



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de um nanocompósito a base de celulose,
nanotubos de carbono e líquido iônico [Bmin][NTf₂] para
dispositivos de armazenamento de energia**

Bruno da Silveira Noremberg

Orientador: Neftalí Lenin Villareal Carreño

Pelotas, 2019.

Bruno da Silveira Noremberg

**Desenvolvimento de um nanocompósito a base de celulose,
nanotubos de carbono e líquido iônico [Bmin][NTf₂] para
dispositivos de armazenamento de energia**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2019

Bruno da Silveira Noremberg

Desenvolvimento de um nanocompósito a base de celulose, nanotubos de carbono e líquido iônico [Bmin][NTf₂] para dispositivos de armazenamento de energia

Tese apresentada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas

Data da defesa: 17/09/19

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (Orientador)
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Cesar Antonio Oropesa Avellaneda
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

Prof^a. Dr^a. Kátia Regina Lemos Castagno
Doutora em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dr^a. Caroline Pires Ruas
Doutora em Química Tecnológica e Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande

Prof. Dr José Henrique Alano (Suplente)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Agradecimentos

A minha família e a minha namorada Tássia por estarem sempre ao meu lado.

Ao Professor Orientador Neftalí pela confiança durante todo esse período acadêmico.

Ao Prof. José Henrique Alano pela fundamental ajuda e parceria.

Aos colegas e amigos Anderson Thesing, Guilherme Maron, Ricardo Marques pela excelente convivência diária e ajuda nesta etapa.

Ao CEME-SUL e seus funcionários pela ajuda na realização das análises de microscopia

Ao Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ao Professor Jairton Dupont pelo Líquido iônico cedido e pela colaboração no artigo publicado.

À CAPES pelo auxílio financeiro e pela oportunidade de participar do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE)

A Celulose Rio-grandense por gentilmente fornecer as placas de celulose utilizadas neste trabalho

Obrigado.

Resumo

A iminente escassez dos combustíveis fósseis é um estímulo a pesquisa de materiais relacionados às energias limpas, como a energia eólica e solar por exemplo. No entanto, o desenvolvimento destas tecnologias está atrelado a evolução e descoberta de novos materiais que permitam uma geração e armazenamento de energia mais eficiente, seguro, ambientalmente correto e economicamente viável. Com isso, grande parte das pesquisas que são voltadas a descoberta de novos materiais tem como foco os dispositivos de armazenamento de energia, devido ao potencial que estes apresentam para mudar o tradicional setor energético. Dentre os materiais mais promissores para tal desafio, destacam-se os materiais a base de carbono, como nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafeno, que apresentam alta área superficial, baixa densidade e alta capacitância específica, o que permite um alto armazenamento energético. Pesando neste problema e baseado na obtenção de um material renovável, o presente trabalho teve como objetivo, montar um dispositivo supercapacitor, a base de celulose e nanotubos de carbono. Para isso foram propostos dois procedimentos, um para obtenção de um eletrodo capacitivo a base de celulose extraída de Eucalipto com nanotubos de carbono carboxilados, e outro para a obtenção de uma esponja celulósica a partir de um resíduo agroindustrial (talo da casca da banana). Estes materiais foram caracterizados quimicamente, estruturalmente e morfológicamente. Utilizando os materiais proposto com o líquido iônico, 1-n-butil-3-metilimidazólio bis (trifluormetanossulfonil) imida [Bmin][NTf₂], como eletrólito, foi montado uma célula de dois eletrodos a qual passou por um processo de envelhecimento e caracterização eletroquímica. Como resultado o dispositivo apresentou um comportamento capacitivo, exibindo uma capacitância específica de 34,37 F/g. Apesar do bom resultado, mostrou-se necessário um tempo de envelhecimento antes de o dispositivo atingir sua melhor performance. Dada a alta viscosidade e o tamanho dos íons do eletrólito utilizado, o material capacitivo apresentou uma alta dependência do tempo de carga, ficando limitado a baixas densidades de corrente e baixas taxas de varreduras para garantir um completo processo de carregamento. Apesar destas limitações o material é promissor para inúmeras aplicações pois além de renovável, exibiu uma excelente estabilidade de 99,95% de retenção de carga mesmo após 5000 ciclos de carga e descarga, algo incomum em dispositivos obtidos a partir de materiais renováveis.

Abstract

The imminent shortage of fossil fuels is a stimulus to research for materials related to clean energy, wind and solar for example. However, the development of these technologies is linked to the evolution and discovery of new materials that enable more efficient, safe, environmentally and economically viable energy generation and storage. Thus, much of the research that focuses on the discovery of new materials focuses on energy storage devices because of their potential to change the traditional energy sector. Among the most promising materials for this challenge are carbon-based materials such as carbon nanotubes and graphene oxide, which have a high surface area, low density and high specific capacitance, which allows high energy storage. Weighing in this problem and based on obtaining a renewable material, the present work aimed to assemble a capacitor device, based on cellulose and carbon nanotubes. For this purpose, two procedures were proposed, one for obtaining a capacitive electrode based on Eucalyptus cellulose with carboxylated carbon nanotubes, and another for obtaining a cellulosic sponge from an agro-industrial waste (banana peel stalk). These materials were characterized chemically, structurally and morphologically. Using the proposed materials with the ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide [Bmin][NTf₂], as an electrolyte, a two-electrode cell was assembled which underwent an aging and characterization process. electrochemistry. As a result, the device showed a capacitive behavior, exhibiting a specific capacitance of 34.37 F/g. Despite the good result, an aging time was necessary before reaching its best performance. Given the high viscosity and size of the electrolyte ions used, the capacitive material was highly dependent on charge time, being limited to low current densities and low sweep rates to ensure a complete charging process. Despite these limitations, the material is promising for several applications as well as being renewable, it has excellent 99.95% load retention stability even after 5000 loading and unloading cycles, which is unusual for devices made from renewable materials.

Lista de abreviaturas e siglas

BET	Brunauer, Emmett e Taller
Ce	Capacitância específica
CEE	Circuito elétrico equivalente
CMC	Carboximetil celulose
CPE	Elemento de fase constante
FA	Álcool Furfurílico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
LI	Líquido Iônico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

Lista de Figuras

Figura 1 - Perfil de geração de energia solar e de consumo energético durante um dia	4
Figura 2 - Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento de energia	9
Figura 3 - Representação esquemática da composição e funcionamento de uma bateria de Zinco//Cobre, Pilha de Daniel.	11
Figura 4 - Esquema de concepção de dupla camada elétrica em capacitor de eletrólito aquoso	12
Figura 5 - Representação do mecanismo pseudocapacitivo de armazenamento de energia em um eletrodo de RuO ₂	14
Figura 6 - Representação esquemática dos componentes de um capacitor genérico	15
Figura 7 - Porcentagem de contribuição das principais variáveis na performance de materiais capacitivos a base de carbono	17
Figura 8 - Representação estrutural de um nanotubo de carbono funcionalizado	25
Figura 9 - Estrutura do líquido iônico [Bmin][NTf ₂]	27
Figura 10 - Esquema ilustrativo da diferença entre eletrólitos a base de sais (íons solvatados) e líquido iônico (íons livres)	28
Figura 11 - Caracterização genérica de um voltamograma típico de um capacitor resistivo e um capacitor ideal.....	29
Figura 12 - Caracterização genérica de uma curva de carga/descarga galvanostática típica de um capacitor resistivo e um capacitor ideal	31

Figura 13 - Exemplo de Gráfico de Nyquist.....	33
Figura 14 - Representação do Circuito elétrico equivalente de Randles.....	34
Figura 15 - Fotografia da placa de celulose comercial, extraída do Eucalipto .	37
Figura 16 - Fotografia do moinho de facas utilizado na moagem das placas de celulose	38
Figura 17 - Esquema simplificado do processo de obtenção do eletrodo capacitivo	40
Figura 18 - Representação esquemática da preparação dos eletrodos	41
Figura 19 - Ilustração das etapas de extração das fibras de celulose a partir do talo da banana.....	42
Figura 20 - Fotografia da esponja celulósica.....	43
Figura 21 - Representação esquemática do separador impregnado com Líquido iônico.....	44
Figura 22 - Montagem do supercapacitor.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 23 - Fotografia dos constituintes da célula de medida com dois eletrodos, e sua representação esquemática em seção transversal.....	45
Figura 24 - Fotografia do papel condutor utilizado para realizar as medidas de resistência elétrica.....	47
Figura 25 - Fotografia do dispositivo supercapacitor montado para análise de voltametria cíclica.....	52
Figura 26 - Fotografia da Sourcemeter utilizada nas medidas	53
Figura 27 - representativo do algoritmo do sistema de caracterização de supercapacitores utilizado no ensaio de carga e descarga.	54
Figura 28 - Fotografia do potenciostato IVUIM Compactstat.e utilizado nas análises de impedância e voltametria cíclica.....	56

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo capacitivos em diferentes magnificações	60
Figura 31 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da esponja celulósica utilizada como capacitor em diferentes magnificações.....	61
Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito em diferentes magnificações.....	62
Figura 32 - Imagens do ângulo de contato com água deionizada	65
Figura 33 - Imagens de ângulo de contato com o Líquido iônico [BMIN][NTf ₂]	66
Figura 34 - Difratoograma de raios-X das matérias primas.....	67
Figura 35 – Espectros de espectroscopia de infravermelho.....	68
Figura 36 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	69
Figura 37 - Modelo representativo da interação entre celulose e nanotubos de carbono	70
Figura 38 - Voltametria cíclica comparativa entra o dia 0 e o dia 28 à 25mV/s	73
Figura 39 - Carga e descarga galvanostática do dispositivo no dia 0 e após 28 dias.....	74
Figura 40 - Voltametria cíclica do supercapacitor em diferentes taxas de varreduras	75
Figura 41 - Gráfico de capacitância específica calculada por voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura	76
Figura 42 - Circuito elétrico equivalente do supercapacitor.....	77
Figura 43 - Gráfico Nyquist do supercapacitor	79
Figura 44 - Ensaio de carga/descarga galvanostática do supercapacitor à diferentes densidades de corrente	80

Figura 45 - Ensaio de estabilidade cíclica do dispositivo 83

Lista de tabelas

Tabela 1 - Representação percentual das fontes constituintes das matrizes energéticas brasileira e mundial.....	2
Tabela 2 - Resultados das medidas de resistência nas amostras contendo 1,5,10 e 20% de nanotubos de carbono.....	58
Tabela 3 - Medidas do ângulo de contato do eletrodo capacitivo com água deionizada e o líquido iônico.....	64
Tabela 4 - Ensaio de envelhecimento do supercapacitor.....	72
Tabela 5 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente proposto.....	78
Tabela 6 - Valores de capacitância específica calculados por diferentes técnicas eletroquímicas.....	81
Tabela 7 - Resultados de retenção de capacitância em trabalhos similares encontrados na literatura.....	84

Sumário

1 - Introdução	1
2 - Objetivo	7
2.1 - Objetivos específicos	7
3 – Revisão Bibliográfica	9
3.1 – Armazenamento de energia	9
3.1.1 - Baterias	10
3.1.2 – Supercapacitores	12
3.1.3 – Pseudocapacitores	13
3.2 - Dispositivos supercapacitores.....	15
3.3 – Separadores.....	17
3.4 - Supercapacitores a base de celulose	19
3.5 – Nanotubos de carbono	23
3.6 – Líquido Iônico.....	26
3.7 -Técnicas de caracterização eletroquímicas	29
3.7.1 - Voltametria cíclica.....	29
3.7.2 - Carga descarga	30
3.7.3 – Estabilidade	32
3.7.4 – Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	32
4 – Metodologia.....	36
4.1 – Materiais	36
4.2 – Experimental	37
4.2.1 - Obtenção e conformação do eletrodo.....	37
4.2.2 - Obtenção e conformação da esponja celulósica	41
4.2.3 - Montagem da célula eletroquímica	44
4.3 – Caracterizações	46

4.3.1 – Medidas de resistência elétrica.....	46
4.3.2 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier....	47
4.3.3 – Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	47
4.3.4 - Difração de Raios X.....	48
4.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura.....	48
4.3.6 - Microscopia eletrônica de Transmissão.....	49
4.3.7 - Análise de área superficial.....	49
4.3.8 – Ensaio de ângulo de contato	50
4.4 – Avaliação eletroquímica do dispositivo	51
4.4.1 – Ensaio de envelhecimento.....	52
4.4.2 - Voltametria cíclica.....	55
4.4.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica	56
4.4.4 - Ensaio de carga/descarga galvanostática	57
4.4.5 - Ensaio estabilidade.....	57
5 – Resultados	58
5.1 – Medidas de resistência elétrica.....	58
5.2 – Técnicas de microscopia.....	59
5.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura.....	59
5.2.2 – Microscopia eletrônica de transmissão	62
5.3 – Ângulo de contato	63
5.4 - Difração de Raios X.....	66
5.5 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	67
5.6 – Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	68
5.7 – Área superficial BET	70
5.8 - Caracterização eletroquímica	71
5.8.1 -Ensaio de envelhecimento.....	71
5.8.2 - Voltametria cíclica.....	74

5.8.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica	77
5.8.4 - Carga/Descarga galvanostática.....	80
5.8.5 - Estabilidade	82
6 - Conclusão	86
7 - Trabalhos futuros	89
Referências Bibliográficas	90
Lista de publicações realizadas no período do doutorado	97
Apêndice	101
Atividades desenvolvidas no período de sanduíche no exterior	102
Anexos	110
Anexo 1 – Cara de avaliação do Período de doutorado sanduiche no exterior	111

1 - Introdução

Desde o princípio da existência humana, a evolução como espécie e sociedade só foi possível através do controle dos materiais e das fontes de energia. Este domínio possibilitou grande avanços, que foram marcos no desenvolvimento da sociedade. Na pré-história, antes de descobrir e controlar o fogo, os homens eram dependentes do sol como única forma de energia. Porém, ao dominá-lo, o homem foi capaz de criar uma fonte de aquecimento, um meio para cozinhar seus alimentos e uma fonte de iluminação, possibilitando uma evolução biológica e social (ROEBROEKS; VILLA, 2011).

A partir do uso do fogo em atividades diárias, foram sendo empiricamente desenvolvidos novos materiais, como cerâmicas, cobre, bronze e ferro, que deram origem a idade dos metais. Deste ponto em diante, iniciou-se a criação de inúmeros objetos e ferramentas funcionais que possibilitaram a realização de diversas tarefas, que impulsionaram um salto evolutivo (NAVARRO, 2006).

Adentrando na idade moderna, o Físico, Matemático e Engenheiro Heron de Alexandria, converteu experimentalmente calor em trabalho no dispositivo denominado Eolípila (usualmente conhecido como máquina de Heron). Este foi o primeiro relato da utilização de energia térmica para realização de trabalho e norteou a criação de inúmeros dispositivos a vapor, bem como auxiliou na percepção das leis da termodinâmica (PAPADOPOULOS, 2007).

Com isso, o desenvolvimento passou a acontecer de forma acelerada, tendo o seu grande marco em 1760 com a revolução industrial. Neste período, consolidaram-se os processos de manufatura, modificando o aspecto socioeconômico da civilização. Como resultado, as tecnologias tiveram um avanço exponencial, impulsionadas pelo constante aumento populacional e pela contínua necessidade de bens que facilitem o desenvolvimento e conforto humano. Porém, isto acabou acarretando uma crescente demanda por energia,

a qual ainda presenciamos nos dias atuais, evidenciando a dependência histórica do homem e da sociedade para com a energia (XU, S. *et al.*, 2013).

É curioso observar que mesmo após centenas de anos de evolução a matriz energética mundial ainda é amplamente baseada na mesma energia de que nossos ancestrais pré-históricos utilizavam, atribuída principalmente a queima de combustíveis fósseis.

Na Tabela 1 são apresentadas as matrizes energéticas mundial e brasileira no ano de 2016. Através destes dados, é possível constatar que os combustíveis fósseis ainda dominam a matriz energética mundial, representando cerca de 81 % do total.

Tabela 1 - Representação percentual das fontes constituintes das matrizes energéticas brasileira e mundial
Fonte: Empresa de Pesquisa Energética do Governo Federal¹

Fontes	Matriz mundial	Matriz Brasileira
Petróleo e derivados	31,9%	36,4%
Carvão mineral	27,1%	5,7%
Gás natural	22,1%	13%
Biomassa	9,8%	25%
Nuclear	4,9%	1,4%
Hidráulica	2,5%	12%
Outras	1,6%	6,5%

¹ Matriz energética mundial (<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>) - Matriz energética Brasileira(<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>)

Apesar dos inúmeros problemas socioeconômicos e ambientais do Brasil, sua matriz energética está dentre as mais diversificadas do planeta, apresentando aproximadamente 17 % de energia gerada a partir de derivados de cana, 5,9 % de lixo e outras fontes renováveis, 8 % de lenha e carvão vegetal, além de possuir 12 % da geração por meio de energia hidroeétrica.

Dessa forma, a matriz energética brasileira apresenta cerca de 55 % de sua matriz composta pelas fontes não renováveis e fósseis, em relação aos 81,1% mundial. Estes dados corroboram e reforçam o alerta sobre o efeito estufa, pois a queima de combustíveis fósseis gera CO₂, um dos principais agentes causador do efeito estufa, que está diretamente associado às mudanças climáticas que o planeta vem enfrentando nas últimas décadas (SAWYER, 1972; STIPS *et al.*, 2016).

O aquecimento global é uma temática cada dia mais debatida por nossa sociedade, mas ações práticas para resolvê-lo ou amenizá-lo ainda se mostram ineficientes para causar qualquer impacto significativo. Dentre as alternativas discutidas com potencial paliativo para este problema ambiental, está o aumento da utilização de energias renováveis e a progressiva redução do consumo de combustíveis fósseis para fins energéticos (STIPS *et al.*, 2016; WITZE, 2018). Este pensamento é correto, porém existem limitações técnicas, físicas e principalmente econômicas que criam barreiras para a consolidação dos sistemas renováveis.

Neste sentido, o desenvolvimento científico e tecnológico em sistemas solares tornou-se impreterível para o futuro da humanidade. No entanto, a implantação e consolidação destes sistemas de geração em alta escala está atrelado a evolução e a descoberta de novos materiais que permitam, além de uma geração mais eficiente, o armazenamento de grandes quantidades de energia de maneira segura, com menor impacto ambiental e, principalmente, economicamente viável (FUMAGALLI, 2016; SOLANGI *et al.*, 2011; WANG, G.; ZHANG; ZHANG, 2012)

Outro grande fator limitante, relacionado a energia solar e eólica, é a intermitência, pois ambas são dependentes de geolocalização, e de condições climáticas favoráveis. Ao analisar o gráfico de consumo energético em função da geração de energia solar nas 24 horas de um dia genérico em um centro urbano, exibido na Figura 1, percebemos a alta intermitência atrelada ao sistema de geração fotovoltaico, pois seu pico de máxima geração, além de ser concentrado, não coincide com o período de maior consumo energético.

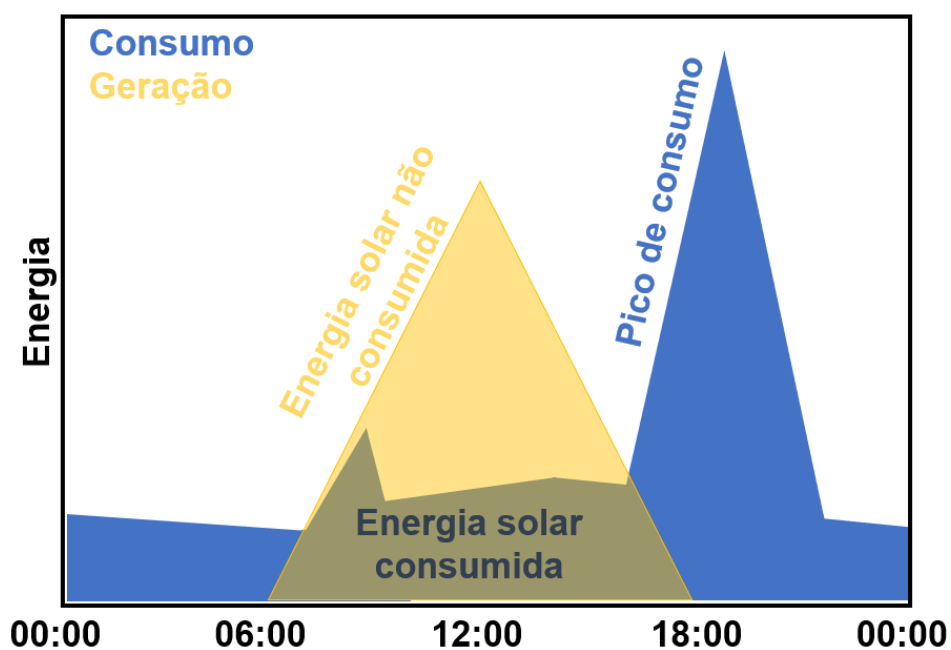


Figura 1 - Perfil de geração de energia solar e de consumo energético durante um dia
Fonte: Adaptado da internet²

Sendo assim, faz-se necessário armazenar todo excedente produzido, possibilitando suprir os momentos de ausência de geração, dando uma maior autonomia para estes sistemas (ANEKE; WANG, 2016; LISERRE; SAUTER; HUNG, 2010).

Seguindo o rumo atual do andamento do estado da arte dos sistemas elétricos é possível antever que os sistemas ideais serão concebidos por meio da aplicação em conjunto de equipamentos de geração de energia de alta

² <https://www.i9solar.com/solucoes/energia-solar-fotovoltaica-residencial/>

eficiência (painéis solares e/ou turbinas eólicas) com baterias ou supercapacitores, pois estes dispositivos serão capazes de armazenar o excedente não consumido e suprir o abastecimento quando da impossibilidade de geração, causada pela ausência do sol ou dos ventos (FUMAGALLI, 2016; SILVA *et al.*, 2019; THESING *et al.*, 2019; ZUO *et al.*, 2017).

Este sistema será conectado à rede elétrica apenas para realizar um balanço energético, com eventuais trocas de energia. Isso facilitará a logística de distribuição, reduzindo a extensão das linhas de transmissão e das centrais geradoras, ocasionando uma grande economia de materiais condutores e manutenções de linhas, assim como evitará processos de flutuação, sobrecarga e falha de distribuição (Lisserre, Sauter, and Hung 2010).

Estas melhorias podem ainda serem potencializadas quando utilizados os dispositivos supercapacitores, pois estes trazem inúmeros benefícios frente as baterias quando aplicados em sistemas elétricos, sendo eles: melhorar a estabilidade de redes elétricas, aumentar a eficiência, facilitar a logística e distribuição, tendo ainda a capacidade de reduzir o impacto ambiental causado pelos sistemas de geração e armazenamento tradicionais, uma vez que podem ser obtidos a partir de materiais renováveis e podem ser carregados eletricamente com energias de fontes renováveis (ANEKE; WANG, 2016).

