

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO/POLIANILINA VISANDO À APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Ainoã Lima Brandão Caetano¹, Winandy Araújo Freire¹, José Adonias Alves de França¹

¹Instituto Federal de Alagoas – Campus Piranhas, Piranhas, Brasil
(waf1@aluno.ifal.edu.br)

Resumo: Este trabalho relata a síntese e a caracterização do óxido de grafeno, etapa inicial para obtenção de compósitos GO/PANI voltados a supercapacitores. O material foi produzido por método de Hummers modificado e analisado por FTIR, MEV, TGA e Raman. Os resultados indicaram grupos oxigenados, morfologia lamelar enrugada, presença de defeitos e eventos térmicos compatíveis com o material oxidado, sustentando sua aplicação na preparação de eletrodos.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; polianilina; compósitos GO/PANI; caracterização de materiais; supercapacitores.

INTRODUÇÃO

A busca por sistemas de armazenamento de energia mais eficientes tem impulsionado o desenvolvimento de dispositivos capazes de fornecer energia de forma rápida, apresentar elevada estabilidade operacional e integrar-se a diferentes aplicações tecnológicas. Nesse cenário, os supercapacitores têm recebido atenção por combinarem alta densidade de potência, carregamento e descarregamento rápidos e longa vida útil. Essas características os tornam promissores para aplicações que exigem fornecimento instantâneo de energia, como dispositivos portáteis, sensores, sistemas flexíveis e equipamentos associados a fontes renováveis. Entretanto, a obtenção simultânea de alta densidade de energia e alta densidade de potência ainda representa um dos principais desafios para o avanço desses dispositivos (Tundwal et al., 2024; Roohi et al., 2024).

O desempenho eletroquímico dos supercapacitores depende diretamente das propriedades dos materiais empregados nos eletrodos. Parâmetros como área superficial, condutividade elétrica, porosidade, estabilidade estrutural e acessibilidade dos sítios ativos influenciam o transporte de elétrons e íons durante os processos de carga e descarga. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais híbridos tem sido uma estratégia relevante para combinar diferentes mecanismos de armazenamento de carga e superar limitações observadas em materiais isolados (Tundwal et al., 2024).

Entre os materiais pseudocapacitivos, a polianilina (PANI) apresenta destaque devido à sua condutividade elétrica, facilidade de síntese, baixo custo e capacidade de participar de reações

reversíveis de oxidação e redução. Essas características favorecem sua aplicação em eletrodos para supercapacitores. Contudo, a PANI pode apresentar redução da estabilidade cíclica em decorrência das variações volumétricas associadas aos processos de dopagem e desdopagem durante o funcionamento eletroquímico. Tais variações podem comprometer a integridade mecânica do material e limitar seu desempenho em ciclos sucessivos de carga e descarga (Kumar et al., 2012; Roohi et al., 2024).

Uma alternativa para minimizar essas limitações consiste na associação da PANI com materiais carbonáceos. O óxido de grafeno (GO) é particularmente interessante por apresentar estrutura lamelar e grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, epóxios, carbonilas e carboxilas. Esses grupos favorecem sua dispersão em meio aquoso e possibilitam interações com matrizes poliméricas, contribuindo para a obtenção de compósitos mais homogêneos (Dreyer et al., 2010).

A combinação entre derivados de grafeno e PANI pode integrar a capacitância de dupla camada elétrica associada ao material carbonáceo com a pseudocapacitância proveniente das reações redox da PANI. Além disso, o material carbonáceo pode atuar como suporte condutor e mecanicamente mais estável, favorecendo o transporte eletrônico e reduzindo os efeitos da degradação estrutural do polímero. Estudos recentes têm demonstrado que arquiteturas formadas por PANI e grafeno reduzido podem apresentar melhor desempenho eletroquímico quando a organização estrutural favorece a condução elétrica e a difusão de eletrólitos (Hemha et al., 2024).



A organização do material em estruturas porosas e tridimensionais também é relevante para aplicações eletroquímicas. Estruturas com canais acessíveis podem reduzir limitações de difusão iônica, aumentar a área de contato entre eletrodo e eletrólito e favorecer o aproveitamento da massa ativa. Trabalhos recentes indicam que o controle da porosidade e da arquitetura dos eletrodos à base de PANI é fundamental para conciliar elevada capacitância, boa capacidade de carga e descarga e estabilidade de funcionamento (Li et al., 2024).

