R.; OLAD, A.; NAJJARI, H. Study of the effect of TiO₂ /polyaniline nanocomposite on the self-cleaning property of polyacrylic latex coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 316, p. 199–209, abr. 2017.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PAN, C.; GU, H.; DONG, L. Synthesis and electrochemical performance of polyaniline @MnO₂/graphene ternary composites for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 303, p. 175–181, jan. 2016.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.

PARK, S.-J.; HEO, G.-Y. Precursors and manufacturing of carbon fibers. In: PARKM S. J. (Ed.). **Carbon fibers**. Berlin: Springer, 2015. p. 31–66.

PAULIUKAITE, R.; BRETT, C. M. A.; MONKMAN, A. P. Polyaniline fibres as electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 159–167, nov. 2004.

QIU, S. et al. Hydrophobic and fire-resistant carbon monolith from melamine sponge: a recyclable sorbent for oil-water separation. **Carbon**, v. 84, n. 1, p. 551–559, 2015.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1421–1432, ago. 2007.

RAHEMI, V. et al. Electrochemical determination of the herbicide bentazone using a carbon nanotube β -cyclodextrin modified electrode. **Electroanalysis**, v. 25, n. 10, p. 2360–2366, 25 set. 2013.

RAMEZANZADEH, B. et al. Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 363–375, jul. 2017.

RANKA, P.; SETHI, V.; CONTRACTOR, A. Q. Characterizing the oxidation level of polyaniline (PANI) at the interface of PANI/TiO₂ nanoparticles under white light illumination. **Thin Solid Films**, v. 615, p. 44–55, set. 2016.

ROHIT, A. K.; RANGNEKAR, S. An overview of energy storage and its importance in Indian renewable energy sector: part II – energy storage applications, benefits and market potential. **Journal of Energy Storage**, v. 13, p. 447–456, out. 2017.

RYU, K. S. et al. Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 2, p. 305–309, 2002.

SAINI, R. K.; BAGRI, L. P.; BAJPAI, A. K. Smart nanosensors for pesticide detection. In: GRUMEZESCU, A. M. (Ed.) **New pesticides and soil sensors**. [s.l.]: Elsevier, 2017. p. 519–559.

SANAGI, M. M. et al. Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides in fruit samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 32, n. 2, p. 155–161, 2013.

SANTOS, M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol**. 2013. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

SARFRAZ, M.; ABOUD, M. F. A.; SHAKIR, I. Molybdenum oxide nanowires based supercapacitors with enhanced capacitance and energy density in ethylammonium nitrate electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 123–126, 2015.

SAYLAN, Y. et al. Development of surface plasmon resonance sensors based on molecularly imprinted nanofilms for sensitive and selective detection of pesticides. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 241, p. 446–454, mar. 2017.

SCHULZE, M. et al. Energy management in industry: a systematic review of previous findings and an integrative conceptual framework. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3692–3708, 2016.

SCORSONE, E. et al. Porous diamond pouch cell supercapacitors. **Diamond and Related Materials**, v. 76, p. 31–37, jun. 2017.

SELVA, T. M. G. et al. Study of electrochemical oxidation and quantification of the pesticide pirimicarb using a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 588–596, 2017.

SHI, H. Activated carbons and double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 10, p. 1633–1639, 1996.

SILVA, T. A. et al. Square-wave voltammetric determination of the herbicide bentazon using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Chemical Sensors**, v. 4, p. 1–6, 2014.

SILVEIRA, L. T. **Estudo espectroeletróquímico das propriedades condutoras dos polímeros poli(sulfeto de fenileno fenilamina) e poli(anilina) em líquido iônico**. 2007. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SIMÕES, F. R. **Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas**. 2005. 163f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SINGU, B. S. et al. Preparation and performance of polyaniline–multiwall carbon nanotubes–titanium dioxide ternary composite electrode material for supercapacitors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, p. 82–87, maio 2017.

SOUSA-ZOMER, T. T.; CAUCHICK, P. A. Sustainable business models as an innovation strategy in the water sector: an empirical investigation of a sustainable product-service system. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–11, 2016.