O estado da arte no desenvolvimento de dispositivos supercapacitores utilizam materiais a base de carbono com alta área superficial, como óxido de grafeno, nanotubos de carbono e carbono amorfo. Estes materiais são utilizados pois podem ser obtidos de fontes renováveis, causam baixo impacto ambiental, apresentam um baixo custo e consideráveis valores de capacitância. Logo, as últimas pesquisas têm como objetivo melhorar as propriedades eletroquímicas destes materiais por meio de funcionalização, associação com outros materiais, aumento da área superficial, controle de defeitos estruturais e redução da resistividade (BO *et al.*, 2012; CAI *et al.*, 2015; GUAN *et al.*, 2019; HSU; ZHONG, 2019; JYOTHIBASU; KUO; LEE, 2019; SU *et al.*, 2019; THESING *et al.*, 2019).

Devido à urgente necessidade de substituir as fontes energéticas baseadas em queima de combustíveis fósseis e a natureza intermitente das fontes renováveis de energia, torna-se evidente o apelo para o desenvolvimento de dispositivos para armazenamento energético, como por exemplo, os supercapacitores (ANEKE; WANG, 2016; SOLANGI *et al.*, 2011).

2 - Objetivo

O presente trabalho visa desenvolver um material compósito a base de celulose, nanotubos de carbono e utilizá-lo em um dispositivo de armazenamento de energia do tipo supercapacitor, utilizando como eletrólito o líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio bis (trifluormetanossulfonil)imida [Bmin][NTf₂].

2.1 - Objetivos específicos

- Realizar a hidrólise ácida entre a celulose de Eucalipto e os nanotubos de carbono carboxilados, de modo a garantir uma boa dispersão e aderência entre os compostos;

- Por meio da técnica de drop-casting, revestir os coletores de corrente com o nanocompósito obtido pela hidrólise ácida, originando os eletrodos capacitivos;

- Caracterizar química e estruturalmente o nanocompósito obtido a partir da hidrólise;

- Através de uma análise de resistência elétrica, determinar o teor ideal de nanotubos adicionados ao nanocompósito;

- Extrair polpa celulósica do talo da banana para obtenção do separador

- Obter uma esponja celulósica a partir da polpa por meio de hidrólise ácida, seguida de um processo de liofilização;

- Utilizando uma prensa hidráulica, conformar os separadores em discos de 2cm² e posteriormente impregná-los com o líquido iônico bis (trifluormetanossulfonil)imida [Bmin][NTf₂], originando o separador impregnado com eletrólito;

- Analisar os eletrodos e o separador por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão;
- Montar um dispositivo de armazenamento com os eletrodos supercapacitivos e o separador originando uma célula de dois eletrodos;
- Investigar o tempo adequado de envelhecimento do dispositivo supercapacitor;
- Determinar a performance eletroquímica do dispositivo, avaliando a eficácia da substituição dos eletrólitos aquosos tradicionais pelo líquido iônico, por meio de ensaios de voltametria cíclica, carga/descarga galvanostática, espectroscopia de impedância eletroquímica e estabilidade por meio da retenção de capacitância.

3 – Revisão Bibliográfica

3.1 – Armazenamento de energia

Dentre os dispositivos de armazenamento de energia mais utilizados, estão as baterias e os capacitores, que apresentam propriedades, formas de armazenamento e aplicações distintas. De um ponto de vista prático, as baterias são dispositivos estáveis, de carga/descarga lenta, que entregam baixa potência, porém apresentam alta capacidade de armazenamento, ou seja, alta densidade de energia.

No entanto, os capacitores podem apresentar processos de carga e descarga quase que instantânea, garantindo assim, uma grande densidade de potência. Porém, no atual estado da arte dos capacitores disponíveis no mercado, a quantidade de carga armazenada ainda é baixa, pois apresentam baixa densidade de energia quando comparado com as baterias, como é possível visualizar na Figura 2 (KULOVA, 2013).

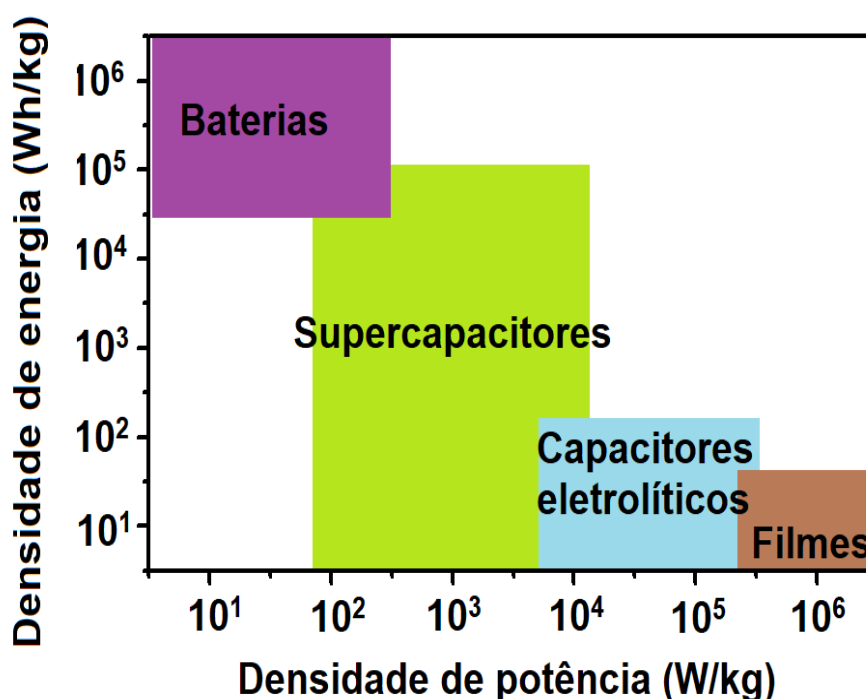


Figura 2 - Diagrama de Ragone dos principais dispositivos de armazenamento de energia
Fonte: Adaptado pelo autor a partir de (CHRISTEN; CARLEN, 2000)

Cada dispositivo apresenta sua particularidade, mas são classificados e selecionados a partir de suas densidades de potência e energia. Ao observarmos o diagrama de Ragone, exibido na Figura 2, podemos visualizar a importância dos supercapacitores, pois são eles que conciliam altas densidades de potência com energia, o que não ocorre nas baterias e nos capacitores convencionais, ou capacitores eletrolíticos. Sendo assim, os supercapacitores são tratados como os dispositivos mais promissores, pois estão mais próximos de apresentar grande capacidade de armazenamento, alta potência e um excelente ciclabilidade.

3.1.1 - Baterias

Dentre todos sistemas de armazenamento de energia, é possível afirmar que as baterias, são os mais antigos e mais utilizados. Elas estão presentes em nossas vidas em inúmeros dispositivos eletroeletrônicos, como notebooks, celulares, relógios, controle remotos, dentre outros. Este fato, deve-se a principal característica de uma bateria, que é apresentar uma alta densidade de energia, dando autonomia para estes dispositivos.

Apesar deste ponto positivo, as baterias possuem como característica intrínseca uma baixa densidade de potência, pois armazena sua energia através de processos eletroquímicos. Desta forma podemos considerar que a energia é armazenada de maneira química, sendo necessário convertê-la novamente em energia elétrica para utilizá-la. Logo, para exibir alta densidade de potência as reações envolvidas nestas transformações necessitam ser realizadas instantaneamente, o que não acontece na prática.

De maneira genérica, uma bateria é formada por um catodo e um anodo, isolados eletricamente por uma membrana separadora impregnada com um eletrólito, como ilustrado na Figura 3, que exibe o mecanismo da pilha de Daniel, um dos primeiros relatos da obtenção de dispositivo de armazenamento de energia.

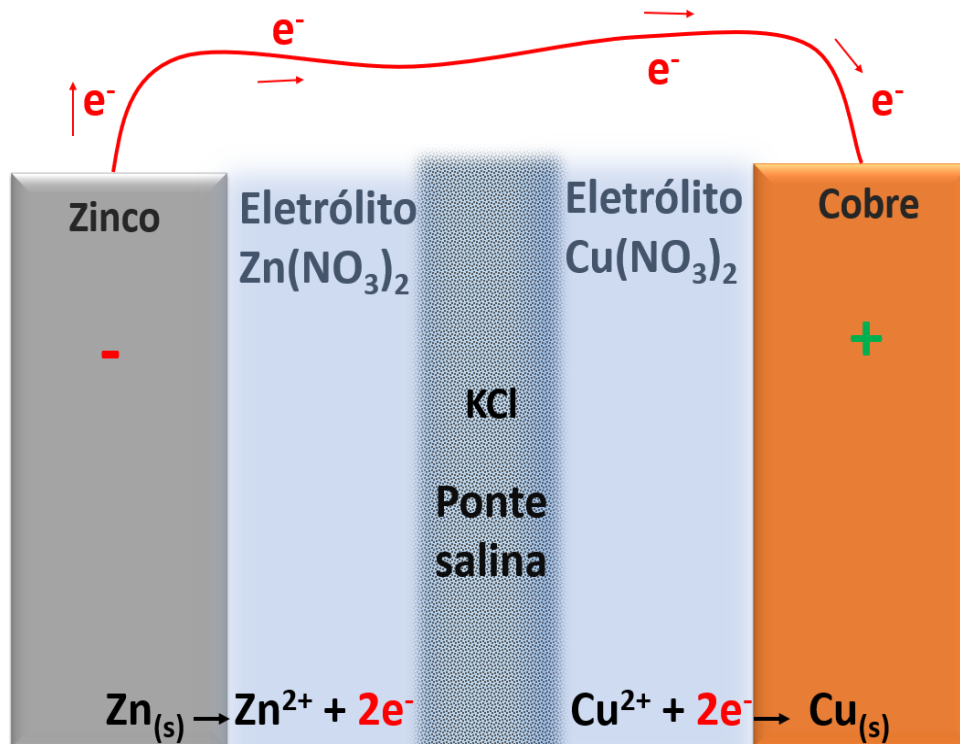


Figura 3 - Representação esquemática da composição e funcionamento de uma bateria de Zinco//Cobre, Pilha de Daniel.
 Fonte: Autor

Através da Figura 3, é possível compreender seu funcionamento, que é baseado na diferença de potencial existente entre o material anódico e catódico, que, quando em contato, tendem a extinguir esta diferença para atingir um equilíbrio entre estes potenciais. Este equilíbrio é alcançado por meio de uma reação redox, gerando um fluxo de elétrons do anodo, que sofre oxidação, para que o catodo que sofre então, um processo de redução.

Sendo assim, por necessitar de um processo de conversão química ou eletroquímica, o mecanismo de carga/descarga de uma bateria apresenta algumas desvantagens, como a perda de energia. Isto acontece, pois, parte da energia química é transformada em energia térmica, que se dissipa na forma de calor durante a reação redox.

Outra desvantagem é baixo ciclo de vida, devido ao envelhecimento dos materiais, que vão ciclicamente sofrendo inúmeras transformação, gerando compostos indesejados que são incapazes de realizarem os processos redox. Por fim, é importante destacar a principal limitação das baterias, relativa ao alto

custo e a utilização de materiais não renováveis em sua produção (REZVANIZANIANI *et al.*, 2014).

3.1.2 – Supercapacitores

Os supercapacitores apresentam dois mecanismos distintos para armazenar energia, o primeiro baseado no efeito da dupla camada elétrica, e o segundo na pseudocapacitância. Os capacitores de dupla camada, esquematizado na Figura 4, armazenam energia através da carga eletrostática, localizada na interface eletrodo//eletrólito, mais especificamente, na superfície das partículas do material, desta forma, não envolvem reações químicas, proporcionando a este tipo de capacitor uma longa vida útil quando comparado a baterias (ZUO *et al.*, 2017).

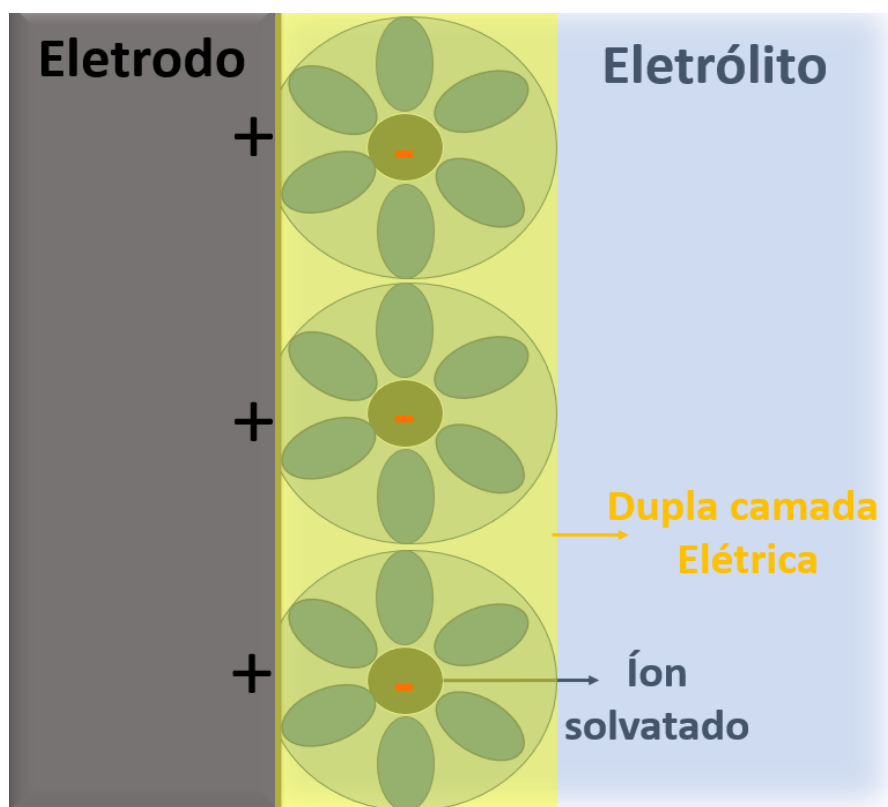


Figura 4 - Esquema de concepção de dupla camada elétrica em capacitor de eletrólito aquoso

Fonte: Reproduzido com autorização de (LONG *et al.*, 2011)³

³ Cambridge University Press

Como exibe a Figura 4 o armazenamento de carga neste tipo de dispositivo ocorre através de um processo denominado de formação de dupla camada elétrica, onde ao ocorrer uma polarização positiva em um dos eletrodos, imediatamente os Ânions presentes nos eletrólitos são atraídos para essa superfície. O processo inverso acontece então no outro eletrodo, que se polariza negativamente, atraindo os cátions do eletrólito.

Os dispositivos supercapacitores vem com o passar dos anos atraindo grande atenção da comunidade científica, pois apresentam inúmeras vantagens frente as baterias, como por exemplo não apresentar reações de oxirredução, são altamente estáveis e por serem constituídos a base de carbono, podem ser considerados como um dispositivo renovável e de baixo custo.

Sendo assim, os materiais mais próximos para a evolução destes dispositivos são os nanotubos de carbono (NTC), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), pois exibem uma alta área superficial, baixa densidade, baixo custo e alta capacitância específica, o que permite um alto armazenamento energético, pois se utilizam do efeito da dupla camada elétrica para armazenar energia (PUNCKT *et al.*, 2010).

3.1.3 – Pseudocapacitores

Os pseudocapacitores, cuja representação está exibida na Figura 5, apresentam montagem similar aos capacitores de dupla camada elétrica. No entanto, o armazenamento de energia ocorre através de rápidas e reversíveis reações, denominadas reações farádicas, que acontecem superficialmente nos eletrodos (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

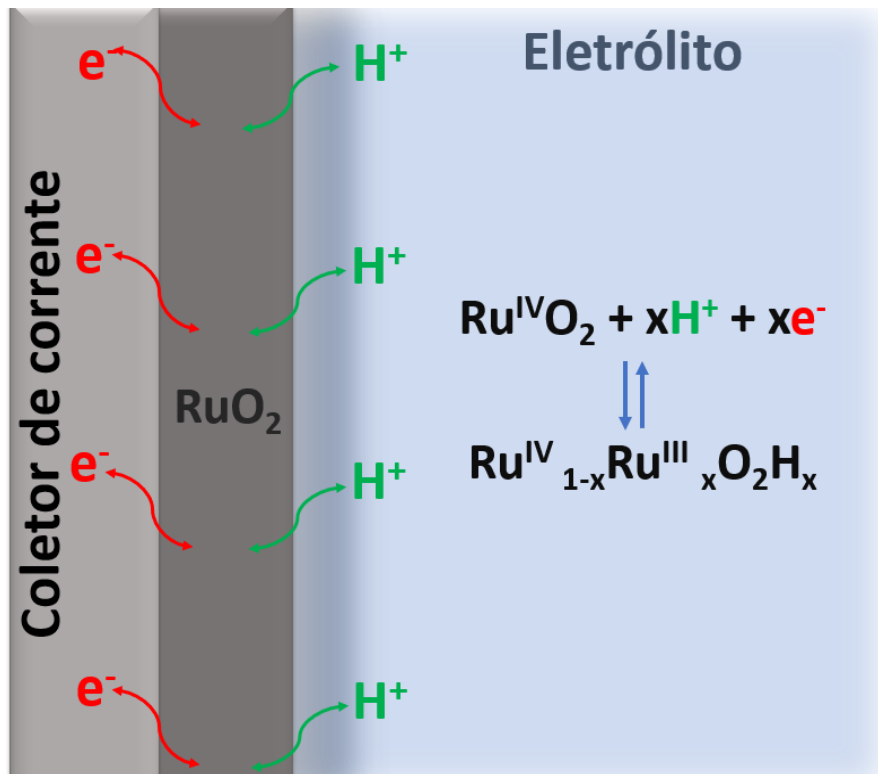


Figura 5 - Representação do mecanismo pseudocapacitivo de armazenamento de energia em um eletrodo de RuO₂
 Fonte: Adaptado com autorização de (LONG *et al.*, 2011)⁴

A imagem exibe o processo de armazenamento de energia em um eletrodo a base de Óxido de Rutênio um material que exibe uma expressiva capacitância, que pode ultrapassar os 1000F/g. Apesar desta excelente propriedade seu uso é muito restrito, devido à baixa disponibilidade deste elemento, sua toxicidade e oneroso processamento de obtenção.

Durante as reações farádicas de pseudocapacitância, elétrons são removidos do material de um dos eletrodos, o que gera uma polarização positiva, que é instantaneamente neutralizada pelos ânions presentes no eletrólito. Simultaneamente, o eletrodo oposto, ao receber estes elétrons, polariza-se negativamente, atraindo os cátions presentes no eletrólito para neutralizar este eletrodo.

Como este mecanismo de armazenamento não é apenas um fenômeno físico e superficial e envolve as características intrínsecas do material, a

⁴ Cambridge University Press

capacitância obtida nos pseudocapacitores é consideravelmente maior do que nos capacitores de dupla camada elétrica (CAI *et al*, 2015).

Por esta razão, os materiais pseudocapacitivos são promissores para o desenvolvimento de um dispositivo de armazenamento de energia de alto desempenho. Porém, são menos viáveis economicamente e não exibem uma alta estabilidade, apresentando na grande maioria dos casos, uma vida útil similar à de uma bateria, pois dependendo do material utilizado, os eletrodos podem sofrer o processo de envelhecimento causado pelas reações redox dos óxidos metálicos responsáveis por este processo.

3.2 - Dispositivos supercapacitores

Para a montagem de um dispositivo supercapacitor, representado na Figura 6, são necessários, além de dois eletrodos, um separador, que apresenta a função de isolar eletricamente os eletrodos, e um eletrólito, que proporciona a condutividade iônica e permite o balanço das cargas no interior do dispositivo (ANEKE; WANG, 2016).

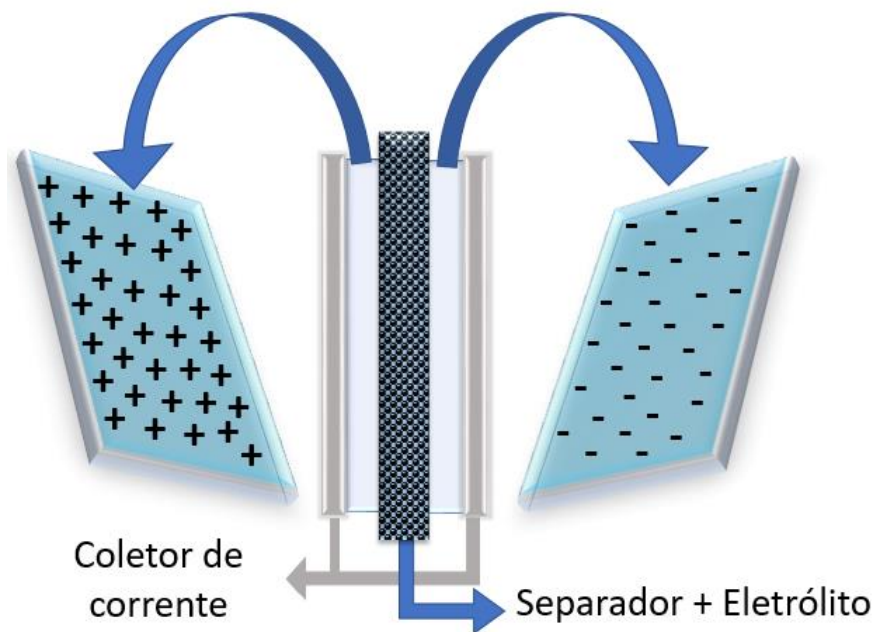


Figura 6 - Representação esquemática dos componentes de um capacitor genérico
Fonte: Autor

Dentre os componentes de um capacitor, a escolha do eletrólito merece grande atenção devido a função que desempenha e o alto número de opções de materiais que podem ser utilizados para este fim, tais como: Hidróxido de Potássio (KOH), Hidróxido de Sódio (NaOH), Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), Ácido Fosfórico (H₃PO₄), Cloreto de Sódio (NaCl), Cloreto de Potássio (KCl), dentre outros (CHEN *et al.*, 2014). Ácidos, bases e sais são utilizados em soluções aquosas ou na forma de géis poliméricos, normalmente formados por álcool polivinílico (YANG *et al.*, 2014).

Já o elemento capacitivo, ou eletrodo, é constituído na grande maioria dos casos de materiais a base de carbono, como nanotubos de carbono, carbono amorfo, carvão ativado e grafeno por exemplo. Nestes eletrodos, algumas propriedades são fundamentais e modulam a performance do dispositivo.

Su *et al* 2019, destacou através da teoria do aprendizado computacional (*machine learning*), a importância relativa de 7 propriedades de eletrodos capacitivos a base de carbono. Em seu estudo foram coletados inúmeros resultados publicados na literatura até 2019. Por meio da análise computacional realizada neste banco de dados, o estudo apontou quais variáveis mais contribuem para melhorar a performance dos supercapacitores.

Como parâmetro, a melhor performance foi considerada aquela que proporcione um balanço entre vida útil, alta densidade de energia e alta densidade de potência. Foi apontado que área superficial, volume de poros, tamanho de poros, janela de potencial, defeitos estruturais (relação de bandas I_D/I_G no caso de materiais a base de carbono), porcentagem de nitrogênio dopante e teor de oxigênio são as variáveis mais significativas no estudo de materiais aplicados como eletrodos capacitivos. A quantificação da atuação destas propriedades no desempenho de um supercapacitores podem ser visualizados na Figura 7 (SU *et al.*, 2019).