Nesse contexto, a preparação de compósitos GO/PANI por polimerização *in situ* constitui uma estratégia promissora, pois pode favorecer a deposição da polianilina sobre as folhas de óxido de grafeno e contribuir para a formação de materiais com propriedades estruturais adequadas à preparação de eletrodos. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno obtido por uma adaptação do método de Hummers Jr. e Offeman (1958), bem como preparar compósitos GO/PANI por polimerização *in situ*, visando à sua aplicação futura em supercapacitores.

MATERIAL E MÉTODOS

A obtenção do óxido de grafeno (GO) foi realizada por adaptação do método de Hummers Jr. e Offeman (1958), utilizando grafite como material precursor. Inicialmente, 1,0 g de grafite foi introduzido em balão de fundo redondo de 250 mL e submetido à agitação magnética. Em seguida, foram adicionados 23 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 98%), mantendo-se o sistema em banho de álcool a aproximadamente -10°C . O controle da temperatura nessa etapa foi necessário para reduzir o efeito exotérmico da reação de oxidação.

Após 10 min de agitação, 6,0 g de permanganato de potássio (KMnO_4) foram adicionados lentamente ao sistema, evitando que a temperatura ultrapassasse 10°C . A mistura permaneceu sob agitação constante por 24 h, permitindo a oxidação progressiva do grafite e a introdução de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura.

Posteriormente, foram adicionados 50 mL de água destilada gelada, mantendo-se o controle da temperatura para que ela não ultrapassasse 80°C . O sistema permaneceu em reação por mais 1 h. Em seguida, a reação foi finalizada pela adição de 100 mL de água destilada e aproximadamente 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), etapa em que foi observada alteração de cor da mistura reacional.

Após a síntese, o material permaneceu em repouso durante quatro dias. Posteriormente, foi submetido a ciclos sucessivos de lavagem com água destilada e centrifugação a 10.500 rpm durante 50 min por ciclo. Esse procedimento foi repetido até que o pH da

dispersão se aproximasse do valor da água destilada, entre 5,5 e 6,0, visando à remoção de resíduos ácidos e de reagentes remanescentes da etapa de oxidação.

As nanofolhas compósitas GO/PANI foram preparadas por polimerização *in situ*, com base no procedimento descrito por Li et al. (2017). Inicialmente, a solução A foi preparada pela adição de 1,1 mL de anilina a 20 mL de metilbenzeno, mantendo-se a mistura sob agitação por 30 min, até a obtenção de uma solução homogênea.

A solução B foi preparada pela dispersão de GO, contendo 110 mg do material, em 40 mL de água deionizada, na presença de ácido clorídrico concentrado e persulfato de amônio (APS). A razão molar entre anilina e APS foi mantida em 4:1. Em seguida, a solução A foi adicionada gradualmente à solução B, e a mistura resultante permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 12 h, favorecendo a polimerização da anilina e sua interação com as folhas de GO.

Após a polimerização, o material obtido foi filtrado e lavado com metanol e solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , com o objetivo de remover espécies não reagidas e subprodutos do processo. Para a obtenção da estrutura tridimensional, 15 mL da dispersão GO/PANI foram misturados a 15 mL de dispersão aquosa de GO, na concentração de 4 mg mL^{-1} . Após a adição de ascorbato de sódio em solução aquosa, a mistura homogênea foi aquecida a 95°C durante 1,5 h, sem agitação.

A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia Raman. Essas técnicas foram empregadas para investigar, respectivamente, a presença de grupos funcionais oxigenados, a morfologia das amostras, o comportamento térmico e o grau de organização estrutural do material carbonáceo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do material oxidado foi acompanhada visualmente ao longo das etapas de reação, repouso, lavagem e centrifugação. Após a adição de peróxido de hidrogênio, observou-se a mudança da coloração escura inicial para uma tonalidade caramelo, como mostrado na Figura 1. Essa alteração visual é compatível com a finalização da etapa oxidativa e com a modificação química do sistema reacional. Entretanto, a mudança de cor, isoladamente, não permite confirmar a formação do óxido de grafeno, devendo ser interpretada apenas como um indicativo qualitativo do progresso da síntese.



Figura 1. Aspecto do sistema durante a oxidação química do grafite e após a adição de peróxido de hidrogênio.