SOUZA, F. A. **Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas**. 2011. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

SPALTRO, A. et al. Adsorption of bentazon on CAT and CARBOPAL activated carbon: experimental and computational study. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 487–501, mar. 2018.

STANFORD WOODS INSTITUTE FOR THE ENVIRONMENT. **Water and energy nexus: a literature review**. Stanford: Stanford University, 2013, 146 p.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 12, p. 1420–1481, 2010.

STILLWELL, A. S. et al. The energy-water nexus in Texas. **Ecology and Society**, v. 16, n. 1, p. 1–20, 2011.

STRZEMIECKA, B. et al. Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis. **Applied Surface Science**, v. 316, n. 1, p. 315–323, out. 2014.

SUN, W. et al. Few-layered Ni(OH)₂ nanosheets for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 295, p. 323–328, 2015.

TANG, L. et al. Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite for enhanced supercapacitor properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 184–192, maio 2017.

TIWARI, S.; BIJWE, J. Surface treatment of carbon fibers - a review. **Procedia Technology**, v. 14, p. 505–512, 2014.

TRAVESSET-BARO, O. et al. Transport energy demand in Andorra. Assessing private car futures through sensitivity and scenario analysis. Working paper. **Energy Policy**, v. 96, p. 78–92, 2015.

TSAI, I. L. et al. Graphene-enhanced electrodes for scalable supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 257, p. 372–379, 2017.

UGURLU, A.; OZTUNA, S. A comparative analysis study of alternative energy sources for automobiles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11178–11188, 2015.

ULLAH, M. et al. Electrical conductivity enhancement by boron-doping in diamond using first principle calculations. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 40–44, abr. 2015.

VARGA, M. et al. Templated diamond growth on porous carbon foam decorated with polyvinyl alcohol-nanodiamond composite. **Carbon**, v. 119, p. 124–132, ago. 2017.

VOLLEBREGT, S. et al. Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3542–3554, 2012.

WANDERA, D.; HUSSON, S. M. Assessment of fouling-resistant membranes for additive-free treatment of high-strength wastewaters. **Desalination**, v. 309, p. 222–230, 2013.

WANG, H.-D. et al. Raman measurements of optical absorption and heat transfer coefficients of a single carbon fiber in atmosphere environment. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 70, p. 40–45, 2014a.

WANG, P.-H. et al. Enhanced supercapacitor performance using molecular self-assembling polyaniline onto carbon nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2018.

WANG, Q. et al. Nanodiamond particles/reduced graphene oxide composites as efficient supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 68, p. 175–184, 2014b.

WANG, S. et al. High char yield of aryl boron-containing phenolic resins: The effect of phenylboronic acid on the thermal stability and carbonization of phenolic resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, n. 1, p. 1–11, 2014c.

WANG, X. et al. Influence of boron doping level on the basic mechanical properties and erosion behavior of boron-doped micro-crystalline diamond (BDMCD) film. **Diamond and Related Materials**, v. 73, p. 218–231, mar. 2017.

WILLIAMS, O. A. et al. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 4/8, p. 654–658, 2006.

WILSON, G. J.; LOONEY, M. G.; PANDOLFO, A. G. Enhanced capacitance textile fibres for supercapacitors via an interfacial molecular templating process. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7/8, p. 655–663, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Bentazone in drinking-water. **Guidelines for Drinking-water Quality**, p. 1–13, 2004.

XIA, K. et al. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. **Carbon**, v. 46, n. 13, p. 1718–1726, 2008.

XIE, A. et al. A coralliform-structured γ -MnO₂/polyaniline nanocomposite for high-performance supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, p. 29–37, mar. 2017.

XIE, P.; MURDOCH, L. C.; LADNER, D. A. Hydrodynamics of sinusoidal spacers for improved reverse osmosis performance. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 92–99, 2014.

XIE, Y. et al. Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 286, p. 561–570, 2015.

XIE, Y.; SHA, X. Electrochemical cycling stability of nickel (II) coordinated polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 237, n. January, p. 29–39, mar. 2018.

XU, B. et al. Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 2118–2124, 2010.

XU, B.; LI, P.; CHAN, C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: a review to recent developments. **Applied Energy**, v. 160, p. 286–307, 2015.