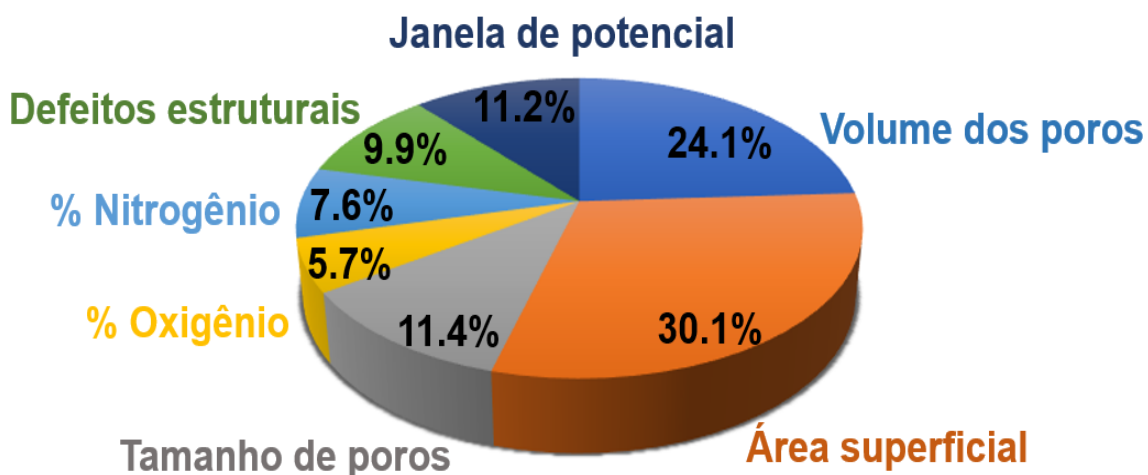


Figura 7 - Porcentagem de contribuição das principais variáveis na performance de materiais capacitivos a base de carbono
 Fonte: Adaptado de com autorização de (Su et al., 2019)⁵

Analisando a Figura 7, observamos que a área superficial apresenta uma grande contribuição na performance de supercapacitores, seguido pelo volume e tamanho de poros. A janela de potencial utilizada também influencia significativamente a performance dos supercapacitores.

De uma maneira geral a melhora simultânea de todas estas propriedades é algo inalcançável, logo para assegurar uma melhor performance deve-se focar especialmente nas propriedades que apresentam uma melhor contribuição. Sendo assim deve-se buscar materiais com alta área superficial, porosidade controlada e utilizar eletrólitos que nos permitam a ampliação da janela de potencial utilizada.

3.3 – Separadores

Um dos componentes essenciais dos dispositivos de armazenamento de energia, os separadores, são uma barreira física entre os dois eletrodos. Sua função, além de separar fisicamente e eletricamente os eletrodos, é permitir um fluxo iônico. Logo, esses materiais devem, além de serem inertes eletronicamente, possuir uma compatibilidade com os íons do eletrólito e, dentre

⁵ Published by The Royal Society of Chemistry.

outras características, devem apresentar uma adequada distribuição e tamanho de poros. Se os poros forem pequenos, podem causar uma alta resistência equivalente em série, que está associada com a perda repentina de energia no início do processo de descarga, caracterizando uma brusca redução de tensão nos processos de descarga. Caso a porosidade seja grande, o separador pode apresentar uma baixa retenção do eletrólito, que facilita processos de vazamento ou evaporação (SZUBZDA *et al.*, 2014).

Sendo assim é fundamental analisar a composição química e a morfologia do material utilizado como capacitor de modo a conduzir uma melhor compatibilização com o eletrólito (LIIVAND *et al.*, 2015).

Industrialmente, os separadores mais utilizados tanto em capacitores como em baterias são as membranas poliméricas com porosidades controladas, geralmente de polipropileno ou uma combinação de polipropileno com poliestireno. Estes são os materiais mais utilizados, pois são de fácil obtenção e conformação, além de exibirem propriedades adequadas para sua função, uma vez que são inertes e apresentam boas propriedades mecânicas, com módulo de elasticidade adequado a suportar as possíveis expansões dos materiais. Estas expansões são mais recorrentes em baterias, como por exemplo em baterias com grafite, que pode expandir até 10% de seu volume, ou óxido de cobalto e lítio, que pode apresentar uma expansão de 2% (GOR *et al.*, 2014).

Apesar de eficientes, os separadores poliméricos ainda apresentam um custo elevado, e são oriundos de petróleo, ou seja, não renováveis. Isto incentiva pesquisas no desenvolvimento de separadores alternativos, a partir de materiais renováveis, como o trabalho de Yang *et al.*, 2015.

Em sua revisão, ele fez um apanhado da utilização de nanocelulose como separador eletroquímico, e constatou que estes materiais apresentam todos pré-requisitos para tal função. Evitam a condutividade elétrica entre dois eletrodos, permitem uma alta mobilidade iônica, possuem uma estrutura tridimensional que possibilita o armazenamento de eletrólito e não sofre com processos de expansão. Com isso, seu trabalho provou que os separadores mais tradicionais

a base de polímeros como polietileno e polipropileno, podem ser substituídos por um separador de baixo custo, renovável, ambientalmente correto e de maneira eficiente, de modo a não prejudicar a performance eletroquímica do dispositivo.(YANG, X. *et al.*, 2015)

Recentemente, Hsu et al, 2019, também fez uma abordagem semelhante, analisando inúmeros trabalhos onde foram aplicados materiais celulósicos em separadores eletroquímicos. Ele destacou as vantagens da celulose frente aos convencionais separadores poliméricos convencionais, pois ela apresenta baixo custo, baixa densidade, é biodegradável, renovável e atende os requisitos de resistência mecânica. Ele ainda destaca a grande versatilidade deste material, que pode ser processado gerando nanocelulose fibrilar, nanocristais de celulose, celulose microcristalina e ainda alguns derivados como acetado de celulose o carboximetil celulose, todos aplicáveis a separadores, modulando assim suas propriedades para determinadas aplicações (HSU; ZHONG, 2019).

3.4 - Supercapacitores a base de celulose

Foi exposto até aqui a importância, a montagem, o funcionamento e vantagens e desvantagens dos dispositivos de armazenamento de energia do tipo supercapacitor de dupla camada elétrica. Neste tópico, serão abordados os materiais capacitivos utilizados como eletrodos nos dispositivos supercapacitores, dando destaque à celulose e sua aplicação nestes dispositivos.

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes do nosso planeta, pois é encontrada na parede de todos tecidos vegetais existente. Além da alta disponibilidade, a celulose apresenta outra característica que a torna objeto de estudo em inúmeras aplicações, o fato de ser renovável (CARREÑO *et al.*, 2017). Como já abordado anteriormente, a preocupação com o futuro é algo que passa diretamente pela questão energética e pela liberação de CO₂ na atmosfera, e a celulose pode ser uma grande aliada no combate a estes dois problemas iminentes.

Por ser um material de origem vegetal, em sua formação, ocorre o consumo de CO₂ e energia luminosa. Portanto, quando comparada a outros materiais não renováveis e que geram CO₂, em vez de absorvê-los, a celulose mostra-se como um material promissor, desde que atenda aos requisitos de desempenho. Para isso é fundamental a sua associação com outros materiais, podendo a celulose apresentar funções distintas. A seguir, serão apresentadas diferentes aplicações de celulose em dispositivos capacitores propostos na literatura.

Kang et al, 2012, obteve um supercapacitor flexível através da síntese de nanocelulose bacteriana. No processo, a nanocelulose foi moldada no formato de um filme, o qual foi utilizado em um sistema de filtração de uma tinta de nanotubos de carbono. Como resultado, foi obtido um filme homogêneo de nanotubos sobre a membrana de nanocelulose. Este filme foi utilizado como eletrodo capacitivo na montagem de um dispositivo supercapacitor, onde um eletrólito polimérico baseado em líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio bis (trifluormetanossulfonil)imida [Bmin][NTf₂]. O dispositivo exibiu uma capacitância específica de 50F/g, porém o processo utilizado não demonstra viabilidade econômica, visto que o eletrodo é constituído majoritariamente de nanotubos de carbono (>50%) e o processo de produção de nanocelulose bacteriana, apesar de gerar um material versátil e com propriedades únicas, é oneroso e ainda de baixo rendimento, limitando sua aplicação a escala laboratorial (KANG *et al.*, 2012)

Gui et al, 2013, mostrou a viabilidade da utilização de fibras naturais de celulose como substratos para supercapacitores, dado seu baixo custo, alta disponibilidade e sua estrutura porosa que apresenta alta absorção de eletrólitos aquosos. Em seu trabalho ainda é relatado que por apresentarem uma rede tridimensional, formada pelo emaranhamento das fibras celulósicas, os eletrodos a base de celulose apresentam intrinsecamente, um reservatório de eletrólito, garantido uma ótima molhabilidade dos elementos ativos e alta disponibilidade de cátions e ânions por toda superfície ativa do material. Em seu trabalho foi

testado a deposição de elementos eletroativos como MnO_2 na celulose bem como em fibras têxteis (GUI *et al.*, 2013).

Como resultado, foi exibido que a utilização de fibras naturais de celulose promoveu um aumento na difusão iônico quando comparado as fibras têxteis, ocasionando uma melhor performance justamente por melhorar a distribuição e armazenamento do eletrólito (GUI *et al.*, 2013)

Deng *et al.*, 2013, por sua vez, utilizou celulose e nanotubos de carbono para obter um nanocompósito na forma de fibra, por meio da técnica de eletrospinning. Para obter o nanocompósito foi preparada uma solução de acetato de celulose, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, acetona e N,N dimetilacetamida. Esta solução foi eletrofiada a 16kV, dando origem a nanofibras inicialmente eletricamente isolantes. Logo, estas nanofibras passaram por um processo de desacetilação e carbonização, dando origem as nanofibras condutoras e capacitivas, utilizadas como eletrodo ativo no dispositivo supercapacitor. Seu dispositivo atingiu um expressivo valor de capacitância específica de 105 F/g, porém após apenas 1000 ciclos o mesmo já apresentou uma perda de 10% da retenção da capacitância inicial, indicando uma baixa estabilidade das nanofibras (DENG *et al.*, 2013)

Basiricò e seus colaboradores, reportaram a obtenção de uma compósito a base de celulose com nanotubos de carbono de paredes múltiplas verticalmente alinhados. Para desenvolver este trabalho, foram utilizados substratos de silício nos quais foram realizados o crescimento dos nanotubos de carbono, verticalmente alinhados por meio da técnica de deposição química de vapor de baixa pressão. Após obtenção, o material foi infiltrado com uma mistura de líquido iônico e celulose (5%), formando um filme monolítico, semelhante a um papel, que foi posteriormente utilizado como eletrodo (BASIRICÒ; LANZARA, 2014).

Utilizando este eletrodo em uma dispositivo capacitivo, foi obtida uma capacitância específica de 55 F/g, porém apesar da boa densidade de energia armazenada, o dispositivo apresentou uma queda significativa de 13% na

retenção de capacitância com apenas 1500 ciclos de carga e descarga, inviabilizando um aplicação prática, dado ao alto custo da técnica de obtenção e a baixa estabilidade apresentada pelo material proposto (BASIRICÒ; LANZARA, 2014).

Baseado em um simples processo de mistura física e filtração de papel reciclado com nanotubos de carbono, Kim et al 2015 obteve um compósito simples de 2 fases com diferentes cargas de nanotubos de carbono, para avaliar seu efeito na condutividade elétrica do compósito. Ele demonstrou a dependência da resistividade elétrica em função do teor dos nanotubos adicionados (3, 7 e 10% em peso), frente a diferentes teores de nanotubos variando de 49.1 a 3365.6 ohm/cm².

Seu trabalho é importante pois mostra que, apesar de adições de 5% de nanotubos permitir uma baixa resistência elétrica, a homogeneidade dessa resistência por toda superfície do material só é alcançada com teores acima de. Quando ultrapassado este limite, ocorre então a formação de uma rede por toda superfície do material, permitindo uma distribuição de elétrons de maneira igualitária (KIM *et al.*, 2015).

Utilizando polipirrol, um notório polímero condutor, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e celulose obtida a partir de algodão, Liu e seus colaboradores obtiveram um eletrodo flexível e com características capacitivas. Para obtenção deste material, o processo foi dividido em duas etapas, a primeira baseada na impregnação do algodão com nanotubos de carbono, realizada por meio do processo de imersão e secagem (*Dip and dry*). Na sequência, este que passou pelo processo de impregnação foi utilizado com um eletrodo de trabalho em célula de três eletrodos, imerso em uma solução de pirrol em um processo de eletrodeposição, originando o eletrodo capacitivo, a base de polipirrol/nanotubos de carbono de paredes múltiplas/Celulose (LIU, C. *et al.*, 2016).

Como performance eletroquímica, este eletrodo exibiu uma expressiva capacitância específica de 535 F/g, porém com apenas 100 ciclos de ensaio de

estabilidade, se manifestou uma perda de retenção de 2,2 %, atribuída a degradação do polipirrol (LIU, C. *et al.*, 2016). Esta perda de retenção de 2,2% não pode ser utilizada para inviabilizar uma eventual aplicação real, porém, foi extraída com apenas 100 ciclos. Sendo assim, para realizar uma análise mais representativa o ensaio deve ser estendido a um mínimo de 2500 ciclos de carga e descarga.

Recentemente Wang, et al. 2019, reportou em um review uma análise de inúmeros trabalhos encontrados na literatura, onde diferentes formas morfológicas e estruturais de celulose foram empregadas como material base para ancorar materiais condutores e capacitivos com o intuito de obter eletrodos capacitivos flexíveis, renováveis e de baixo custo (WANG, Z. *et al.*, 2017).

Em sua análise, ele destacou a performance capacitiva dos materiais utilizados como elementos ativos, dentre eles, as nanoestruturas de carbono (grafenos e nanotubos), os polímeros condutores (Polipirrol, polianilina e politiofenol) e os óxidos metálicos (óxido de rutênio, óxido de índio, e óxido de manganês). Apesar de frisar os aspectos positivos da utilização destes materiais, o autor apontou como maior limitação a baixa estabilidade cíclica, vezes causada pela degradação natural dos componentes utilizados ou pela degradação do elemento ativo nos processos de carga/descarga, reforçando assim a necessidade de se obter uma melhora estabilidade deste tipo de compósito (WANG, Z. *et al.*, 2017).

3.5 – Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono de paredes simples ou múltiplas, mostram-se teoricamente como excelentes materiais para o armazenamento de energia, pois não sofrem oxirredução, apresentam alta condutividade elétrica e alta área superficial, que são fatores essenciais para o armazenamento de energia em dupla camada. Porém, em aplicações práticas, os CNT dificilmente atingem seu potencial teórico, pois apresentam uma alta tendência a aglomeração eletrostática, causando o aglomeramento e conseqüente redução da área

superficial e de uma condutividade elétrica homogênea. Outro ponto importante é que os nanotubos apresentam defeitos estruturais, que podem contribuir tanto positivamente como negativamente nas propriedades elétricas (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002).

Dada sua alta área superficial e alta energia livre de superfície, é fundamental resolver o problema da aglomeração antes de sugerir qualquer aplicação destes materiais, especialmente em materiais compósitos, uma vez que a homogeneidade entre as fases, é um fator crucial para combinação de propriedades entre materiais (KHARE; KHABAZ; KHARE, 2014).

Por consequência, existem inúmeras alternativas para contornar este problema, mas todas acabam por suprimir alguma das características que fazem dos nanotubos bons candidatos para o armazenamento de energia. A maneira mais usual de transpor este problema é através da utilização de surfactantes, pois estes são capazes de neutralizar a afinidade eletrostática existentes nos nanotubos, facilitando sua dispersão e conseqüentemente melhorando algumas de suas propriedades.

Porém, para aplicações elétricas, a presença de surfactantes na superfície dos nanotubos, podem reduzir drasticamente a interação destes com os íons presentes nos eletrólitos, pois criam uma barreira física entre a superfície do material com o eletrólito. Os surfactantes, também reduzem as interações elétricas na interface eletrodo//eletrólito, diminuindo significativamente a quantidade de elétrons armazenada na interface. Logo, os surfactantes acabam impedindo a formação de uma dupla camada densa, reduzindo, assim, a densidade de energia armazenada (WANG, Y.; IQBAL; MALHOTRA, 2005; YOON *et al.*, 2007).

Por consequência, para a utilização desta abordagem no processo de dispersão dos nanotubos de carbono, é necessário adicionar um processo adicional ao finalizar a dispersão. Este, consiste na remoção do surfactante utilizado após a total dispersão e interação das fases.

Como a interação entre os materiais com os surfactantes não ocorrem por reação químicas fortes, e são baseados na polaridade entre as fases, o processo de remoção mais frequentemente utilizado é na grande maioria dos casos, realizado por meio de sucessivas lavagens com água destilada. Em casos específicos ainda podem ser utilizados diferentes solventes com diferentes graus de polaridade (KOWALSKA, 2014).

Outro mecanismo bastante utilizado para dispersar os nanotubos são os processos de funcionalização covalente, que criam grupos funcionais eletroativos na superfície dos nanotubos, causando uma certa repulsão elétrica por similaridade eletrônica entre eles. A Figura 8, ilustra um nanotubo de carbono funcionalizado por meio de uma reação com ácido nítrico e sulfúrico. O processo acaba oxidando o material, degradando as paredes do nanotubos e criando grupos carboxílicos e hidroxílicos.

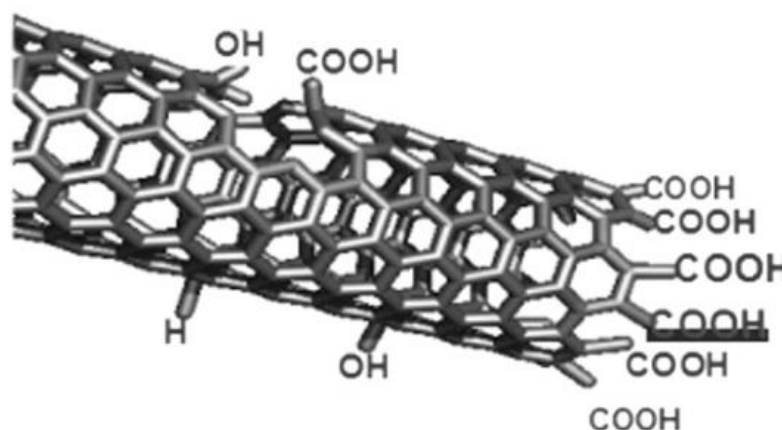


Figura 8 - Representação estrutural de um nanotubo de carbono funcionalizado
Fonte: Reproduzido com autorização de (GOYANES *et al.*, 2007)⁶

A presença destes grupos funcionais da superfície, faz com que se melhore a dispersão dos nanotubos em meios aquosos. Uma consequência de uma melhor dispersão é o aumento da área superficial, uma das propriedades de interesse em materiais aplicados em dispositivos de armazenamento de

⁶ Elsevier

energia.

Apesar da eficiência em melhorar a dispersão, a criação de grupos funcionais acaba danificando a estrutura dos nanotubos, e isso pode causar uma redução na condutividade elétrica e térmica, além de criar zonas eletroativas que quando em excesso, reduzem consideravelmente a capacidade de formação de dupla camada elétrica (GOYANES *et al.*, 2007; KHARE; KHABAZ; KHARE, 2014).

Sendo assim, para aplicações elétricas são utilizados processos de funcionalização mais brandas, que causam uma menor degradação estrutural, de modo a não impactar as propriedades do material. Dentre as funcionalizações mais usuais destacam-se as funcionalização ácidas, onde ácidos com alto poder oxidante são utilizados para degradar as paredes dos nanotubos, elevando a relação CO/CC. Através da escolha dos ácidos, tempo e temperatura de exposição é possível estimar a quantidade de defeitos criados, bem como o tipo preferencial de grupo funcional criado (XU, J. *et al.*, 2018).

De maneira geral, para extrair os melhores resultados com a aplicação de nanotubos, a utilização de um processo de dispersão faz-se obrigatório, especialmente em materiais compósitos. Porém, vale ressaltar que estes mecanismos devem ser cuidadosamente utilizados ou então combinados para assegurar que suas propriedades de interesse não fiquem comprometidas

3.6 – Líquido Iônico

A escolha do eletrólito afeta as condições de aplicação de um capacitor, como a faixa de temperatura e principalmente a janela de potencial, pois em determinados potenciais, reações entre os elementos presentes no eletrodo com o eletrólito podem ocorrer, reduzindo o desempenho e a vida útil do dispositivo. Uma excelente alternativa aos eletrólitos tradicionais, são os líquidos iônicos (LI), que apresentam alta estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, excelente condutividade iônica, além de proporcionar aos

capacitores uma ampla janela de potencial eletroquímico, devido à alta estabilidade eletroquímica que os mesmos apresentam (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

Isto torna os LI os mais versáteis e eficientes eletrólitos para supercapacitores (POPE *et al.*, 2013). Dentre as opções de LI, destaca-se o tetrafluoroborato de 1-Etil-3-metilimidazolium bis (trifluorometilsulfonil) imida [Emim][NTf₂], e o 1-n-Butil-3-metilimidazólio bis (trifluormetanossulfonil) imida [Bmim][NTf₂], cuja estrutura molecular está representada na Figura 9, que apresentam todas propriedades anteriormente mencionadas e com isso, vem sendo aplicado como eletrólito na pesquisa de materiais capacitores com excelente eficiência (BASIRICÒ; LANZARA, 2014; DAI *et al.*, 2016).

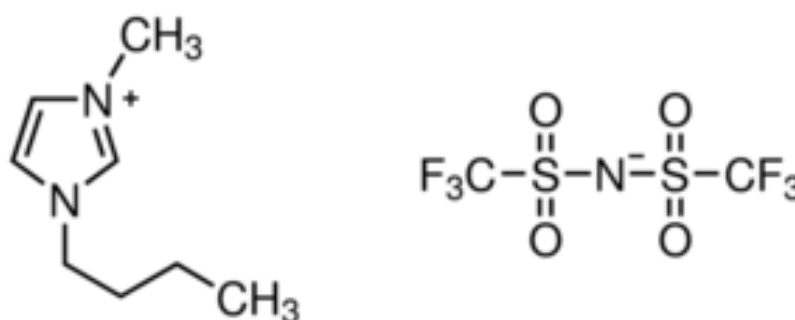


Figura 9 - Estrutura do líquido iônico [Bmim][NTf₂]
Fonte: Sigma Aldrich⁷

Quando comparado aos eletrólitos aquosos, os líquidos iônicos apresentam inúmeras vantagens. Ao analisarmos o tamanho dos íons de um eletrólito, é possível compreender porque em dispositivos que usam líquidos iônicos a densidade de energia é superior aos que utiliza eletrólitos aquosos, pois nestes, os íons são solvatados por molécula de água, como exemplificado na Figura 10, que acabam ocupando um grande volume da dupla camada elétrica, que poderiam ser preenchido com outros íons.