Após o período de repouso, o material foi submetido a ciclos sucessivos de lavagem e centrifugação. Conforme apresentado na Figura 2, foi obtida uma dispersão castanha escura e viscosa. Essas etapas foram importantes para a remoção gradual de espécies residuais provenientes da reação, especialmente ácido, sais e subprodutos da oxidação. A estabilidade visual da dispersão em meio aquoso também é compatível com a presença de grupos oxigenados na superfície do material, que favorecem a interação com a água. Ainda assim, propriedades como estabilidade coloidal, tamanho médio das partículas e potencial zeta não foram determinadas e, portanto, não podem ser inferidas apenas a partir do aspecto visual da dispersão.



Figura 2. Etapas de lavagem e centrifugação do material oxidado obtido após a síntese.

A confirmação das modificações químicas e estruturais do material foi realizada por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e espectroscopia Raman. O emprego conjunto dessas técnicas é relevante porque cada análise fornece informações complementares: o FTIR permite identificar grupos funcionais, o MEV evidencia aspectos morfológicos, a TGA avalia o comportamento térmico e o Raman fornece indícios sobre a organização da rede carbonácea.

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 3 evidenciou bandas compatíveis com grupos funcionais oxigenados característicos de materiais obtidos pela oxidação do grafite. A banda larga centrada em aproximadamente 3152 cm^{-1} foi associada ao estiramento de grupos O–H, possivelmente relacionados a hidroxilas, água

adsorvida e interações por ligação de hidrogênio. O sinal próximo de 1729 cm^{-1} é compatível com vibrações de grupos carbonila, enquanto a banda observada em torno de 1630 cm^{-1} pode estar relacionada tanto a domínios grafiticos conjugados, associados a ligações C=C, quanto à deformação de moléculas de água adsorvidas.

As bandas observadas nas regiões de 1381 , 1220 e 1048 cm^{-1} podem ser associadas a vibrações envolvendo grupos C–OH, estruturas epóxi e ligações C–O, respectivamente. Como as bandas de materiais oxidados à base de carbono podem se sobrepor, essas atribuições devem ser interpretadas como parte de um conjunto espectral, e não de modo isolado. Em conjunto, os resultados do FTIR indicam a incorporação de funcionalidades oxigenadas na estrutura carbonácea, comportamento esperado após a oxidação química do grafite (Dreyer et al., 2010; Acik et al., 2011).

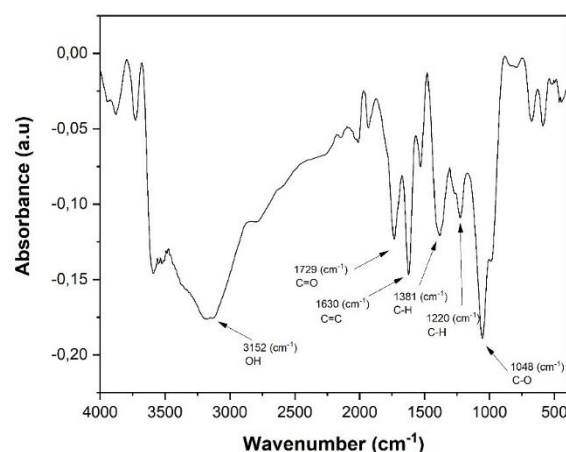


Figura 3. Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do material oxidado obtido.

A morfologia observada por microscopia eletrônica de varredura é apresentada na Figura 4. As micrografias revelaram estruturas lamelares empilhadas, com dobras, enrugamentos e bordas irregulares. Esse aspecto é compatível com a alteração estrutural promovida pela oxidação e pela esfoliação parcial do grafite durante as etapas de síntese, lavagem e centrifugação.

A presença de folhas enrugadas e regiões de empilhamento sugere que o material apresenta uma superfície heterogênea, com possíveis cavidades e espaços entre lamelas. Em princípio, tais características podem ser interessantes para aplicações em eletrodos, pois podem favorecer a exposição de área superficial e a interação com espécies eletrolíticas. No entanto, a microscopia utilizada não permite determinar quantitativamente a área superficial, a distribuição de poros, a espessura das folhas ou o número de camadas do material. Para essas determinações, seriam necessárias análises

complementares, como adsorção de nitrogênio, microscopia de transmissão, difração de raios X e microscopia de força atômica.