YANG, N.; FOORD, J. S.; JIANG, X. Diamond electrochemistry at the nanoscale: a review. **Carbon**, v. 99, p. 90–110, abr. 2016.

YOON, S. B.; YOON, E. H.; KIM, K. B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 24, p. 10791–10797, 2011.

YOSHIKAWA, T. et al. Pinhole-free ultra-thin nanocrystalline diamond film growth via electrostatic self-assembly seeding with increased salt concentration of nanodiamond colloids. **Diamond and Related Materials**, v. 63, p. 103–107, 2016.

YUSOF, N. et al. Microstructure of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers prepared from solvent-free coagulation process. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 1, p. 54–61, fev. 2016.

ZHANG, J. et al. Effect of the boron content on the steam activation of boron-doped diamond electrodes. **Carbon**, v. 65, p. 206–213, 2013.

ZHANG, Y. Quantum conductance of carbon nanotubes in a wide energy range. **Physica B: Condensed Matter**, v. 456, p. 31–34, jan. 2015.

ZHANG, Y. et al. Tensile and interfacial properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber after different cryogenic treated condition. **Composites Part B: Engineering**, v. 99, p. 358–365, ago. 2016.

ZHENG, Q. et al. Exploring pralidoxime chloride as a universal electrochemical probe for organophosphorus pesticides detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 982, p. 78–83, 2017.

ZHOU, S.-X. et al. Synthesis of flower-like PANI/g-C₃N₄ nanocomposite as supercapacitor electrode. **Vacuum**, v. 149, p. 175–179, mar. 2018.

ZHOU, S. et al. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors. **Carbon**, v. 52, p. 440–450, 2013.

ZHU, W. H.; TATARCHUK, B. J. Characterization of asymmetric ultracapacitors as hybrid pulse power devices for efficient energy storage and power delivery applications. **Applied Energy**, v. 169, p. 460–468, 2016.

ZICKLER, G. A. et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3239–3246, 2006.

ŽIVCOVÁ, Z. V. et al. Electrochemical impedance spectroscopy of polycrystalline boron doped diamond layers with hydrogen and oxygen terminated surface. **Diamond and Related Materials**, v. 55, p. 70–76, maio 2015.

GLOSSÁRIO

Analito	Substância, em uma amostra, que é o alvo de análise em um ensaio.
Atrazina	Herbicida usado em plantações de milho e cana-de-açúcar para o controle de ervas daninhas.
Atuador	Dispositivo que produz movimento a partir de comandos elétricos ou mecânicos.
Coeficiente de determinação	Medida da proporção da variação total dos dados em torno do modelo estatístico.
Comonômero	Quando há mais de um tipo de mero na composição do polímero.
Contra-íon	Íon que acompanha uma espécie iônica para manter a neutralidade elétrica.
Estrutura turbostrática	Tipo de estrutura cristalina onde os planos basais se deslocam lateralmente entre si, causando um espaçamento entre os planos, maior do que o ideal.
Herbicida pós emergente	Aplicado em plantas já germinadas.
Hibridização	Processo de formação de orbitais eletrônicos híbridos.
Íon deslocalizado	Que não está associado a uma única ligação covalente.
Ligação conjugada	Ligações simples e duplas alternadas.
Limite de detecção	É a mais baixa quantidade de um analito que pode ser distinguido da ausência dessa substância.
Limite de quantificação	É a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis.
Malation	Inseticida utilizado na agricultura, em jardins e no tratamento de animais domésticos.
Metabolito	Produto do metabolismo de uma determinada molécula ou substância.