⁷ <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/711713?lang=pt®ion=BR>

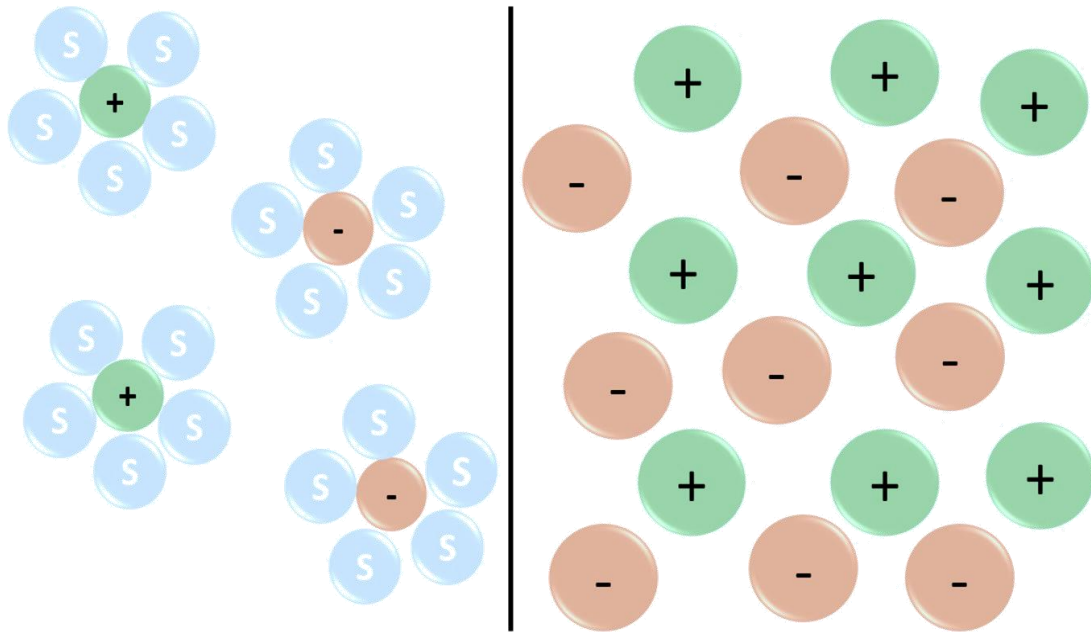


Figura 10 - Esquema ilustrativo da diferença entre eletrólitos a base de sais (íons solvatados) e líquido iônico (íons livres)
Fonte: Adaptado com autorização de (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014)

Como percebemos na Figura, os íons constituintes dos líquidos iônicos são maiores que os íons de eletrólitos aquosos, porém por serem íons na forma líquida, não necessitam de um processo de solvatação. Logo, quando ocorre a formação de uma dupla camada elétrica, a densidade de íon encontrados na interface eletrodo-eletrólito é superior aos eletrólitos aquosos, pois estes dividem espaço com as moléculas de água que os soltavam.

Outro ponto favorável é que por não possuir água, a tensão a qual estes eletrólitos pode ser submetida pode atingir 3V, quando em eletrólitos aquosos, fica limitada a 1 V, pois as moléculas de água podem sofrer hidrólise, causando degradação dos materiais empregados no dispositivo (DÍAZ; ORTIZ; ORTIZ, 2014; LOKHANDE *et al.*, 2016; MOUSAVI *et al.*, 2016).

3.7 -Técnicas de caracterização eletroquímicas

3.7.1 - Voltametria cíclica

Voltametria cíclica é uma técnica fundamental para o entendimento de processos eletroquímicos, ela relaciona um parâmetro imposto a um determinado sistema e acompanha sua resposta. De maneira genérica, é um processo onde um potencial imposto e pré-estabelecido varia de maneira linear em um sistema onde é avaliado o comportamento da corrente elétrica como resposta (ELGRISHI *et al.*, 2017).

Logo, a realização de um ensaio de voltametria cíclica em materiais com propriedades eletroquímicas distintas, originam diferentes perfis de curvas, denominados voltamogramas, pois cada tipo de material irá apresentar um comportamento típico de corrente elétrica. Na Figura 11, podemos observar dois exemplos de voltamogramas, um típico de um capacitor ideal e um típico de um capacitor resistivo.

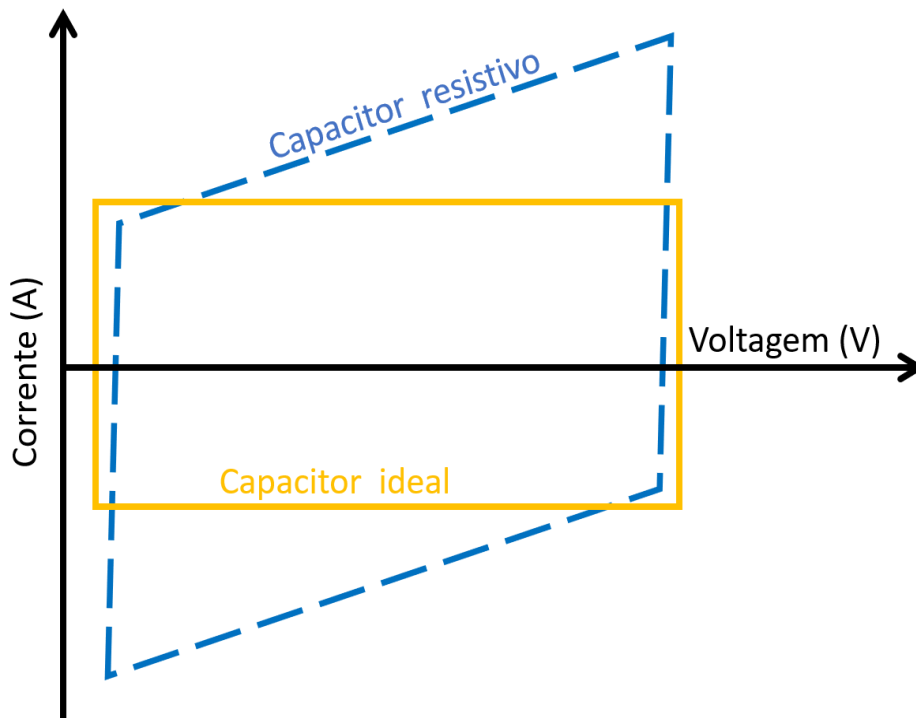


Figura 11 - Caracterização genérica de um voltamograma típico de um capacitor resistivo e um capacitor ideal

Fonte: Adaptado a partir de (FRACKOWIAK, 2001)

Ao analisarmos o comportamento da corrente, percebemos que em capacitores ideais, a corrente capacitiva (corrente que carrega o eletrodo) mantém-se constante e paralela ao eixo X, indicando a formação de uma dupla camada ideal. Por sua vez, em um capacitor com caráter mais resistivo, mais próximos da realidade, a curva, apesar de apresentar uma forma retangular, sofre uma deformação através da inclinação da corrente capacitiva em relação ao eixo x. Esta inclinação ocorre devido ao excesso de elétrons que vão se acumulando eletrostaticamente na superfície do material, tornando o processo de carga mais resistivo, conforme os elétrons vão saturando a superfície do material, causando um aumento progressivo da corrente elétrica (FRACKOWIAK, 2001).

3.7.2 - Carga descarga

Carga/descarga galvanostática (CDG) é a técnica mais indicada para avaliar a performance de dispositivos capacitores, pois indica com maior precisão os valores de capacitância específica. A grande vantagem sobre outras técnicas como a voltametria é a possibilidade de determinar com precisão a capacitância de capacitores resistivos, pois na voltametria cíclica, as curvas exibidas por estes materiais fogem do perfil retangular, sofrendo inclinações frente ao eixo X.

Isto faz com que a área da curva seja maior, causando erros nos cálculos de capacitância, que se utilizam de métodos de integração de área para determinar a carga, armazenada. Na técnica de CDG o caráter capacitivo altera o tempo necessário para carregar ou descarregar o capacitor, afetando diretamente a inclinação da curva, variável que é utilizada no cálculo de capacitância neste método, sendo assim é um método confiável, e mais adequado para o cálculo da capacitância específica, especialmente em dispositivos resistivos (BROUSSE; BELANGER; LONG, 2015).

A Figura 12, exemplifica o resultado da técnica de carga e descarga, mostrando 2 curvas típicas, uma para capacitores com caráter resistivo e outra para os capacitores reais.

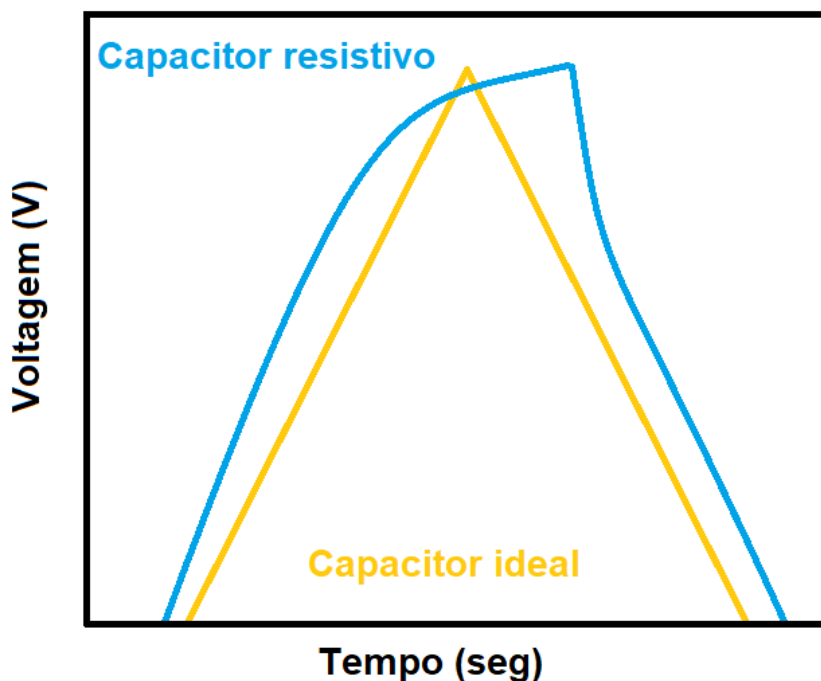


Figura 12 - Caracterização genérica de uma curva de carga/descarga galvanostática típica de um capacitor resistivo e um capacitor ideal
Fonte: Autor

Analisando o comportamento da curva de um capacitor ideal, nota-se que ela é simétrica e apresenta um perfil triangular. Outra característica é que por se tratar de um capacitor ideal teórico, o tempo gasto no processo de carga é exatamente o mesmo gasto no processo de descarga, indicando que não ocorre perda de energia associado a presença de resistências. Por sua vez, ao analisarmos a curva de um capacitor resistivo, percebe-se um desvio deste comportamento ideal, com uma curva de perfil triangular distorcido. Este fenômeno é visualizado pois nestes materiais existem componentes resistivos, logo, nos processos de carga e descarga ocorre perda de elétrons, aumentando o tempo gasto para carregar o capacitor bem como reduzindo o tempo gasto para descarregá-lo.

3.7.3 – Estabilidade

Um dos pontos-chaves de dispositivos supercapacitores é a sua alta estabilidade quando comparado a uma bateria. Logo, este ensaio é um dos mais importantes para conhecer a viabilidade de materiais novos que são propostos para integração em supercapacitores. Por não exibirem reações redox, espera-se que os materiais capacitivos apresentem elevada retenção de carga, mesmo após inúmeras ciclagens, pois seus materiais não sofrem os processos de envelhecimento atribuídos a sucessivas oxidações e reduções, características de óxidos metálicos.

O ensaio de estabilidade é essencial quando se propõe o desenvolvimento de um novo dispositivo, pois por meio dele é possível simular, de maneira acelerada, a vida útil dos dispositivos. Com os resultados é possível estimar o tempo de serviço que estes dispositivos poderão ser submetidos, sem que ocorra uma queda de performance.

3.7.4 – Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, é necessária para investigar e entender os fenômenos eletroquímicos interfaciais entre um eletrodo e um eletrólito. Ela é rotineiramente empregada para estudar processos de difusão, reações redox, processos de passivação/corrosão e fenômenos eletroquímicos superficiais, como a capacitância (HOLZAPFEL *et al.*, 2003).

Esta técnica usa como princípio uma perturbação de pequenas amplitudes, e analisa a resposta, ou o tempo de resposta do material a este estímulo. De maneira simplificada, os processos de espectroscopia de impedância, aplicam um potencial alternado, geralmente 10mV, oscilando em frequências que vão desde 10mHz até 100kHz, dependendo do material e da propriedade que se deseja estudar.

A resposta é medida por um analisador de frequência, através da comparação senoidal da frequência de potencial aplicado com a fase da

resposta, corrente elétrica senoidal, porém com o ângulo de fase deslocado em relação a frequência aplicada. A impedância, representada pela letra Z, é então um número complexo, obtido entre o potencial aplicado com a corrente de resposta, relacionados por meio de um ângulo de fase (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

Os resultados desta técnica de impedância são tradicionalmente exibidos na forma do gráfico Nyquist, apresentado genericamente na Figura 13. Neste gráfico, é plotado a parte real de impedância no eixo da abcissa, representado por Z_{REAL} , e a parte imaginária, representada por $Z_{\text{IMAGINÁRIA}}$ no eixo da ordenada.

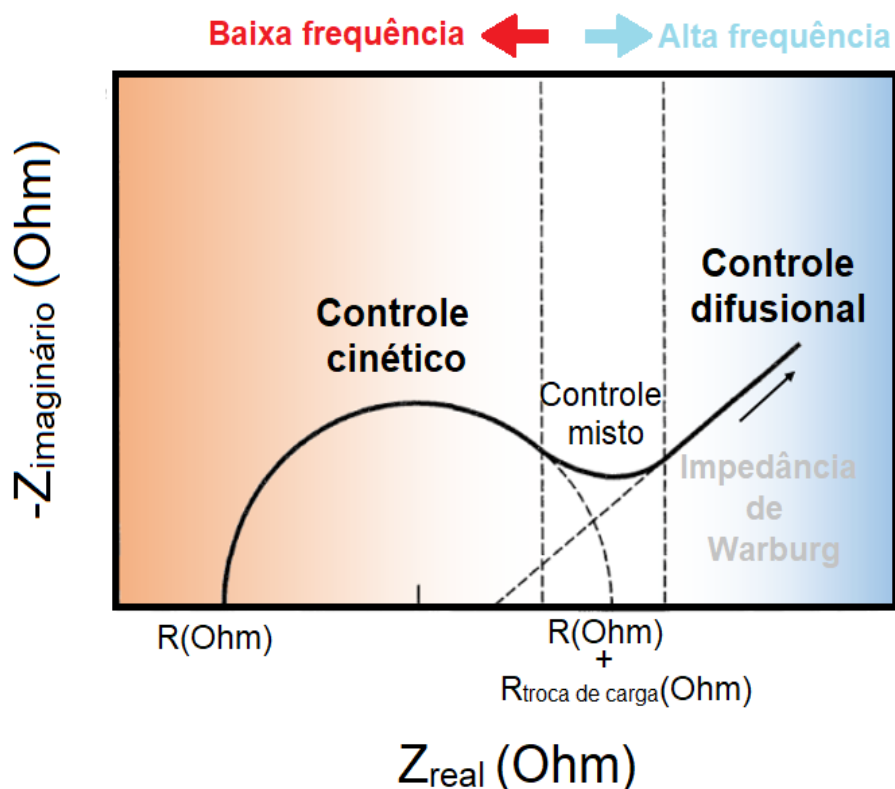


Figura 13 - Exemplo de Gráfico de Nyquist

Fonte: Adaptado a partir de (BARD; FAULKNER, 2001).

Genericamente, em gráficos Nyquist temos 3 regiões distintas, uma mais próxima ao eixo x, de baixo valor de $Z_{\text{IMAGINÁRIA}}$, na região de alta frequência, onde ocorre um domínio de processos cinéticos. A zona de transição, localizada em uma zona de frequências médias, inicia-se um processo de controle misto,

onde ocorrem processos cinéticos e difusionais de maneira concomitante. Por fim a terceira região, que fica na zona de baixa frequência, ocorre um domínio de processos difusionais.

Por meio da análise deste gráfico é possível extrair inúmeras informações a respeito do sistema analisado, como por exemplo o valor da resistência elétrica, resistência à transferência de carga, a presença da impedância de Warburg bem como o comportamento eletroquímico do sistema, por meio de processos de simulação com circuito elétrico equivalente (CEE).

Utilizando um CEE que possua uma boa compatibilidade com os dados experimentais é possível representar um sistema eletroquímico. Para isso o sistema é dividido em componentes elétricos, como Capacitores, Resistores, Impedância de Warburg, Indutores, Elemento de fase constante, Elemento O, Elemento T. Cada componente representa um fenômeno físico independente que atua no sistema eletroquímico.

Dentro os CEE mais utilizados para materiais capacitivos temos o Circuito de Randles, Figura 14, que representa um dos sistemas mais simples, composto por um Resistor, associado a resistência elétrica do eletrólito (R_e), outro resistor associado a resistência à transferência de carga (R_{TC}) e um Capacitor, representando o armazenamento de carga por dupla camada elétrica (C_{DCE})

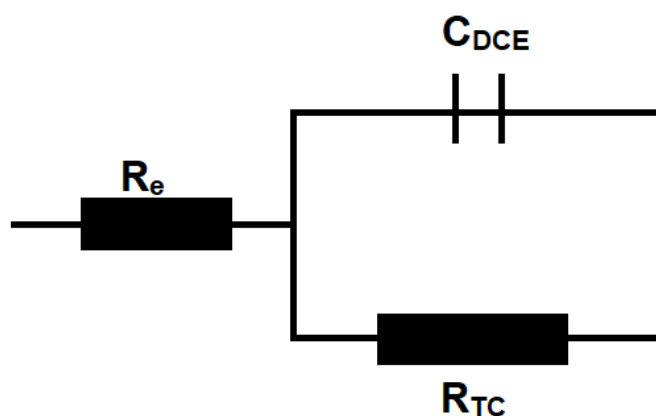


Figura 14 - Representação do Circuito elétrico equivalente de Randles.

Fonte: Adaptado de (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015)

A partir deste CEE inúmeras variações podem ser simuladas, acrescentando e modificando seus componentes, tornando possível a representação de inúmeros sistemas eletroquímicos.

4 – Metodologia

Nesta seção, encontram-se divididos os materiais e métodos, subdivididos em obtenção dos componentes, montagem do dispositivo supercapacitor, caracterizações e avaliações eletroquímicas. Dado que o presente trabalho é a continuidade de uma linha de pesquisa, será exposto aqui apenas processos e caracterizações eletroquímicas relativos ao nanocompósito de celulose com 20% de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Este valor de 20% foi selecionado para aplicação eletroquímica a partir dos ensaios de resistência elétrica, pois abaixo deste teor não ocorre uma viabilidade de utilização na aplicação proposta, como será discutido na seção de resultados.

Nos resultados e discussões algumas caracterizações do nanocompósito com 1, 5, e 10%, referentes a Dissertação de Mestrado (Noremborg, 2017) e trabalhos previamente publicados (NOREMBERG *et al.*, 2017, 2019; SILVA *et al.*, 2017), serão utilizados para suportar algumas afirmações.

4.1 – Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: Polpa de celulose prensada, extraída a partir de Eucalipto (gentilmente fornecida pela Celulose Rio Grandense-Brazil); Ácido sulfúrico-H₂SO₄, P.A, LabSynth; Dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBD), LabSynth; Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com carboxilas (contendo aproximadamente 8% de carboxilas), 9.5 nm x 1.5 um, Sigma Aldrich; Carboximetilcelulose, P.A, LabSynth; Polpa de celulose extraída do talo da banana, obtida pelo grupo de pesquisa NovoNano conforme descrito posteriormente na seção 4.2.2; Líquido iônico [Bmim][NTf₂], gentilmente cedido pelo Prof. Jairton Dupont.

4.2 – Experimental

Os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, serão apresentados em três subdivisões, correspondentes a obtenção e conformação do eletrodo capacitivo, obtenção e conformação da membrana separadora e por fim, montagem do dispositivo.

4.2.1 - Obtenção e conformação do eletrodo

O eletrodo foi obtido através de um processo de hidrólise ácida de celulose com nanotubos de carbono carboxilados. Para isto foi utilizada polpa de celulose comercial de eucalipto, gentilmente cedida pela Celulose Riograndense, na forma de placa prensada, exibidas na Figura 15.



Figura 15 - Fotografia da placa de celulose comercial, extraída do Eucalipto
Fonte: Autor

Para utilização desta celulose, antes do processo de hidrólise a mesma passou por um processo de moagem em moinhos de facas (Marcone), Figura 16, para desmembrar suas fibras, aumentando sua área superficial e consequentemente facilitando o processo de hidrólise.



Figura 16 - Fotografia do moinho de facas utilizado na moagem das placas de celulose
Fonte: Autor

De modo a homogeneizar as fibras moídas, a saída do moinho foi equipada com uma tela de aço inoxidável, com orifícios circulares de 0.2mm², refinando assim o material de saída.

A reação de hidrólise segue o processo já descrito na literatura (Noremborg et al, 2017), porém com algumas modificações para garantir um material mais reprodutível e resistente mecanicamente. Para isso a celulose extraída de resíduos utilizada na metodologia original, foi substituída por polpa de eucalipto comercial, uma fonte de matéria prima padronizada, com alta escala produtiva que garantem a reprodutibilidade em uma eventual aplicação industrial. Ainda, neste novo processo foi adicionado carboximetilcelulose, um derivado da

celulose que age como agente plastificante, corrigindo a fragilidade mecânica presente no material resultante do processo.

Sendo assim, para realizar a hidrólise ácida, duas dispersões foram preparadas, para a primeira, 400mg de celulose comercial de eucalipto previamente moídas foram dispersas em 200mL de água destilada juntamente com 5ml de H₂SO₄, dando origem a dispersão 1. Para a segunda, em 200mL de água destilada foram adicionadas 100mg Dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) e 100mg de nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados. Esta dispersão foi ultrassonificada (Ecosonics 40kHz) por 3 horas para desaglomerar e dispersar os nanotubos. Após este processo as dispersões foram misturadas e a dispersão resultante passou por um novo processo de ultrasonificação em ultrassom de banho por 3 horas a 65°C. Em seguida, a dispersão foi mantida sob agitação por mais 3 horas a 80°C.

Após o processo de hidrólise descrito acima, o material foi filtrado e lavado com água destilada, para remover o surfactante e neutralizar o pH do material. A lavagem foi realizada até que o pH atingisse um valor neutro ~7.

De modo a facilitar a compreensão dos processos, a Figura 17 exibe um esquema de obtenção do compósito.