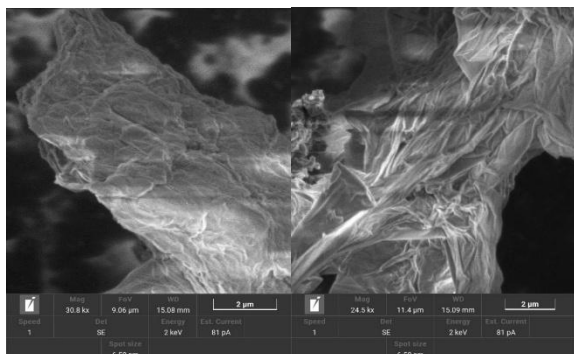


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material oxidado.

O comportamento térmico do material foi avaliado por análise termogravimétrica e curva derivada de massa, conforme apresentado na Figura 5. A primeira perda de massa, observada em temperaturas próximas de 150 °C, foi associada principalmente à eliminação de umidade adsorvida e de água intersticial presente entre as lamelas do material oxidado. Esse comportamento é coerente com a natureza hidrofílica esperada para estruturas carbonáceas funcionalizadas com grupos oxigenados.

O segundo evento térmico, centrado em aproximadamente 200 °C, pode estar relacionado à decomposição de grupos funcionais oxigenados menos estáveis. Em temperaturas próximas de 500 °C, observou-se perda de massa mais intensa, associada à degradação de estruturas carbonáceas e de grupos oxigenados remanescentes. Esses eventos devem ser interpretados em conjunto com o FTIR, pois podem variar conforme as condições de análise e o grau de oxidação da amostra (Dreyer et al., 2010; Acik et al., 2011).

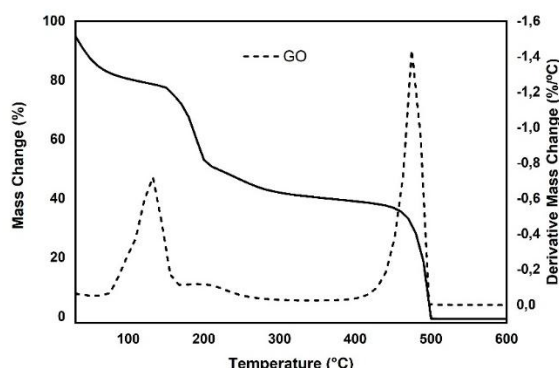


Figura 5. Curvas termogravimétricas e derivadas de massa do material oxidado.

A espectroscopia Raman forneceu informações adicionais sobre a organização estrutural dos

materiais carbonáceos. Na Figura 6, referente ao grafite de partida, observa-se uma banda intensa em aproximadamente 1574,89 cm^{-1} , denominada banda G. Essa banda está associada aos modos vibracionais de carbonos hibridizados sp^2 e representa a maior organização da rede grafítica. Também se observa uma banda de menor intensidade em aproximadamente 1345,62 cm^{-1} , denominada banda D, relacionada a defeitos, bordas e regiões de desordem presentes na estrutura carbonácea.

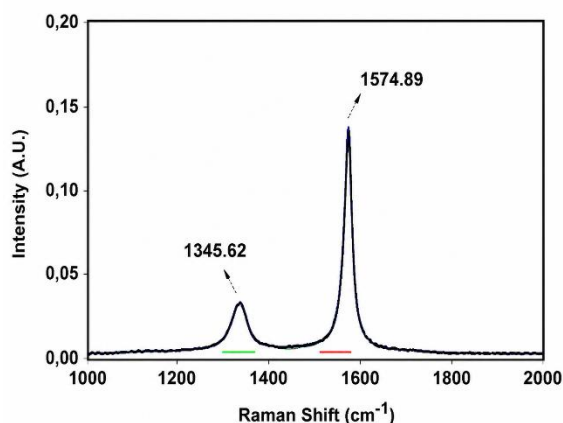


Figura 6. Espectro Raman do grafite (Gr).

No espectro do material oxidado, apresentado na Figura 7, verificou-se uma banda D mais pronunciada, centrada em aproximadamente 1352,96 cm^{-1} , e uma banda G próxima de 1584,02 cm^{-1} . Em comparação ao grafite de partida, observa-se maior contribuição relativa da banda D e maior alargamento das bandas Raman. Esse comportamento é compatível com o aumento da desordem estrutural após a oxidação, com a geração de defeitos, alteração de domínios sp^2 e incorporação de grupos funcionais oxigenados na rede carbonácea (Ferrari e Robertson, 2000; Ferrari e Basko, 2013).