Metomil	Pesticida usado amplamente em uma variedade de culturas e no controle de insetos.
Módulo de elasticidade	Módulo de Young. Medida da rigidez de um material sólido.
Monômero	Molécula que consiste em um único mero. Pode se ligar a outros monômeros formando moléculas maiores denominadas polímeros.
Número de onda	Grandeza física inversamente proporcional ao comprimento de onda, tipicamente expressa em cm^{-1} na espectroscopia.
Oligômeros	Finito número de unidades de monômeros.
Percolar	Capacidade do líquido de atravessar um determinado meio.
Pirimicarb	Pesticida seletivo utilizado em culturas de vegetais, cereais e pomares.
Protonação	Reação química que ocorre quando um próton se liga a um átomo, molécula ou íon.
Reações faradáticas	Reações redox rápidas e reversíveis.
Resistência específica	Resistividade elétrica. Medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica.
Solução tampão	Solução que atenua a variação dos valores de pH, mantendo-os aproximadamente constante.
Surfactante	Composto que reduz a tensão superficial de uma solução, como os detergentes e emulsificantes.
Termoplástico	Polímero que, à determinada temperatura, apresenta alta viscosidade podendo ser conformado e moldado.
Termorrígido / Termofixo	Polímero cuja rigidez não se altera com a temperatura.
Transmitância	Fração de luz incidente, com comprimento de onda específico, que atravessa uma amostra de matéria.

APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Publicações

SILVA, L. M.; ALMEIDA, D. A. L.; OISHI, S. S.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Constituent material influence on the electrochemical performance and supercapacitance of PANi/diamond/CF composite. **Materials Science & Engineering B**, v. 228, p. 249-260, 2018.

OISHI, S. S.; SILVA, L. M.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; CAIRO, C. A. A.; FERREIRA, N. G. Influence of modified carbon substrate on boron doped ultrananocrystalline diamond deposition. **Materials Research Express**, v. 5, 026405, 2018.

SILVA, L. M.; ALMEIDA, D. A. L.; OISHI, S. S.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Evaluation of the PANi/B-doped diamond/CF ternary composite performance by varying the properties of constituent materials. **MRS Advances**, v. 2, n. 41, p. 2217-2222, 2017.

SARDINHA, A. F.; SILVA, L. M.; FERREIRA, N. G. Parameter optimizations for square-wave anodic stripping voltammetry for cadmium detection using boron-doped diamond electrodes with different doping levels. **MRS Advances**, v. 2, n. 41, p. 2223-2228, 2017.

TOLEDO, W. D.; SILVA, L. M.; SANTOS, M.; SARDINHA, A. F.; FERREIRA, N. G. Boron doped micro/nanocrystalline diamond electrodes used on the electrochemical flow reactor to degrade brilliant green dye. **MRS Advances**, v. 2, n. 41, p. 2241-2246, 2017.

SILVA, L. M.; ALMEIDA, D. A. L.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Morphological, structural and electrochemical characterizations of PANi/BDND/CF ternary composite. **Diamond & Related Materials**, v. 65, p. 158-167, 2016.

A.2 Trabalhos Apresentados em Congressos

SILVA, L. M.; ALMEIDA, D. A. L.; OISHI, S. S.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Evaluation of PANi deposition time on the PANi/diamond/CF ternary composite performance. **28th International Conference on Diamond and Carbon Materials**. Gotemburgo – Suécia, 3 a 7 de setembro de 2017.

SILVA, L. M.; ALMEIDA, D. A. L.; OISHI, S. S.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Evaluation of the PANi/B-doped diamond/CF ternary composite properties by varying the constituent material structures. **2016 MRS Fall Meeting**. Boston – Estados Unidos, 27 de novembro a 2 de dezembro de 2016.

SILVA, L. M.; ALMEIDA, D. A. L.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Morphological, structural and electrochemical characterizations of PANi/BDND/CF ternary composite. **26th International Conference on Diamond and Carbon Materials**. Bad Homburg – Alemanha, 6 a 10 de setembro de 2015.

ANEXO A – CONSUMO ANUAL DE PESTICIDAS

Tabela A.1 – Consumo anual de pesticidas, em toneladas, dos principais países consumidores entre os anos de 2012 e 2015.