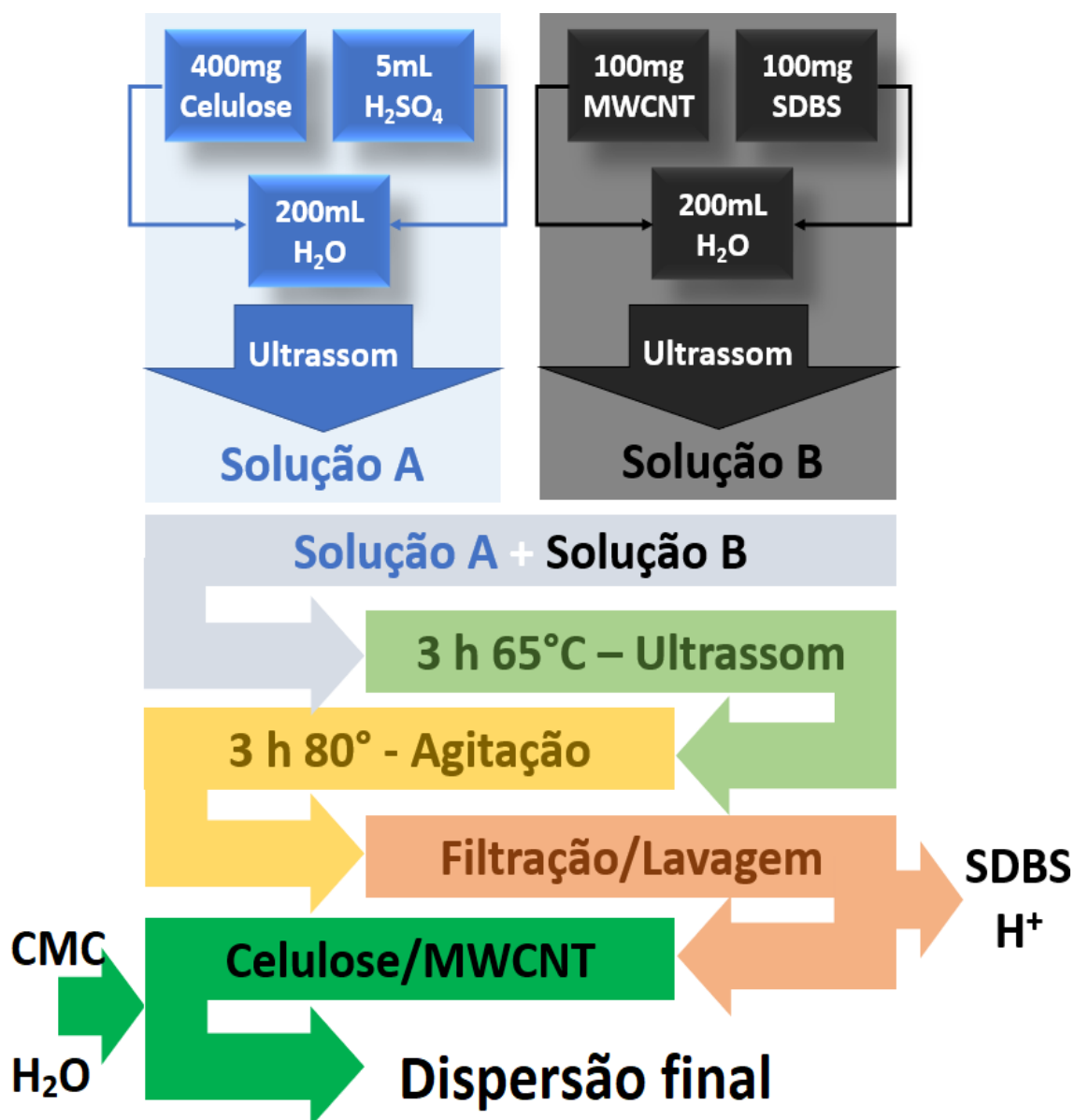


Figura 17 - Esquema simplificado do processo de obtenção do eletrodo capacitivo
Fonte: Autor

Para obtenção da dispersão final, o material lavado foi redisperso em 100 mL de água destilada e à esta dispersão foi adicionado então o elemento plastificante, 100mg de carboximetil celulose de sódio.

Para obtenção dos eletrodos, esta solução foi depositada sob discos de aço inoxidável de 2cm², previamente lixados, polidos e desengordurados, 1 mL da dispersão final. Os discos foram então levados a estufa por 48h a 50°C, dando origem aos eletrodos utilizados na montagem da célula eletroquímica. O processo pode ser visualizado na Figura 18.



Figura 18 - Representação esquemática da preparação dos eletrodos
Fonte: Reproduzido e adaptado a partir de (Noremberg et al 2019)⁸

4.2.2 - Obtenção e conformação da esponja celulósica

Para obtenção da esponja, inicialmente a celulose foi extraída dos talos da banana, conforme metodologia, desenvolvida pelo Grupo de pesquisa NovoNano descrita em Beltran, 2014. Nesta metodologia os talos passam por um processo de lavagem com água destilada para remoção de impurezas, um processo de padronização de tamanho, onde são cortados em pedaços de 1 cm e posteriormente, por um processo de autoclavagem (Phoenix, modelo AV-18) durante 2h a 127°C com uma pressão de 1,5kgf/cm².

Neste processo, açúcares e ácidos graxos são removidos, resultando em uma fibra bruta, de coloração marrom, composta de celulose, lignina e hemicelulose. Estas fibras, passaram então por um processo de purificação, a fim de remover a lignina e extrativos remanescentes, originando a polpa celulósica. Esta purificação consiste em um tratamento com hidróxido de sódio

⁸ Cambridge University Press

(NaOH) 1,8M na proporção de celulose/solução de 1:20m/v durante 90min a 120°C.

Posteriormente as fibras são lavadas com água destilada e imersas em uma solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 3M (1:10m/v) por 150min em pH 11, alcançado com adição de NaOH 1,8M. Após este processo, as fibras são lavadas novamente com água destilada e secas em estufa a 50 °C por 24 h, dando origem a polpa celulósica.

Por fim, 200mg da polpa foram tratadas em 200mL de uma solução 3% de H₂SO₄ por 8 horas, neutralizada por meio de sucessivas lavagens com água destilada e filtração. Este último processo é realizado para garantir a completa remoção de impurezas, bem como reduzir o peso molecular da celulose resultante, visto que o ácido ataca a ligação beta-glicosídica, responsáveis pela polimerização do seu constituinte básico, a glicose. Todas etapas realizadas desde a extração até a purificação, podem ser visualizadas no esquema ilustrado da Figura 19.

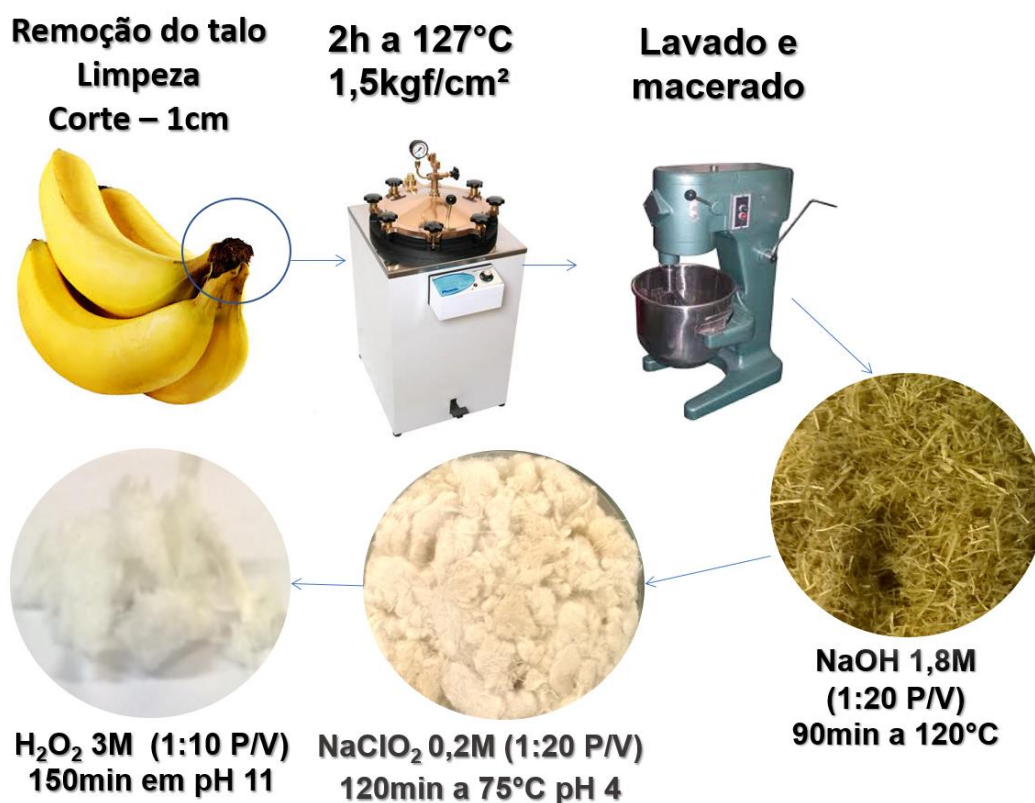


Figura 19 - Ilustração das etapas de extração das fibras de celulose a partir do talo da banana

Fonte: Adaptado a partir de Noremberg et al. 2017

Para obtenção da esponja, a polpa celulósica resultante foi então dispersa em 50ml de água deionizada, congelada com o auxílio de nitrogênio líquido e imediatamente liofilizada em um liofilizador Liotop L101, por 24 horas, dando origem a esponja celulósica. (PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014; SINGANUSONG et al., 2013).

Para conformação da membrana separadora, 20mg desta esponja, exibida na Figura 20, foi prensada em uma prensa hidráulica, utilizando 2kgf/cm². Para se obter um formato circular, como o dos eletrodos, foi utilizado um molde circular de 2cm² (NOREMBERG et al., 2019) .



Figura 20 - Fotografia da esponja celulósica
Fonte: Grupo NovoNano

Após conformado mecanicamente, o separador foi seco em estufa a vácuo por 24h a temperatura de 50°C e então foi impregnado com 200µL do líquido iônico [Bmin][NTf₂], como ilustrado na Figura 21, e imediatamente levado para montagem do dispositivo supercapacitor.



Figura 21 - Representação esquemática do separador impregnado com Líquido iônico
Fonte: Autor

4.2.3 - Montagem da célula eletroquímica

Após a obtenção dos eletrodos capacitivos e dos separadores iniciou-se a montagem da célula eletroquímica, como ilustrado na Figura 21, utilizando 2 eletrodos capacitivos e um separador previamente impregnado com o Líquido iônico. Estes componentes foram então agrupados em forma de sanduíche e inseridos em uma célula hermética, evitando o contato com a umidade do exterior, como ilustrado na Figura 22.

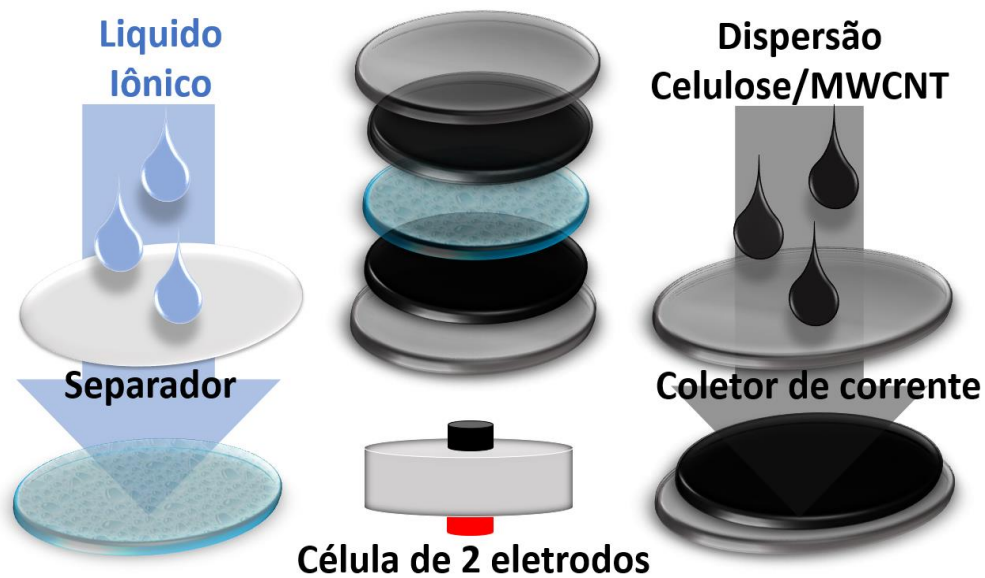


Figura 22 - Montagem do supercapacitor
 Fonte: Reproduzido e adaptado a partir de (Noremborg et al 2019)⁹

Para realizar as medidas eletroquímicas de modo mais semelhante a uma aplicação real, foi projetada e construída por meio de usinagem, uma célula eletroquímica de dois eletrodos, conforme o esquema da Figura 23.

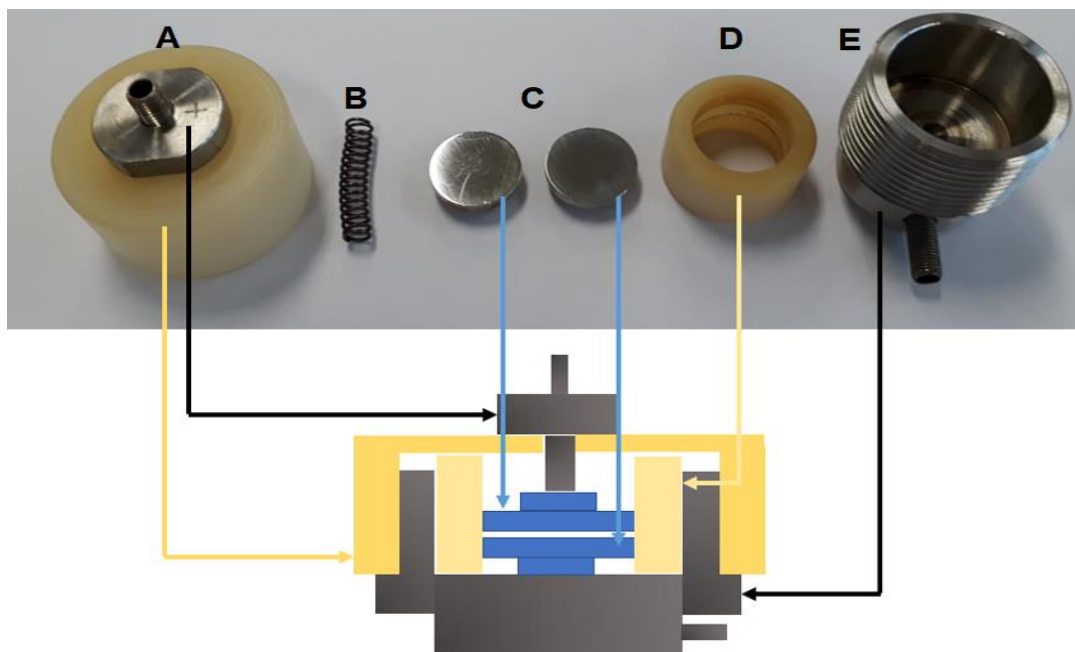


Figura 23 - Fotografia dos constituintes da célula de medida com dois eletrodos, e sua representação esquemática em seção transversal
 Fonte: Autor

⁹ Cambridge University Press

A célula é composta por uma base de aço inoxidável com rosca (E), que faz contato com a parte inferior de um dos eletrodos (C), um cilindro oco de teflon (D), que impede o contato dos eletrodos com a parede metálica, e uma capa de teflon com rosca (A), que se acopla a base metálica (E). Esta capa de Teflon possui um núcleo metálico, que faz contato com o segundo eletrodo (C) por meio de uma mola (B). Esta mola, além de fazer o contato elétrico do segundo eletrodo com o núcleo da capa, também atua comprimindo o sistema, de modo a garantir um bom contato entre eletrodos/separador/eletrólito.

4.3 – Caracterizações

Como o presente trabalho é a continuação de uma linha de pesquisa, proposta no processo de progressão do mestrado para doutorado, serão apresentadas algumas caracterizações necessárias para o embasamento dos métodos aqui propostos que foram publicadas junto a dissertação de mestrado. Sendo assim, na seção dos resultados serão expostos de maneira breve as caracterizações químicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizadas para determinar o tipo de interação entre os nanotubos e a celulose.

4.3.1 – Medidas de resistência elétrica

Durante a execução do projeto, diferentes teores de nanotubos foram testados, porém apenas as amostras contendo 20% foram aplicadas como supercapacitor. Esta escolha foi baseada nas medidas de resistência elétrica das amostras contendo 1, 5, 10 e 20% em peso de nanotubos de carbono em relação ao peso total do eletrodo.

Para os testes de resistência foram preparados os nanocompósitos com diferentes teores de nanotubos, porém, em vez de revestir os coletores de corrente, a solução foi gotejada em uma placa de Petri, dando origem a um papel condutor, como o exibido na Figura 24.



Figura 24 - Fotografia do papel condutor utilizado para realizar as medidas de resistência elétrica

Para efetuar a medição, foi utilizado um multímetro Iminipa ET-2042D. As sondas foram aplicadas na superfície do papel condutor com uma distância aproximada de 1cm entre as sondas, e foram realizadas 3 medidas de regiões distintas, de modo a se obter a média, bem como o desvio padrão da resistência elétrica.

4.3.2 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para realização da técnica FTIR, foi utilizado um espectrômetro Bruker, modelo alfa P, com refletância total atenuada (ATR) e lente diamante de reflexão interna. Os dados de transmitância foram coletados com uma resolução de 8cm^{-1} , a partir de 64 scans, na faixa de 750 a 3750cm^{-1} .

4.3.3 – Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Para realizar a caracterização de Ressonância Magnética Nuclear, as amostras foram secas em estufa a vácuo a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e inseridas em um rotor de zircônia de 4mm. Para a análise, foi utilizado um espectrômetro Agilet, DD2

500MHz, equipado com ângulo mágico de frequência de rotação e ressonância de 5kHz e 125,69MHz respectivamente. Os dados foram coletados através de 20000 scans intervalados por 2,55µs de pulso, 0.8ms de contato, 35ms de aquisição e 2,5s de atraso.

4.3.4 - Difração de Raios X

A investigação da cristalinidade da celulose é utilizada para avaliar o grau de despolimerização causada por processos de hidrólise ácida. Nesses processos os domínios não cristalinos são preferencialmente atacados pelo ácido utilizado, causando uma cisão molecular, liberando as frações cristalinas. Por consequência, este processo é muito utilizado na obtenção de nanocelulose, nanowhiskers e celulose microcristalina. No geral, os processos de hidrólise ácida expõem os grupos hidroxílicos e liberam a ligação beta-glicosídica, facilitando a interação química ou física da celulose com demais componentes (OH *et al.*, 2005).

A análise foi realizada em um difratômetro XRD6000 (Shimadzu) com fonte de radiação CuK α (0,154 nm, 40 kV e 30 mA), sendo a varredura realizada em um intervalo de ângulos de Bragg (2 θ) entre 10° a 30°.

4.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura

De modo a visualizar a superfície do nanocompósito e a morfologia da esponja celulósica utilizada como separador, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Microscópio Shimadzu Superscan SSX 550. As amostras foram fixadas em fita de carbono. O nanocompósito, por ser condutor, não passou por processos de metalização. Por sua vez, o separador foi metalizado com ouro em um metalizador SanyuElectron, modelo SC-701. O processo de metalização foi realizado por 3 minutos com uma corrente iônica de 15mA.

4.3.6 - Microscopia eletrônica de Transmissão

Sendo o nanotubo de carbono o material condutor, é importante avaliar a continuidade do mesmo sobre a celulose, pois para garantir uma condutividade homogênea ao longo de todo material, é necessário que os nanotubos estejam bem dispersos e homogeneamente distribuídos na superfície das fibras. Para isto foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão, em um Microscópio JEOL(JEM-1400).

O preparo de amostras consistiu na diluição de 300 μ L da solução final da hidrólise ácida, em 5ml de água destilada. O grid, antes de receber a amostra foi degradado em 3 mergulhos de 1 segundo em acetona P.A.. Na sequência 10 μ L da diluição da amostra foram gotejadas sobre o grid, que foi mantido sob vácuo por 48h para então ser analisado.

4.3.7 - Análise de área superficial

Como a área superficial é uma propriedade importante para aplicação de materiais em supercapacitores, o nanocompósito obtido terá sua área superficial analisada por meio da técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que consiste mensurar a quantidade de um gás inerte adsorvido na superfície do material em pressões específicas e relacioná-la com sua área por meio da teoria de BET.

Inicialmente uma quantidade determinada de material passa por um processo de dessorção, a fim de limpar sua superfície, na sequência é injetado na amostra um gás adsorbato (Nitrogênio) a pressão constante. Ao entrar em contato com a superfície do material, ocorre uma queda de pressão no sistema e um aumento de massa, devido a adsorção do nitrogênio na superfície do material. Ao formar uma monocamada em toda superfície da amostra a pressão e a massa tornam-se constante.

Logo, a teoria de BET (Equação 1) relaciona a quantidade de gás adsorvida na superfície do material por meio das diferenças de pressão, relacionando com a massa de material adicionada na análise.

$$\frac{1}{m\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{m_m C} + \frac{C-1}{m_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq.(1)}$$

Na equação 5, P/P_0 é a pressão relativa do sistema, m e m_m são respectivamente a massa adsorvida e a massa necessária para completar a monocamada e C é a constante de BET, a qual está relacionada à energia de adsorção da primeira camada. Por meio da Equação se obtém o valor de m_m que é utilizado para calcula o valor de área superficial (S) através da Equação 2, onde A é a área da seção da molécula de nitrogênio ($0,162\text{mm}^2$), M a massa molar do nitrogênio e N o número de Avogadro (ATKINS; DE PAULA, 2012).

$$S = \frac{m_m \times N \times A_{CS}}{M} \quad \text{Eq. (2)}$$

Para realizar as medidas de área superficial dos materiais obtidos foi utilizado um analisador de área superficial Gemini (Modelo 2390 t), utilizando Nitrogênio ultrapuro como adsorbato. O preparo da amostra consistiu na secagem da dispersão final e posterior pesagem de 80 mg do material seco. As amostras analisadas passaram previamente por um processo de secagem/dessorção por 48h a temperatura de 80°C .

4.3.8 – Ensaio de ângulo de contato

O contato do eletrólito com o elemento capacitivo é fundamental para o bom funcionamento de um dispositivo supercapacitor, pois o armazenamento de energia ocorre na interface entre estes dois componentes. Logo é necessário avaliar o ângulo de contato entre o eletrólito e o capacitor, pois se eles apresentarem polaridades opostas, a formação da dupla camada elétrica fica comprometida.

Para avaliar o ângulo de contato, entre o eletrodo e o líquido iônico utilizado como eletrólito, foi realizado a medição em sistema de medição de ângulo de contato com goniômetro (Krussum DAS 30), utilizando 5 μL de líquido iônico e, para comparar com eletrólitos aquosos, 5 μL de água deionizada.

4.4 – Avaliação eletroquímica do dispositivo

Para investigar e compreender os fenômenos eletroquímicos envolvidos nos processos de armazenamento de energia do supercapacitor proposto, foram realizadas as três técnicas de caracterizações básicas, que serão apresentadas a seguir. Para realização destas medidas, em todos os casos foram utilizadas as células montadas com 2 eletrodos, como detalhadas na seção experimental e exibida na Figura 25.

Nas medidas de carga/descarga galvanostática a um dos polos foi conectado o terminal negativo e no outro terminal o polo positivo. Para as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, um polo foi utilizado como referência/contra eletrodo, conectando ambos terminais do potenciostato em curto a um dos polos. Ao outro polo, foi conectado o terminal do eletrodo de trabalho, como mostra a Figura 18.



Figura 25 - Fotografia do dispositivo supercapacitor montado para análise de voltametria cíclica
Fonte: Autor

4.4.1 – Ensaio de envelhecimento

Baseado na alta viscosidade do líquido iônico utilizado ($1,44 \text{ g/cm}^3$), a molhabilidade total do eletrodo e o completo preenchimento dos poros são processos lentos, quando comparado aos eletrólitos aquosos ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$). Estes fatores conciliados a baixa mobilidade iônica, devido ao tamanho dos íons presentes no eletrólito podem afetar significativamente a performance do capacitor, criando uma dependência de tempo, reduzindo a velocidade nos processos completos de carga e descarga para otimizar ao máximo a performance, foi avaliado o tempo mínimo de envelhecimento para utilização do supercapacitor. Este teste foi realizado no dia na montagem e semanalmente, até atingir 35 dias.