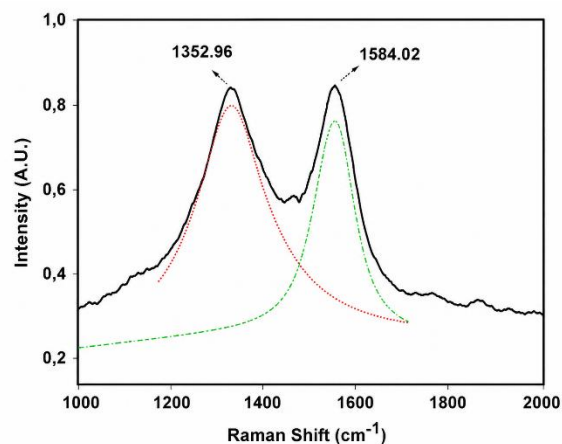


Figura 7. Espectro Raman do material oxidado (GO).

A razão entre as intensidades das bandas D e G é frequentemente utilizada como parâmetro comparativo para avaliar modificações estruturais em

materiais grafiticos. Neste estudo, o aumento relativo da banda D no material oxidado, em comparação ao grafite, indica maior contribuição de defeitos e desordem na estrutura. Contudo, a razão (I_D/I_G) não deve ser interpretada diretamente como uma medida absoluta da densidade de defeitos sem considerar fatores como o comprimento de onda de excitação do laser, o tipo de defeito, o regime de desordem e o método de cálculo utilizado, seja por altura ou por área integrada dos picos (Cançado et al., 2011).

Dessa forma, os resultados Raman confirmam qualitativamente que o processo de oxidação promoveu modificações significativas na estrutura carbonácea original. A presença simultânea das bandas D e G, associada ao aumento relativo da banda D e ao alargamento dos picos, é consistente com a conversão parcial de regiões grafiticas mais organizadas em uma estrutura mais defeituosa e funcionalizada.

A etapa de polimerização *in situ* resultou inicialmente em uma dispersão de coloração esmeralda, apresentada na Figura 8. Essa modificação visual é compatível com a formação de polianilina em meio ácido. Após o aquecimento da dispersão contendo GO/PANI, observou-se a formação de uma estrutura agregada, indicando a organização do material durante a etapa de obtenção da estrutura tridimensional.

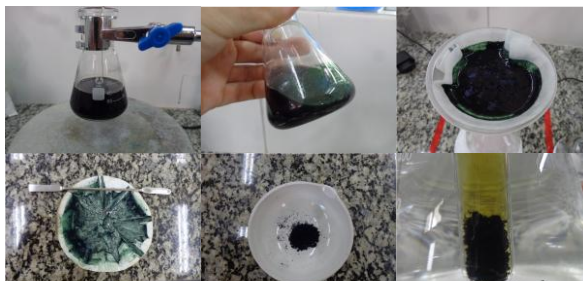


Figura 8. Etapas da polimerização *in situ* e formação da dispersão de GO/PANI.

Embora os registros visuais indiquem a ocorrência da polimerização e a formação de uma estrutura agregada, eles não são suficientes para comprovar, isoladamente, a composição, a homogeneidade ou a interação química entre GO e PANI. Para confirmar a formação do compósito, seriam necessárias caracterizações adicionais do material final, tais como FTIR e Raman específicos do GO/PANI, microscopia eletrônica com mapeamento elemental e análise de composição superficial. Estudos envolvendo estruturas de grafeno/polianilina relatam que a organização entre o material carbonáceo e o polímero é determinante para a condução elétrica, a estabilidade mecânica e o desempenho eletroquímico do eletrodo (Li et al., 2017).

Em síntese, os resultados de FTIR, MEV, TGA e Raman indicam que o material obtido apresenta características compatíveis com um derivado oxidado do grafite, contendo grupos funcionais oxigenados, morfologia lamelar enrugada, comportamento térmico característico e maior desordem estrutural em relação ao grafite de partida. A etapa de polimerização *in situ* gerou indícios visuais compatíveis com a formação do sistema GO/PANI, mas a avaliação de seu uso em supercapacitores dependerá da caracterização do compósito final e da realização de ensaios eletroquímicos.