País	2012	2013	2014	2015
Alemanha	45522,50	43756,10	45836,29	48593,00
Arábia Saudita	4996,20	5412,50		
Argélia	27114,00	25841,00	21999,00	
Argentina		207706,00		
Áustria	3563,30	3108,60	3380,70	3777,60
Bangladesh	13289,18	15330,16	15857,26	
Bélgica	6139,30	5905,60	6490,46	
Belize	638,28	1036,68	880,10	
Bolívia	37199,50	44135,92	40388,45	
Brasil	346583,00	367778,00	352336,00	395646,00
Bulgária	1331,00	1197,00	1001,00	1541,90
Canadá	73508,90	81659,80	76314,00	
Cazaquistão	8674,58	8738,38	11158,77	
Chile	24746,00	28484,00	27237,00	44378,00
China, continente	1806000,00	1801860,00	1807000,00	1763000,00
China, Hong Kong	56,00	57,00	58,00	
China, Macau	159,00	9,00	18,00	152,80
China, Taiwan	9396,00	9632,00	8619,00	9296,00
Colômbia	48727,73	54563,38	73744,34	52883,00
Coreia	17438,00	18708,00	19788,00	19482,00
Croácia		1861,11	2210,65	2305,10
Dinamarca	5716,00	3956,00	1724,00	2594,00

(Continua)

Tabela A.1 – Continuação.

Egito	13991,00	13653,00	11363,00	
El Salvador	2595,16	6005,08	5638,23	
Equador	11469,74	6471,77	11040,47	
Eslováquia	1563,78	1597,58	1698,35	2241,92
Eslovênia	1016,07	917,51	1009,94	1043,62
Espanha	48688,00	54197,00	61067,00	59018,00
Estados Unidos	407779,20			
Fiji	2411,81	2306,15		
Finlândia	1545,25	1475,39	1622,22	1730,40
França	63844,29	66676,69	75339,20	63817,80
Grécia	8002,20	8081,72	9386,73	8848,57
Guatemala	19726,30	20489,40		
Holanda	11438,39	10720,17	10665,55	9999,30
Hungria	8141,17	7744,50	8970,90	9483,80
Índia	52980,00	45620,00	60280,00	56120,00
Irã	14710,76	12708,46		
Iraque		2162,60		
Irlanda	2925,10	2950,80	3006,22	3124,20
Israel	5952,80	5954,70		
Itália	60803,00	54174,00	58825,00	62967,50
Japão	54716,40	52794,30	53543,70	
Letônia	1396,96	1250,00	1417,30	1512,00
Lituânia	2559,90	2515,69	2545,50	2252,50
Malásia	49810,48	61445,60	49199,43	
Maurício	2086,00	2233,00	2148,00	2374,00

(Continua)

Tabela A.1 – Continuação.

México	116478,00	110873,00	98814,00	
Moldávia	2316,22	2409,25	3178,20	2803,00
Myanmar	3044,78	2898,20	5583,40	
Nicarágua	4413,82			
Noruega	813,93	761,97	822,10	566,81
Panamá	1371,35	2477,29		
Paraguai	37267,60	27228,50		
Peru	18885,82	17942,97	20832,40	
Polônia	21885,99	22204,46	23556,67	23996,40
Portugal	12442,41	10125,17	12889,80	10002,80
Reino Unido	17718,64	17673,46	18392,45	18302,28
República Tcheca	5345,40	5146,98	4683,39	4472,88
Romênia	6418,70	6947,90	6723,80	6608,04
Ruanda	925,52	1841,50	2060,91	
Sri Lanka	1112,80	1235,31	933,34	
Sudão	2469,47			
Suécia	1814,00	1620,00	1880,00	1826,00
Suíça	2077,90	2098,50	2052,24	2161,80
Tailândia	69921,00	8136,00	21800,00	
Trinidad e Tobago	2101,23	856,90	1170,81	
Turquia	40011,59	39440,00	39722,72	39026,00
Ucrânia	90814,80	86781,80	78201,00	
Uruguai	23506,40	19028,60	22962,20	14067,80
Zimbábue	3375,53	2550,07	2185,07	

Fonte: (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2017).

ANEXO B – CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS

Tabela B.1 – Classes toxicológicas dos pesticidas.

Classe	Classificação	Cor da faixa no rótulo da embalagem
I	Extremamente tóxico	Vermelho
II	Altamente tóxico	Amarelo
III	Medianamente tóxico	Azul
IV	Pouco tóxico	Verde

Fonte: (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2018).

Tabela B.2 – Classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental.

Classe	Classificação
I	Produto altamente perigoso ao meio ambiente
II	Produto muito perigoso ao meio ambiente
III	Produto perigoso ao meio ambiente
IV	Produto pouco perigoso ao meio ambiente

Fonte: (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2017).