A avaliação foi realizada por meio dos resultados dos ensaios de carga e descarga galvanostáticos realizadas em uma fonte de medida de tensão programável (2651^a High Power System Sourcemeter - Keithley) exibida na Figura 26.

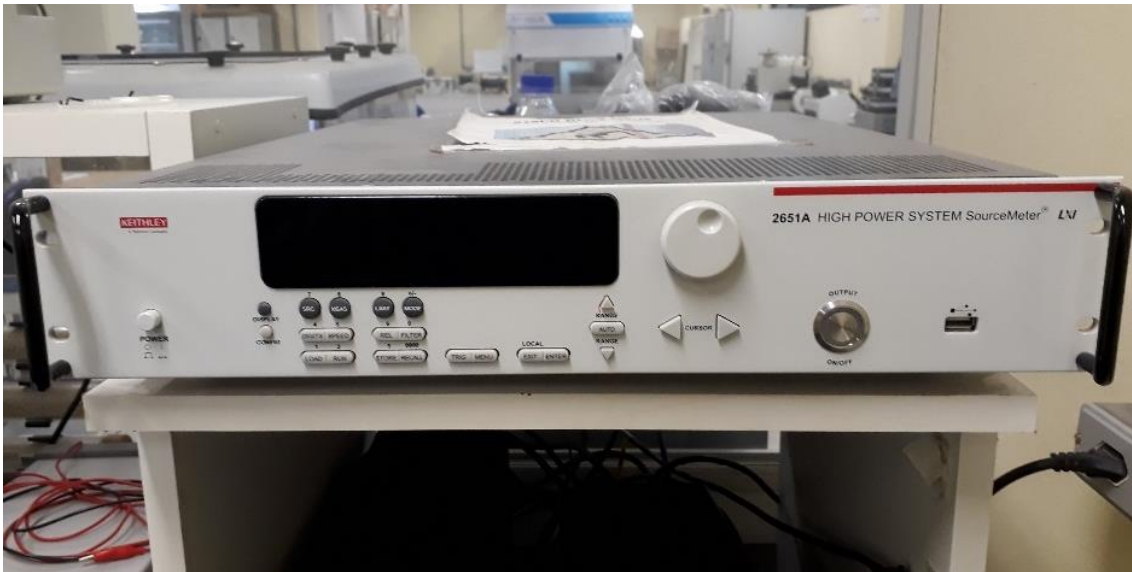


Figura 26 - Fotografia da Sourcemeter utilizada nas medidas
Fonte: Autor

Esta fonte não possui software próprio para as medias realizadas, sendo necessário então desenvolver um algoritmo para realização dos ensaios. Logo, foi desenvolvido pelo Grupo de pesquisa, um algoritmo, para utilização da fonte em processos de carga/descarga galvanostática. O código utilizado pode ser visualizado na Figura 27 (ALANO *et al.*, 2019).

```

1. ----- Algorithm -----
2. smuOn() -- turn sourcemeter On
3. timer.reset() -- system time reset
4. for n = 1, cycleDetect(i) do
5.   di,dv = smua.measure.iv() -- current and voltage measurements
6.   source(currentDetect(i, n), 0, currentDetect(i, n)*2, vlimit) -- source of charge current
7.   while dv < stopv do
8.     di,dv = smua.measure.iv() -- current and voltage measurements
9.     print(timer.measure.t(), di, dv) -- print time, current and voltage
10.  end
11.  t1 = timer.measure.t() -- store time
12.  source(-currentDetect(i, n), 0, currentDetect(i, n)*2, vlimit) --source of discharge current
13.  while dv > startv do
14.    count = count + 1
15.    di,dv = smua.measure.iv() -- current and voltage measurements
16.    print(timer.measure.t(), di, dv) -- print time, current and voltage
17.    vdc[count] = dv -- store voltage to calculate IR drop
18.  end
19.  t2 = timer.measure.t() -- store time
20.  dt = t2 - t1 -- calculate discharge time
21.  dtpc[n] = dt -- discharge time per cycle
22.  vdpc[n] = stopv - vdc[1] -- voltage drop per cycle
23.  esrpc[n] = vdpc[n]/currentDetect(i, n) -- equivalent series resistance per cycle
24.  count = 0
25.  c = currentDetect(i, n) / (stopv / dt) -- capacitance
26.  sc = (4*c) / (mass*2) -- specific capacitance
27.  e = (sc * (stopv^2)) / 7.2 -- energy density
28.  p = e / (dt * 3600) -- power density
29.  cpc[n] = c -- capacitance per cycle
30.  scpc[n] = sc -- specific capacitance per cycle
31.  epc[n] = e -- energy density per cycle
32.  ppc[n] = p -- power density per cycle
33.end
34.smuOff() -- turn sourcemeter Off

```

Figura 27 - representativo do algoritmo do sistema de caracterização de supercapacitores utilizado no ensaio de carga e descarga.

Fonte: Grupo NovoNano

A partir das curvas de carga/descargas obtidas foi possível calcular a capacitância específica (C_e) por meio da equação 3.

$$C_e = 4 \frac{I_{dc}}{m(dV/dt)} \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde I_{dc} é a corrente de descarga, dv/dt é a inclinação da curva de descarga m a massa de material ativo no eletrodo.

Adicionalmente foram realizadas voltametrias cíclicas em um Potenciostato IVIUM, Compacstat.e, para avaliar o comportamento eletroquímico por meio de uma técnica e equipamento distintos. Nesta análise foi avaliado apenas o aumento da corrente capacitiva entre o dia zero e o dia vinte oito sob uma velocidade de varredura de 25mV/s.

4.4.2 - Voltametria cíclica

Após determinado o tempo ideal de envelhecimento, o supercapacitor foi caracterizado eletroquimicamente por meio da técnica de voltametria cíclica com um Potenciostato IVIUM, Compacstat.e, exibido na Figura 28.

Para realização da caracterização, foram aplicadas diferentes velocidades de varredura, sendo elas 2, 5, 25, 50 e 100 mV/s utilizando uma janela de potência de 0 a 2 V. Através das curvas, utilizando a Equação 4, foram calculados os valores de capacitância específica para cada velocidade de varredura.

$$C_e = 4 \frac{\int I_a dV}{vm\Delta t} \quad \text{Eq.(4)}$$

Onde I_a é a corrente anódica, dV é a janela de potencial, v é a velocidade de varredura utilizada e m a massa ativa do eletrodo.



Figura 28 - Fotografia do potenciostato IVUIM Compactstat.e utilizado nas análises de impedância e voltametria cíclica.

Fonte: Autor

4.4.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

A fim de compreender os fenômenos eletroquímicos interfaciais no dispositivo foi realizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para facilitar o entendimento e compreensão dos processos interfaciais, foi utilizado um circuito elétrico equivalente (CEE), que foi simulado com os dados experimentais, realizados no dispositivo com uma perturbação de 10mV em uma faixa de frequência de 10mHz à 100kHz. Para calcular a capacitância específica por meio da técnica de impedância foi utilizada a Equação 5.

$$C_e = \frac{-4}{m(2\pi f Z''')} \quad \text{Eq.(5)}$$

Onde m é a massa do eletrodo, f a frequência e Z''' a componente imaginária da impedância.

4.4.4 - Ensaio de carga/descarga galvanostática

Para avaliar o comportamento do dispositivo, simulando uma aplicação real, foram realizados ensaios de carga/descarga galvanostática utilizando diferentes densidades de corrente, 10, 50, 100 e 500 mA/g e uma janela de potencial de 0 a 2 V. Os ensaios foram conduzidos utilizando uma sourcemeter programável (2651^a High Power System Sourcemeter - Keithley) e o script exibido na Figura 20. Para cada ensaio foram realizados 4 ciclos de carga/descarga, utilizando o último ciclo para efetuar o cálculo da capacitância específica, através da Equação 6.

$$Ce = 4 \frac{Idc}{m(dv/dt)} \quad \text{Eq.(6)}$$

Onde I_{dc} é a corrente utilizada, m a massa do eletrodo e dv/dt a inclinação da curva.

4.4.5 - Ensaio estabilidade

A determinação da estabilidade no dispositivo proposto foi realizada por meio de ensaio de carga/descarga cíclico. Os valores de capacitância foram calculados para cada ciclo conforme Equação 7, descrita apresentada anteriormente no ensaio de carga/descarga galvanostática (ALANO *et al.*, 2019). O valor médio de capacitância dos primeiros 10 ciclos ($C_{10m\acute{e}dia}$) foi adotado como o valor inicial (100%) de retenção frente aos demais. Esta média foi utilizada para minimizar a oscilação da capacitância que ocorre nos primeiros 5 ciclos. Para determinar a retenção nos demais ciclos foi utilizada a Equação 7:

$$\text{Reten\c{c}o de capacit\c{a}ncia (\%)} = \frac{Ce \times 100}{C_{10m\acute{e}dia}} \quad \text{Eq.(7)}$$

5 – Resultados

5.1 – Medidas de resistência elétrica

Através da medida direta de resistência elétrica foi determinado o teor mínimo de nanotubos para a aplicação do material proposto em dispositivos supercapacitores. Ao analisar a Tabela 2, nota-se uma alta resistência elétrica, na ordem de mega ohms, nas amostras contendo 1 e 5% de nanotubos, isto evidencia que com estes teores de nanotubos, não ocorre a formação de uma rede contínua de material condutor, proporcionando estes altos valores de resistência elétrica. Na amostra contendo 10% de nanotubos, o valor de resistência sofre uma redução, porém, para escala de kilo ohm, que também é inviável para um dispositivo supercapacitor.

Por fim, a amostra com 20%, exibe valores de resistência satisfatório, em torno de 100 ohms, indicando que com esta quantidade, uma rede uniforme e contínua de material condutor está presente na amostra. Também se nota uma redução no desvio, indicando uma maior homogeneidade na distribuição dos nanotubos, viabilizando assim, sua aplicação como material condutor e/ou supercapacitor.

Tabela 2 - Resultados das medidas de resistência nas amostras contendo 1,5,10 e 20% de nanotubos de carbono

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio Padrão
1%	2 MΩ	80 MΩ	37 MΩ	39.6 MΩ	39.06 MΩ
5%	13 MΩ	1.1 MΩ	0.7 MΩ	4.93 MΩ	6.98 MΩ
10%	15.9 KΩ	9.07 KΩ	10.54 KΩ	11.83 kΩ	3.59 KΩ
20%	113 Ω	91 Ω	106 Ω	103.3 Ω	11.23 Ω

A obtenção de compósitos ficou limitada a adição de 20% de nanotubos, pois quando se excede este valor, o material não apresenta boa resistência. Em um teste com 25% de nanotubos, o material final sofreu desfragmentação, causado pelo excesso de carga. Para utilizar este valor, seria necessário adicionar uma maior quantidade de plastificante, o que poderia reduzir significativamente a condutividade elétrica.

5.2 – Técnicas de microscopia

5.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura

Utilizando as técnicas de microscopia foi possível visualizar a superfície do eletrodo capacitivo. A Figura 29, mostra a superfície do eletrodo, que apresenta caráter rugoso, o que contribui para o armazenamento de energia, dado que a área superficial é um dos fatores que mais contribuem para elevar o armazenamento de elétrons.

As Figuras 29b e 29c exibem a superfície em maior magnificação, onde é possível constatar a presença de uma rede, formada por pequenos filamentos, que são os nanotubos de carbono. O fato dos nanotubos apresentarem-se de maneira bem distribuída, contribui para o aumento, bem como a homogeneidade da resistência elétrica do material.

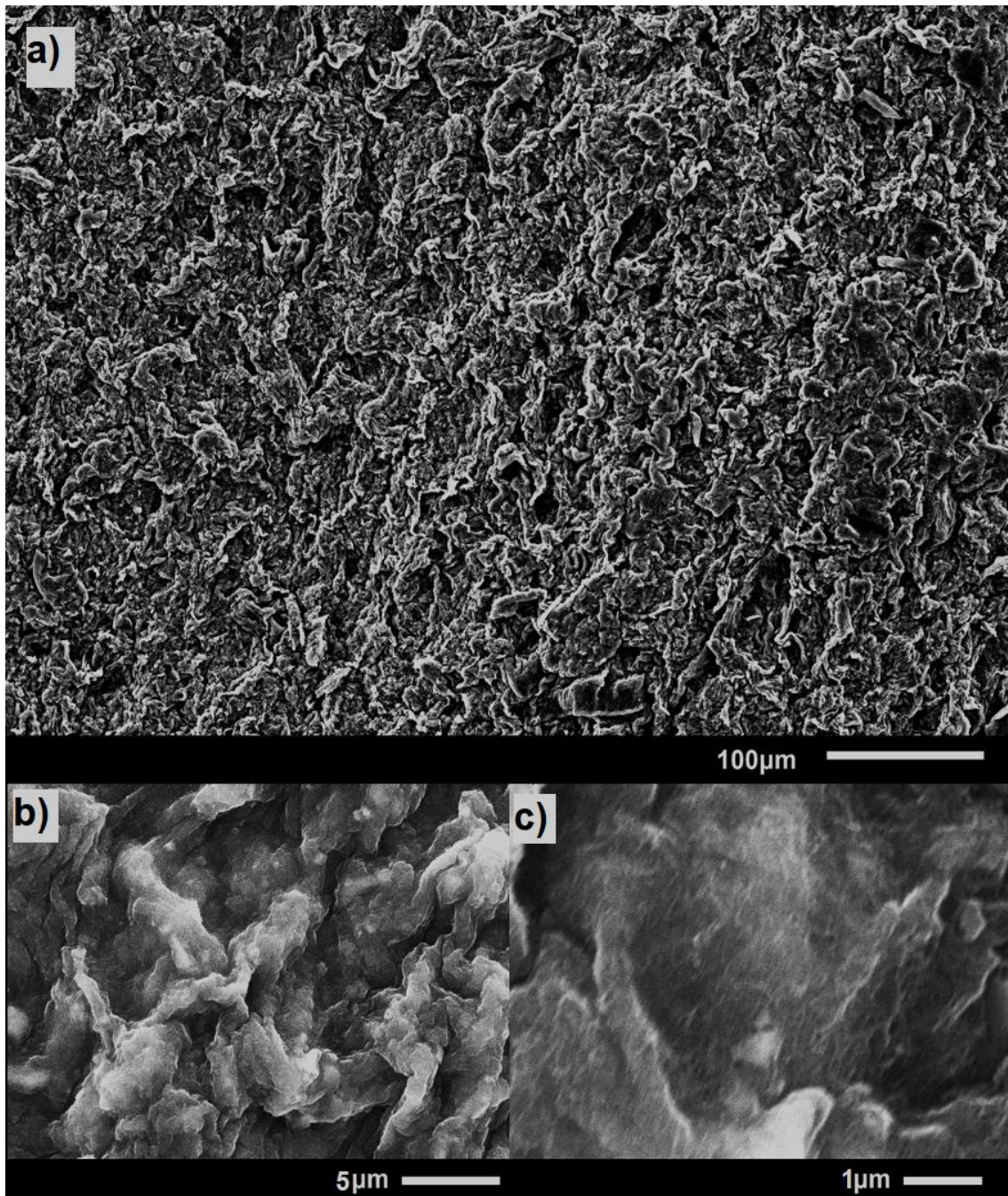


Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo capacitivos em diferentes magnificações
Fonte: Autor

Para avaliar a morfologia do separador, também foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Como podemos perceber nas imagens da Figura 30, o separador é composto por uma rede tridimensional de fibras de tamanho homogêneo e emaranhadas, o que permite o armazenamento de uma grande quantidade de eletrólito.

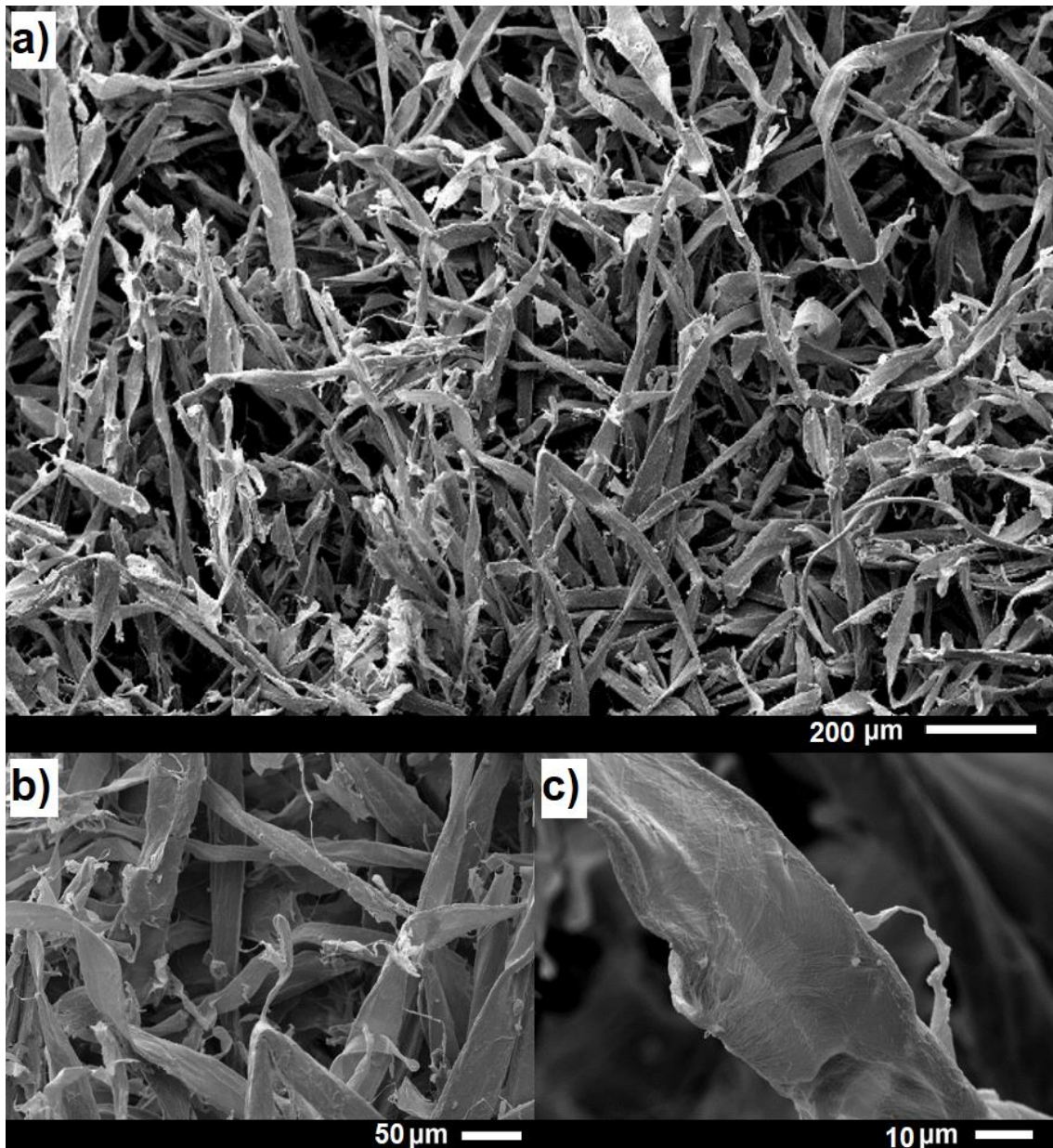


Figura 30 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da esponja celulósica utilizada como capacitor em diferentes magnificações.

Fonte: Autor

Este tipo de estrutura é desejável neste tipo de aplicação, pois por apresentar estes macroespaços, permite uma maior mobilidade do eletrólito no seu interior. Outro ponto positivo é a alta capacidade de absorção, proveniente do caráter hidrofílico da celulose.

5.2.2 – Microscopia eletrônica de transmissão

Para confirmar a presença dos nanotubos, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão, que estão apresentadas na Figura 31. Como percebe-se na imagem, ambos materiais apresentam boa interação, com os nanotubos aderidos à superfície das fibras de celulose. Em todas imagens obtidas, não foram encontrados nanotubos de carbono soltos, indicando que o processo de hidrólise promoveu uma boa dispersão e interação entre os compostos.

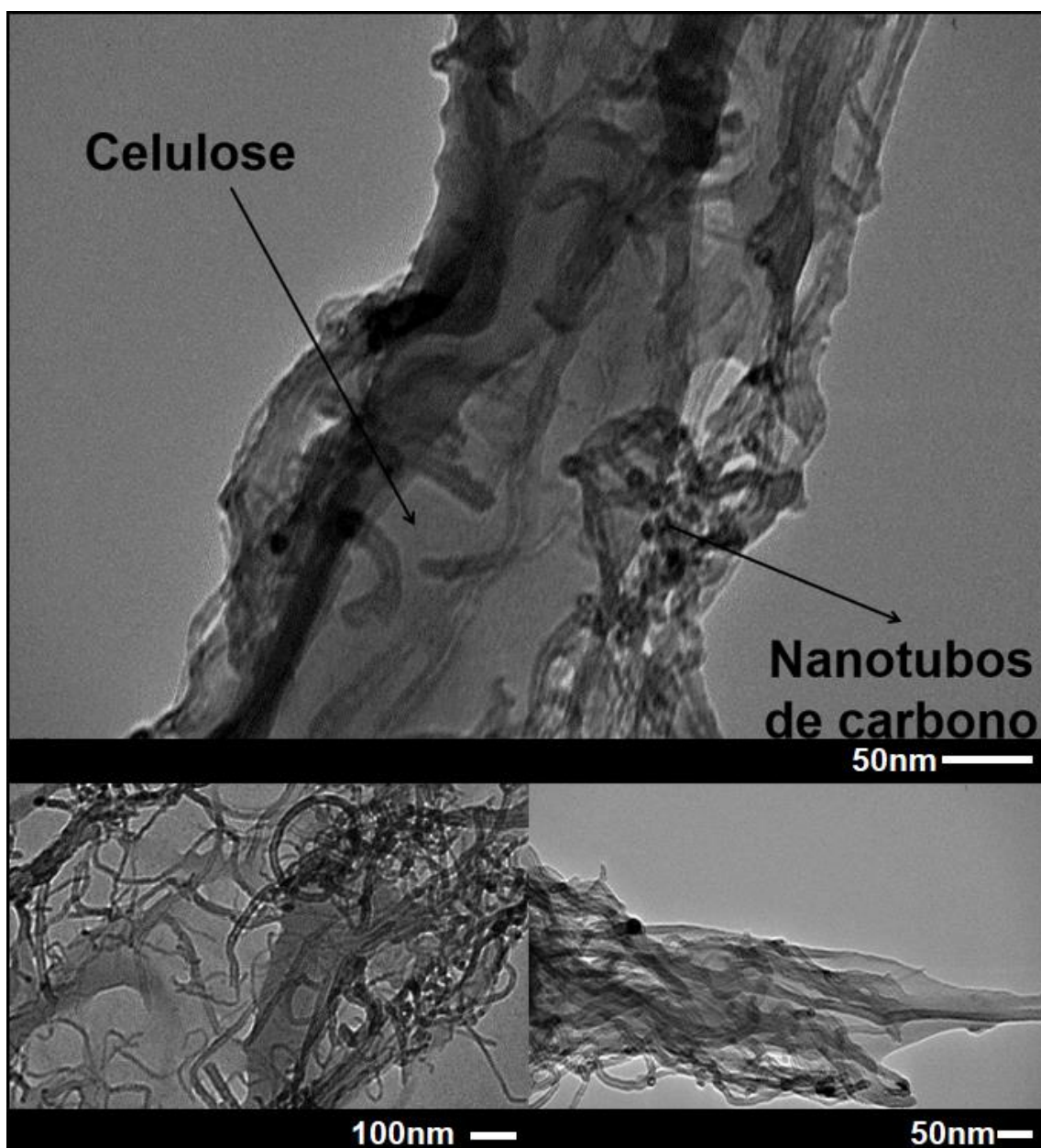


Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito em diferentes magnificações
Fonte: Autor

Ainda analisando as micrografias de transmissão percebe-se que a distribuição de nanotubos é homogênea, dado que não foram encontrados grandes emaranhados de nanotubos. Este fato corrobora com os resultados de resistência elétrica, indicando que o processo proposto foi capaz de gerar uma boa dispersão entre os componentes, resultando nesta homogeneidade, essencial para garantir uma condutividade igualitária por toda superfície do material.