A continuidade do estudo deverá incluir a montagem de eletrodos e a realização de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica. Esses ensaios permitirão determinar parâmetros como capacitância específica, resistência interna, estabilidade cíclica, densidade de energia e densidade de potência, possibilitando avaliar de maneira quantitativa o potencial do compósito para aplicação em supercapacitores.

CONCLUSÃO

A adaptação do método de Hummers Jr. e Offeman permitiu obter um material oxidado com características compatíveis com o óxido de grafeno. A espectroscopia de infravermelho evidenciou a presença de grupos funcionais oxigenados, enquanto as micrografias de MEV revelaram uma morfologia lamelar, enrugada e com bordas irregulares. A análise termogravimétrica apresentou eventos de perda de massa compatíveis com a presença de umidade e de grupos oxigenados na estrutura do material.

Os espectros Raman reforçaram as modificações promovidas pela oxidação, uma vez que o material obtido apresentou maior contribuição da banda D e aumento da razão entre as intensidades das bandas D e G, indicando maior densidade de defeitos e desordem estrutural em comparação ao grafite de partida.

A polimerização *in situ* produziu uma dispersão de coloração esmeralda e, após o aquecimento, observou-se a formação de uma estrutura agregada, constituindo indícios visuais compatíveis com a obtenção do sistema GO/PANI. Entretanto, a confirmação da composição, da homogeneidade e das propriedades do compósito requer caracterizações adicionais do material final.

Dessa forma, os resultados obtidos sustentam a continuidade do estudo para a preparação de eletrodos e a avaliação eletroquímica do compósito em supercapacitores. Ensaios de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica serão necessários para verificar o desempenho do material em condições de aplicação.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) pelo apoio financeiro concedido ao desenvolvimento desta pesquisa. Agradecem também ao Instituto Federal de Alagoas – Campus Piranhas, pelo suporte institucional e pela infraestrutura disponibilizada para a realização das atividades experimentais.

Agradecem, ainda, à Central Analítica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela realização das análises de espectroscopia de infravermelho e aos laboratórios do Mackenzie pela realização das análises termogravimétricas.

REFERÊNCIAS

- ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; PIRKLE, A.; WALLACE, R. M.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. J. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 40, p. 19761-19781, 2011. DOI: 10.1021/jp2052618.
- CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, v. 11, n. 8, p. 3190-3196, 2011. DOI: 10.1021/nl201432g.
- DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G.
- FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, p. 235-246, 2013. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- HEMHA, N.; KHAJONRIT, J.; NUANSING, W. Additive fabrication of polyaniline and carbon-based composites for energy storage. *Polymers*, v. 16, n. 23, art. 3369, 2024. DOI: 10.3390/polym16233369.
- HUMMERS JR., W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.
- KUMAR, N. A.; CHOI, H. J.; SHIN, Y. R.; CHANG, D. W.; DAI, L.; BAEK, J. B.

Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano*, v. 6, n. 2, p. 1715-1723, 2012. DOI: 10.1021/nm204688c.

LI, K.; LIU, J.; HUANG, Y.; BU, F.; XU, Y. Integration of ultrathin graphene/polyaniline composite nanosheets with a robust 3D graphene framework for highly flexible all-solid-state supercapacitors with superior energy density and exceptional cycling stability. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 11, p. 5466-5474, 2017. DOI: 10.1039/C6TA11224B.

LI, L.; AI, Z.; WU, J.; LIN, Z.; HUANG, M.; GAO, Y.; BAI, H. A robust polyaniline hydrogel electrode enables superior rate capability at ultrahigh mass loadings. *Nature Communications*, v. 15, art. 6591, 2024. DOI: 10.1038/s41467-024-50831-x.

ROOHI, Z.; MIGHRI, F.; ZHANG, Z. Conductive polymer-based electrodes and supercapacitors: materials, electrolytes, and characterizations. *Materials*, v. 17, n. 16, art. 4126, 2024. DOI: 10.3390/ma17164126.

TUNDWAL, A.; KUMAR, H.; BINOJ, B. J.; SHARMA, R.; KUMAR, G.; KUMARI, R.; DHAYAL, A.; YADAV, A.; SINGH, D.; KUMAR, P. Developments in conducting polymer-, metal oxide-, and carbon nanotube-based composite electrode materials for supercapacitors: a review. *RSC Advances*, v. 14, p. 9406-9439, 2024. DOI: 10.1039/D3RA08312H.