5.3 – Ângulo de contato

Um dos fatores responsáveis pelo tempo de envelhecimento do supercapacitor pode ser atribuído a alta viscosidade do líquido iônico, que impede a rápida difusão do eletrólito por toda superfície e pelo interior do material.

Por meio da medida de ângulo de contato, podemos verificar este efeito, comparando o ensaio realizado com o líquido iônico com o ensaio realizado utilizando água deionizada. Analisando a Tabela 3, podemos concluir que o material é hidrofílico, dado que após 4 segundos o ângulo de contato médio foi inferior a 30° em ambos casos. A única diferença percebida é que para o líquido iônico, é necessário um maior tempo para o espalhamento e difusão do líquido iônico pela superfície e interior do material.

Ao compararmos o comportamento da água, onde em apenas 1 segundo o ângulo já é inferior a 20° , percebemos que para o líquido iônico, são necessários 5 segundos para atingir um ângulo inferior a 20° . Dado que esta é uma medida macroscópica, é possível estimar que a nível micro ou nano, o tempo necessário para uma total molhabilidade deve ser exponencialmente superior, justificando assim a necessidade de um maior tempo de envelhecimento no dispositivo.

Tabela 3 - Medidas do ângulo de contato do eletrodo capacitivo com água deionizada e o líquido iônico

Água				Líquido iônico			
Frame	Tempo	Ângulo médio	Desvio	Frame	Tempo	Ângulo médio	Desvio
0	0 seg	37,8	0,4	0	0 seg	96,8	0,45
7	0,23 seg	33,0	0,8	15	0,5 seg	34,3	1,21
10	0,33 seg	31,3	11	30	1 seg	31,0	0,6
15	0,5 seg	30,5	5	60	2 seg	29,7	0,27
23	0,76 seg	28,2	6,8	90	3 seg	25,5	6,22
30	1 seg	--	--	120	4 seg	20,9	7,1
45	1,5 seg	--	--	150	5 seg	--	--

A Figura 32 exibe as capturas de tela dos frames 0, 15, 30 e 45 extraídas dentro de um período de 1,5 segundos, onde nota-se a rápida absorção da água pelo material.

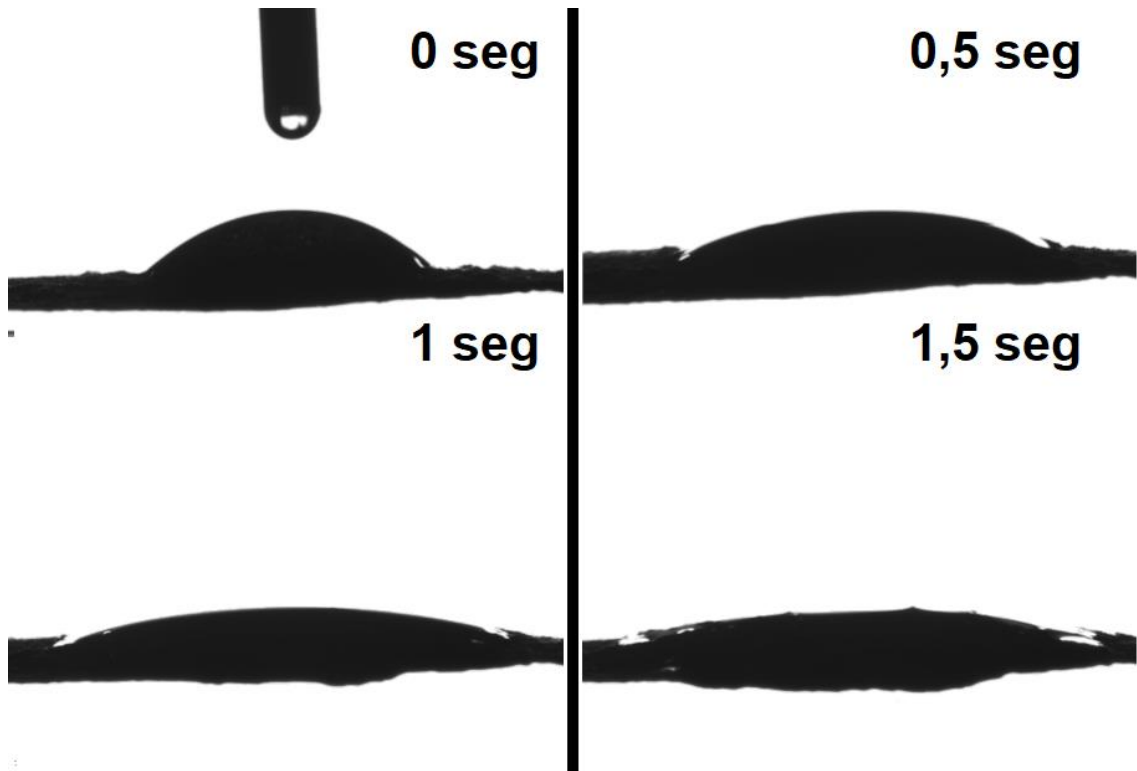


Figura 32 - Imagens do ângulo de contato com água deionizada
Fonte: Autor

A Figura 33 exhibe as capturas de tela dos frames 0, 30, 60, 90, 120 e 150, extraídas dentro de 5 segundos. Neste caso, a absorção ocorre de maneira mais lenta quando comparado a água.

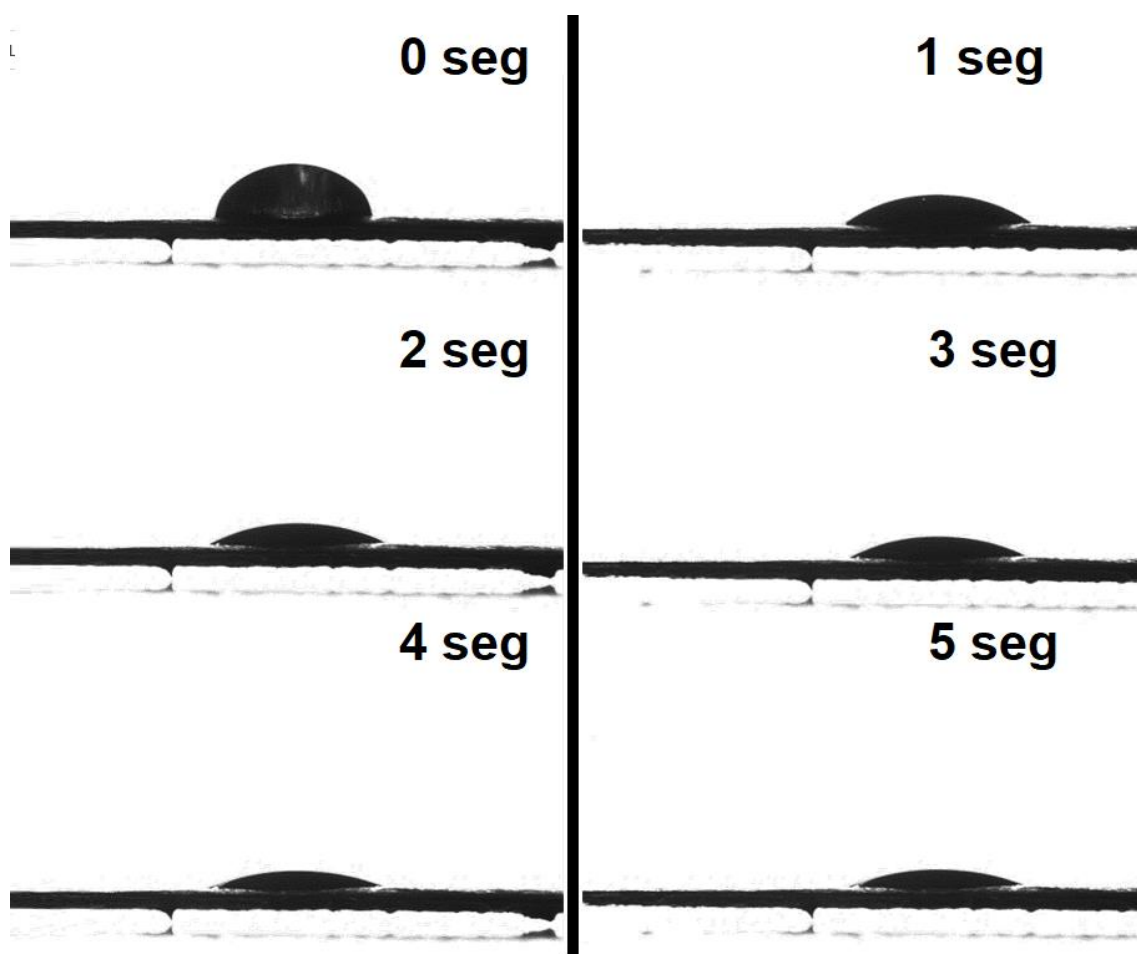


Figura 33 - Imagens de ângulo de contato com o Líquido iônico [BMIN][NTf₂]
Fonte: Autor

5.4 - Difração de Raios X

A Figura 34 exibe os difratogramas de todas as matérias primas e seus produtos, onde percebemos, em todas as amostras, a presença dos 2 picos característicos a 15.7 e 22.5 indicando uma celulose cristalina de tipo I. Também observa-se que com o processo de hidrólise tanto na celulose extraída do eucalipto quanto da banana, promoveu um aumento na intensidade dos picos, relativas ao aumento da cristalinidade, causado devido à quebra das ligações B-glicosídicas (NOREMBERG *et al.*, 2017; ROSA *et al.*, 2010).

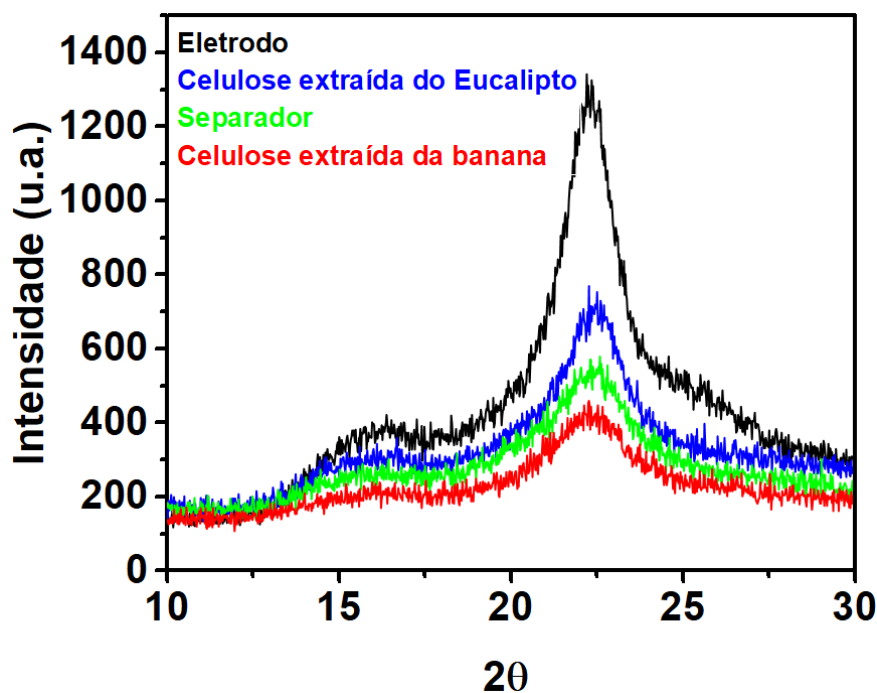


Figura 34 - Difratoograma de raios-X das matérias primas
 Fonte: Reproduzido com autorização de (NOREMBERG *et al.*, 2019)¹⁰

5.5 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Para avaliar a eficácia da hidrólise ácida e determinar o tipo de interação entre nanotubos de carbono e a celulose, foram analisadas amostras do nanocompósito com diferentes teores de nanotubos de carbono.

Baseado na análise de FTIR das amostras contendo 5 e 10% de nanotubos, quando comparadas a celulose pura (sem sofrer hidrólise ácida) observam-se as bandas típicas da celulose tipo I (3337cm^{-1} , 2895cm^{-1} , 1427cm^{-1} , 1317cm^{-1} e 897cm^{-1}), Figura 35. Não foram percebidas diferenças significativas no deslocamento dos picos ao se adicionar os nanotubos, indicando que os grupos funcionais não sofreram mudanças químicas.

As mudanças de intensidade observadas no espectro são referentes ao processo de hidrólise, que muda o tamanho da cadeia da celulose, por meio da quebra da ligação glicosídica. O único indício de alteração, é percebido no leve deslocamento do pico em 3320 para 3337 , correspondente a vibração dos

¹⁰ Cambridge University Press

grupos OH, indicando um possível processo de interação com outros grupos funcionais carboxílicos ou interação intermoleculares (Lee et al 2016; Noremborg et al 2017; Noremborg, 2017).

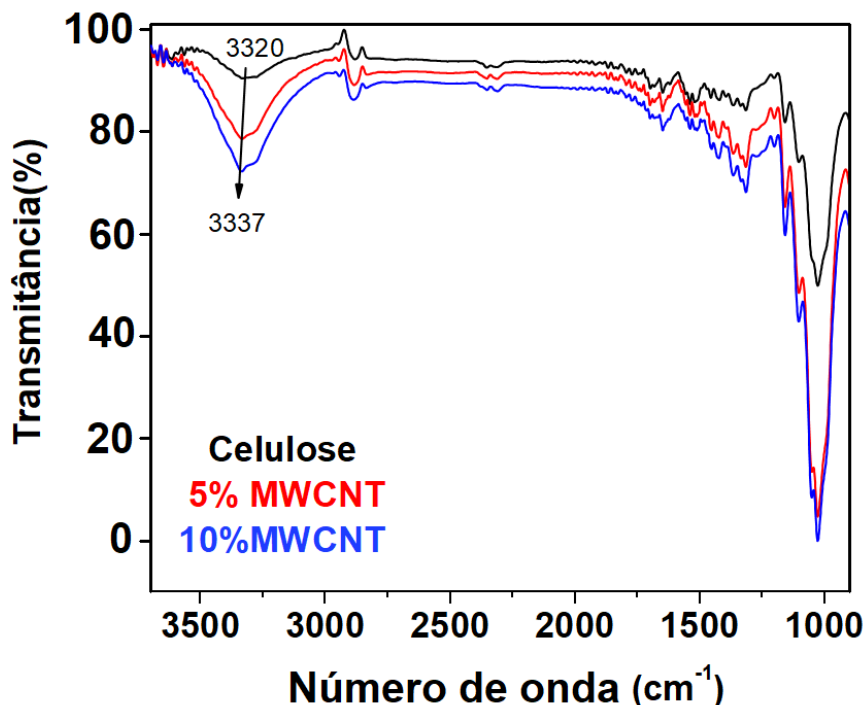


Figura 35 – Espectros de espectroscopia de infravermelho
Fonte: Autor

5.6 – Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Com o auxílio da técnica de RMN, foi possível confirmar que a reação proposta não criou nenhuma ligação covalente entre as fases do material, uma vez que as linhas de ressonância a 105 ppm (carbono C1), 70 a 80 ppm (carbonos C2, C3 e C5), 95 ppm (carbono C6), 63 a 65 ppm (carbono C4) não sofreram deslocamentos, como visualizado na Figura 36.

A alteração percebida ocorreu na ressonância do carbono C4, que é desmembrado em 2 picos, 92.2 ppm, referente a fase cristalina da celulose e 87.3, atribuído a fração de menor orientação. Logo, para a amostra sem nanotubos de carbono, a fração amorfa é dominante a fração cristalina, dada a maior intensidade de seu sinal. Ao analisarmos a amostra com 5% de nanotubos de carbono, as intensidades se revertem, intensificando a fração cristalina. Esta

alteração sugere uma interação entre os componentes (NOREMBERG *et al.*, 2017; WICKHOLM; LARSSON; IVERSEN, 1998).

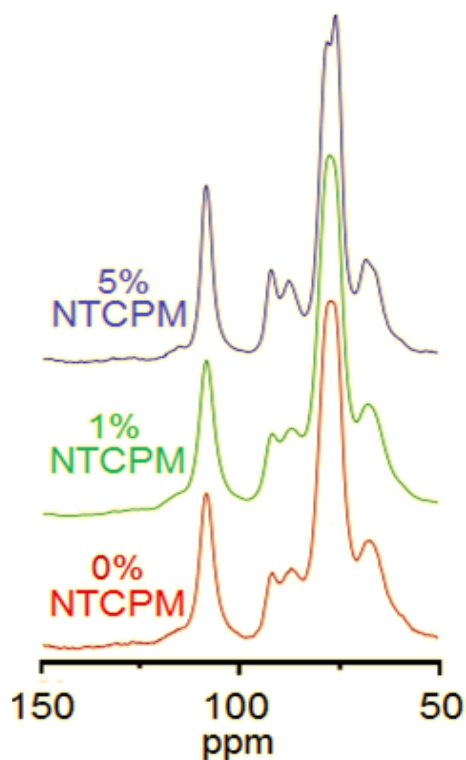


Figura 36 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C
Fonte: Reproduzido com permissão de (NOREMBERG *et al.*, 2017)¹¹

Como nenhuma reação covalente foi constatada por ambas as técnicas, mas a morfologia e as propriedades finais sugerem uma boa interação, conclui-se que os materiais interagem por meio de ligações de hidrogênio, entre as hidroxilas da celulose com as carboxilas dos nanotubos de carbono, conforme esquematizado na Figura 37.

¹¹ Elsevier

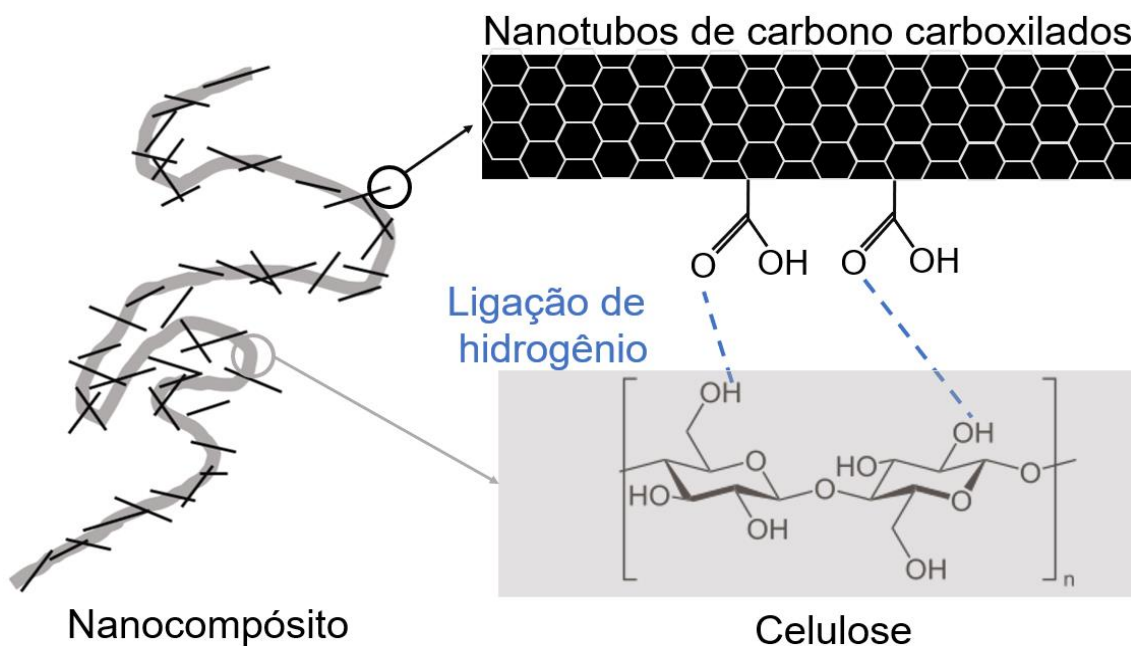


Figura 37 - Modelo representativo da interação entre celulose e nanotubos de carbono
 Fonte: Autor

5.7 – Área superficial BET

Os resultados de área superficial realizados na amostra contendo 20% de nanotubos de carbono e nas amostras de celulose hidrolisada, sem a adição de nanotubos, podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de área superficial BET e Lagmuir das amostras hidrolisadas com 0% e 20% de nanotubos de carbono.

	20%	0%
Área Superficial BET	34.0920 m ² /g	1.0828 m ² /g
	±	±
	0.3233 m ² /g	0.0550 m ² /g
Área Superficial	54.7927 m ² /g	1.6883
Lagmuir	±	±
	2.6060 m ² /g	0.0182 m ² /g

Os resultados mostram que a adição de nanotubos de carbono aumenta consideravelmente os valores de área superficial BET e Lagmuir. Este resultado já era esperado, pois os nanotubos de carbono, são nanoestruturas que apresentam elevada área superficial, devido a sua escala nanométrica e razão de aspecto.

Apesar deste significativo aumento, quando comparado a celulose hidrolisada sem os nanotubos de carbono, o valor de área superficial encontrado na amostra com 20% ainda é considerado baixo. Isto deve-se à baixa área superficial do material majoritário do compósito, a celulose, que corresponde a 80% da massa analisada.

5.8 - Caracterização eletroquímica

5.8.1 -Ensaio de envelhecimento

Dado a alta viscosidade dos líquidos iônicos quando comparados com os eletrólitos comum, especialmente os eletrólitos aquosos, percebe-se a necessidade da utilização de um processo de “envelhecimento” do dispositivo proposto antes de realizar os testes eletroquímicos. A Tabela 4 exhibe os valores de capacitância específica calculadas no dia da montagem e semanalmente, até o dia 35.

Tabela 5 - Ensaio de envelhecimento do supercapacitor

Densidade de corrente	Dia 0	Dia 7	Dia 14	Dia 21	Dia 28	Dia 35
500 mA/g	1,05 F/g	2,95 F/g	2,65 F/g	3,95 F/g	4,00 F/g	3,89 F/g
100 mA/g	1,20 F/g	3,75 F/g	4,80 F/g	4,20 F/g	6,60 F/g	6,75 F/g
50 mA/g	2,70 F/g	6,50 F/g	5,56 F/g	6,35 F/g	9,60 F/g	9,35 F/g
10 mA/g	7,65 F/g	11,15 F/g	15,55 F/g	15,25 F/g	24,1 F/g	23,40 F/g

Os resultados exibem um progressivo aumento da capacitância com o passar o tempo, até atingir um valor máximo em 28 dias. Analisando a última leitura, no dia 35, percebemos que esta variação é reduzida mantendo-se próxima ao valor do dia 28, indicando uma estabilização, atrelada ao total contato entre eletrodo e eletrólito.

Para tentar viabilizar uma redução deste prazo, foram testados aumento da temperatura durante o envelhecimento (60°C) e utilização de vácuo, porém em ambos o tempo de envelhecimento não foi significativamente reduzido e por agregarem um maior valor ao processo devido ao custo com energia elétrica, ambos mecanismos foram descartados.

A Figura 38 exibe as curvas de voltametria cíclica obtidas no dia 0 e no 28, e nos permite visualizar um aumento na variação de corrente, indicando um maior armazenamento de energia.

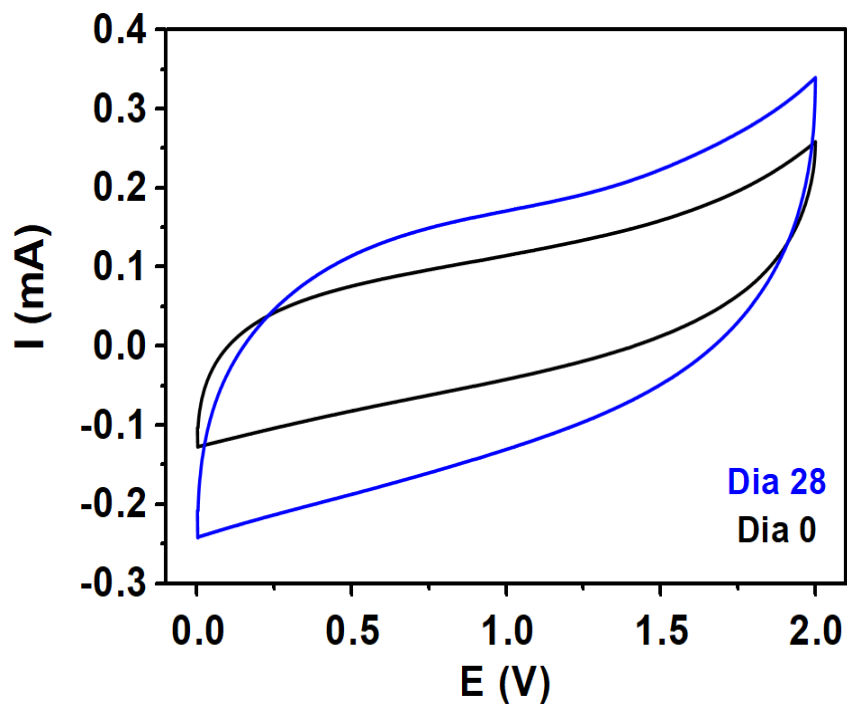


Figura 38 - Voltametria cíclica comparativa entre o dia 0 e o dia 28 à 25mV/s
Fonte: Autor

Um comportamento semelhante também foi percebido na Figura 39, onde são exibidas as curvas de carga/descarga galvanostática realizadas no dia da montagem do dispositivo e após 28 dias.

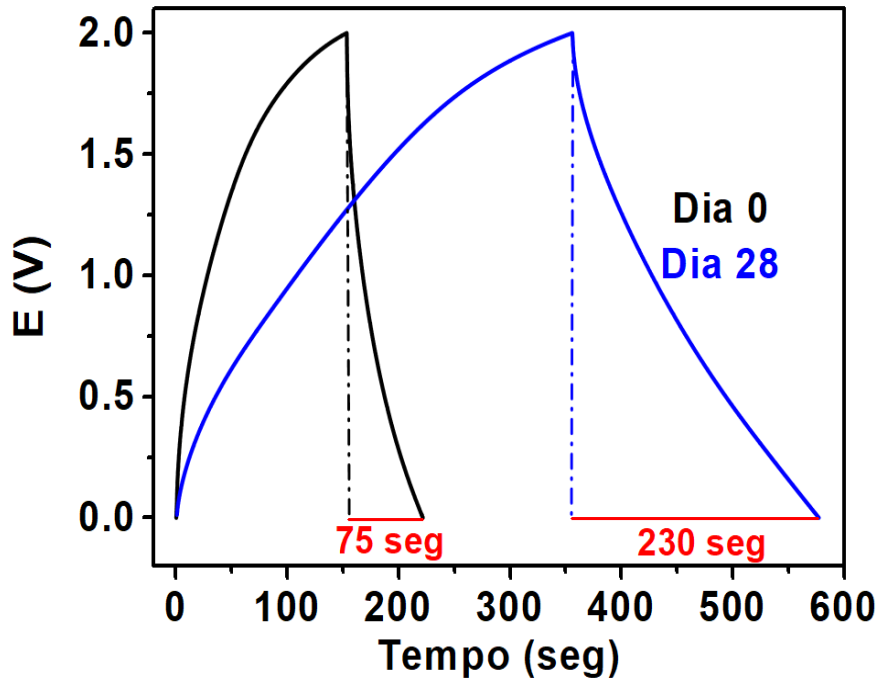


Figura 39 - Carga e descarga galvanostática do dispositivo no dia 0 e após 28 dias
 Fonte: Autor

Ao analisarmos os gráficos, fica evidente que no dia 28 o dispositivo requer mais tempo para ser atingido o potencial limite (2 V), como a corrente utilizada em ambas medidas foi a mesma, isso nos permite constatar que após os 28 dias a capacidade de armazenamento do dispositivo aumentou, dado que é necessário um maior tempo de carga e de descarga.

5.8.2 - Voltametria cíclica

Utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi possível obter os voltamogramas, apresentados na Figura 40. Ao observarmos sua forma, podemos concluir que ela apresenta um comportamento simétrico, com ausência de picos e forma tendendo a retangular, principalmente nas curvas obtidas em baixas taxas de varredura, como à 2, 5 e 25 mV/s por exemplo.

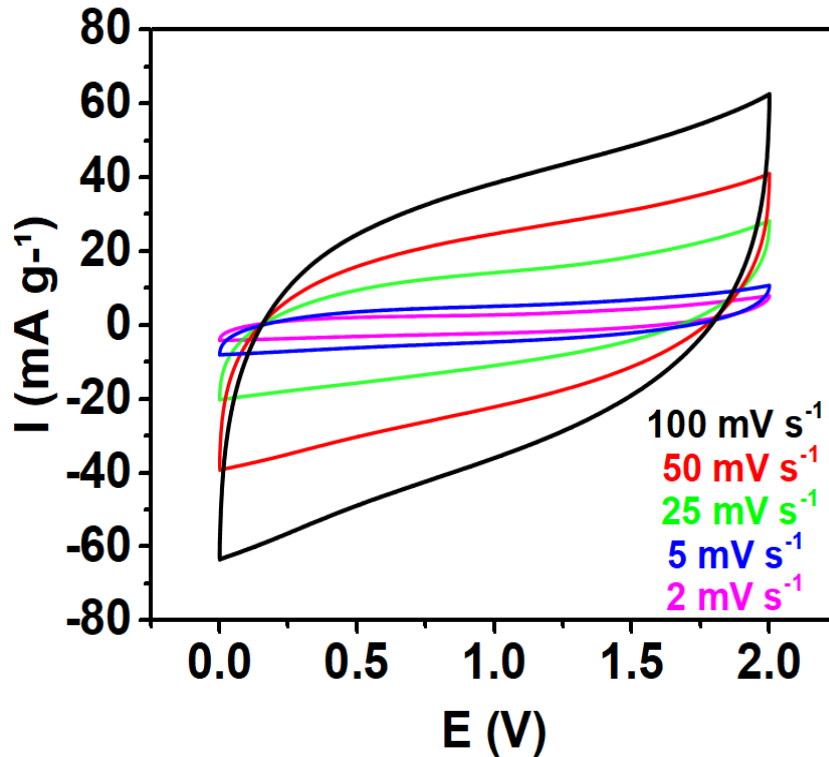


Figura 40 - Voltametria cíclica do supercapacitor em diferentes taxas de varreduras
 Fonte: Reproduzido com autorização de (NOREMBERG *et al.*, 2019) ¹²

Estas características indicam um comportamento capacitivo do material, dado que nenhum processo de oxirredução significativo ocorreu durante as varreduras, caracterizando a ausência de picos. Sua simetria e forma retangular, são característicos de um mecanismos de armazenamento de energia em dupla camada elétrica, pois ao se analisar o comportamento da corrente com o aumento do potencial, percebe-se que ao iniciar o processo de varredura a corrente sofre um abrupto aumento, mas que se estabiliza em uma leve crescente linear, caracterizando assim, uma corrente capacitiva, onde os elétrons vão sendo adsorvidos na superfície do material ativo.

Este mecanismo de armazenamento apresenta inúmeras vantagens, pois não degrada o material, visto que as cargas ficam retidas em sua superfície por eletroestática. Este fato faz com que os capacitores tenham alta densidade de potência, pois a carga está disponível para uso imediato, e pode ser facilmente

¹² Cambridge University Press

removida, uma vez que a interação dos elétrons com a superfície é considerada fraca. Se compararmos com uma bateria, que necessita realizar uma reação química para liberar os elétrons, causando a consequente baixa densidade de potência, dado que o tempo de reação é uma limitante na transformação de energia química para elétrica.

A Figura 41, exibe os resultados de capacitância específica calculados por meio das curvas de voltametria cíclica nas diferentes velocidades de varreduras testadas.

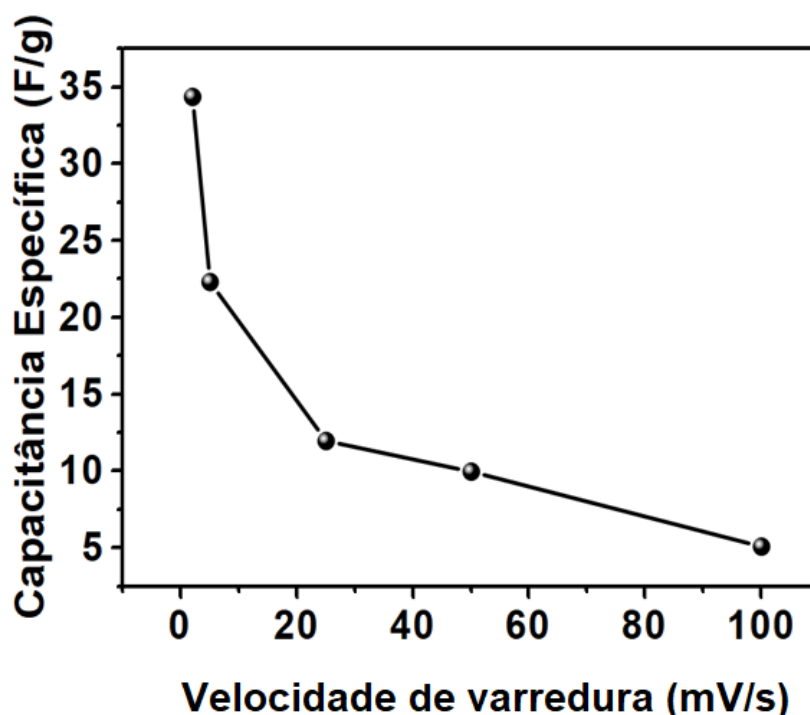


Figura 41 - Gráfico de capacitância específica calculada por voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura
Fonte: Autor

Através das imagens fica evidente que os valores de capacitância são superiores em baixas velocidade de varredura, e que sofrem uma redução abrupta quando aumentados. Este comportamento é esperado, porém com uma redução de capacitância mais branda. Neste caso, este comportamento deve-se ao fato da alta viscosidade do líquido iônico utilizado como eletrólito, pois por apresentar uma baixa mobilidade iônica, necessita de um maior tempo para realizar o processo difusional de formação da dupla camada elétrica.

5.8.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram avaliados os fenômenos eletrônicos interfaciais entre o eletrodo e o eletrólito. Para facilitar o entendimento da técnica bem como os fenômenos que ocorrem durante o processo, foi utilizado um circuito elétrico equivalente (CEE), Figura 42

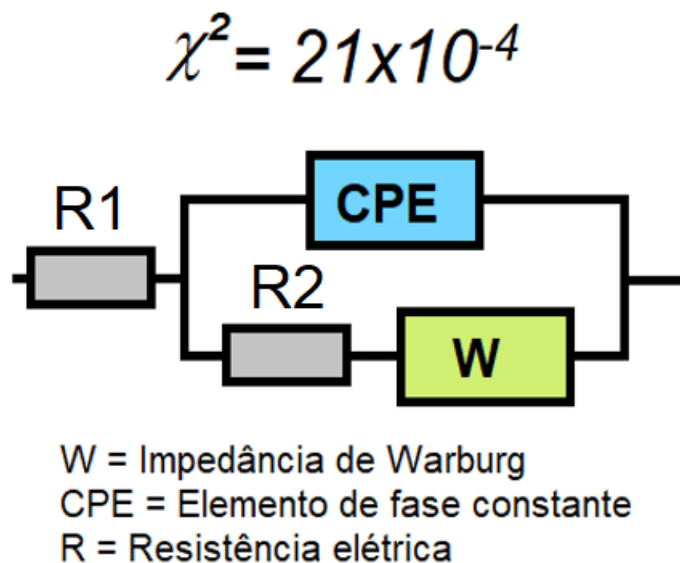


Figura 42 - Circuito elétrico equivalente do supercapacitor
Fonte: Autor

Este circuito elétrico equivalente, representa o sistema eletroquímico do dispositivo montado, bem como cada componente elétrica que o constitui. Para sua validação, foi realizada uma simulação no software IVIUMSoft entre os dados obtidos experimentalmente, exibidos no gráfico Nyquist da Figura 36. O ajuste (χ^2) entre os dados experimentais e os dados simulados foi de 21×10^{-4} , um valor adequado, dado que é considerado um bom valor de ajuste, valores na ordem de 10^{-3} ou inferior (HOLZAPFEL *et al.*, 2003).

A Tabela 5, exibe os valores de cada parâmetro extraído desta simulação.

Tabela 6 - Parâmetros do circuito elétrico equivalente proposto

Componente	Valor	Erro	Unidade
R1	30,71	5,03e ⁻⁴	Ohm
R2	78,82	3,01	Ohm
W	3,04e ³	4,67e ¹	1/(ohm sqrt(Hz))
CPE	1,40e ⁻⁴	5,5e ⁻⁷	--
N	0,71	9,69e ⁻⁵	--

Analisando o circuito e seus parâmetros notamos que o sistema é composto por resistências, que estão representadas pelos resistores (R1 e R2), pela impedância de Warburg (W), e por um Elemento de fase constante.

Estas resistências representam a resistência elétrica do eletrólito e a resistência à transferência de carga elétrica interfacial. A impedância de Warburg está presente no sistema pois existe uma resistência associada ao processo de difusão interfacial entre o eletrodo e o eletrólito. A presença do elemento de fase constante representa um eletrodo capacitivo de caráter resistivo e com um desvio do comportamento ideal (N=1). A utilização deste elemento ainda indica a presença de uma dupla camada difusa e a presença de uma alta rugosidade superficial nos eletrodos capacitivos (JORCIN *et al.*, 2006; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015)

Estes parâmetros propostos colaboram para o entendimento do Gráfico de Nyquist da Figura 43, pois nota-se a ausência do semicírculo na região de alta frequência. Esta ausência é justificada pela ausência de um processo difusional quando a frequência é alta. Isto ocorre pois em alta frequência o tempo para resposta é curto, não permitindo um processo difusional completo na última camada

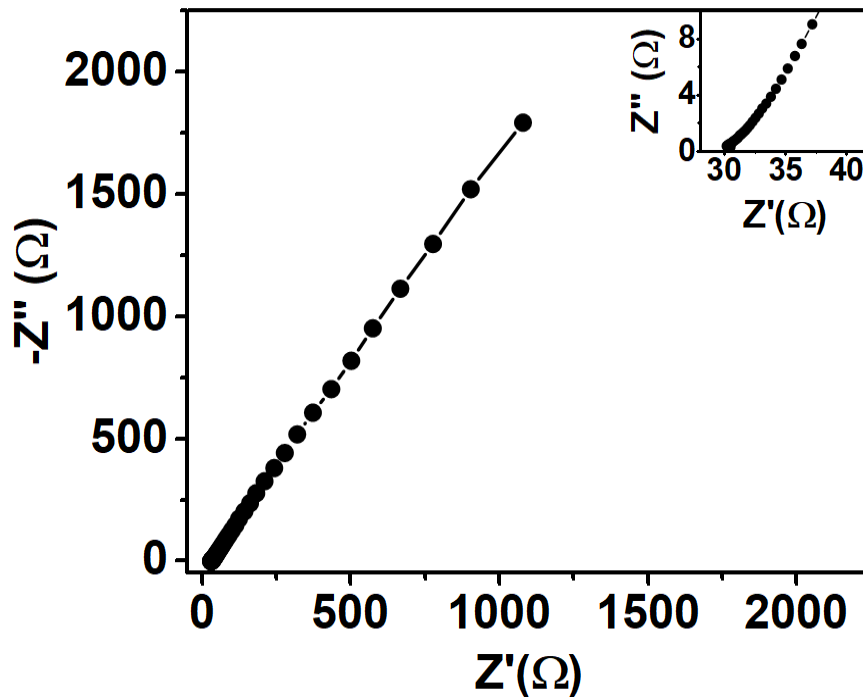


Figura 43 - Gráfico Nyquist do supercapacitor
 Fonte: Reproduzido com autorização de (NOREMBERG *et al.*, 2019)¹³

Analisando a região de baixa frequência (direita do gráfico), nota-se que a inclinação da curva é de aproximadamente 45° , o que confirma a presença de impedância de Warburg, uma componente associada a difusão iônica em capacitores. Sua presença indica a dependência da difusão no processo de formação da dupla camada.

Este comportamento de resistência difusional e ausência de semicírculo na região de alta frequência podem ser relacionados a baixa mobilidade iônica dos íons presente no líquido iônico, associada a presença de resistências elétricas no sistema. Os íons presentes no eletrólito utilizado, por serem consideravelmente maiores que os íons convencionais apresentam intrinsecamente esta dificuldade difusional, aumenta a resistência iônica do sistema.

Estes fatores corroboram para que a melhor performance do dispositivo fique restrito a utilização de um processo de carga lenta, que proporcione maior

¹³ Cambridge University Press

tempo para o processo de difusão ser completo. Sendo assim, em altas frequências, o material não possui tempo para completar seu processo difusional, retardando o sinal de resposta, que acaba caracterizando a curva, com a ausência do semicírculo na região de alta frequência.

5.8.4 - Carga/Descarga galvanostática

Com a técnica de carga/descarga foi possível novamente confirmar um comportamento capacitivo do dispositivo proposto, dado o perfil triangular da curva, especialmente em altas densidades de corrente, Figura 44. Nota-se também a ausência de um IR drop significativo, indicando uma baixa resistência em série equivalente no dispositivo, o que pode justificar a boa performance apresentada. Utilizando as curvas, foram calculadas as capacitâncias específicas, que estão exibidas na Tabela 5. Nota-se que para menores densidade de corrente o valor de capacitância é maior, pois nestas condições o dispositivo é completamente carregado e descarregado.

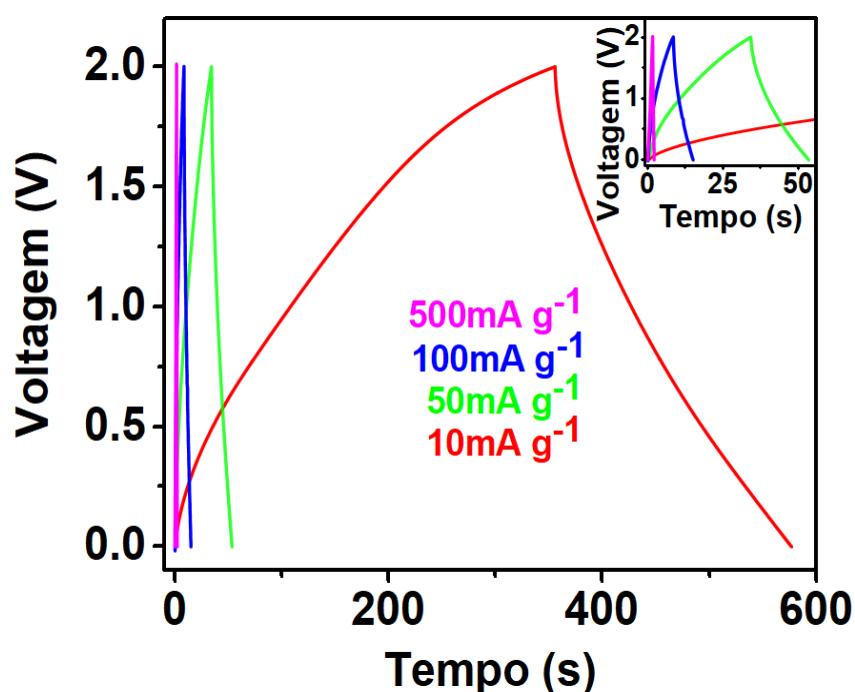


Figura 44 - Ensaio de carga/descarga galvanostática do supercapacitor à diferentes densidades de corrente

Fonte: Reproduzido com autorização de (NOREMBERG *et al.*, 2019)¹⁴

¹⁴ Cambridge University Press

Por meio da convergência de todas técnicas eletroquímica é possível concluir que o material apresenta um caráter capacitivo com mecanismo de armazenamento energético em dupla camada. Porém, quando em altas taxas de varredura, altas frequência e altas densidade de corrente foram impostas ao dispositivo, percebe-se que uma acentuada redução de performance ocorreu., como nota-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de capacitância específica calculados por diferentes técnicas eletroquímicas

Voltametria cíclica		Carga/descarga galvanostática		Impedância eletroquímica	
<i>Velocidade de varredura (mV/s)</i>	<i>Ce (F/g)</i>	<i>Densidade de corrente (mA/g)</i>	<i>Ce (F/g)</i>	<i>Frequência (Hz)</i>	<i>Ce (F/g)</i>
2	34,37	10	28,24	0.01	16,34
5	22,32	50	12,13	-	-
25	11,96	100	8,57	-	-
50	9,96	500	5,43	-	-
100	5,08	-	-	-	-

Esta limitação ocorre quando a densidade de corrente, velocidade de varredura e frequência são altas, independentemente da técnica utilizada, o tempo que um capacitor tem para atingir o potencial pré-determinado é menor.

Logo, outros fatores têm que corroborar para que a performance seja mantida. No caso do material aqui proposto, a utilização do líquido iônico, que apresenta alta viscosidade e conseqüente lenta difusão, é altamente dependente do tempo, pois para garantir o total carregamento do dispositivo, é necessário que todo o cátion do eletrólito esteja interagindo com os elétrons que chegam a superfície do eletrodo negativo e todo ânion ao eletrodo positivo. Por conseqüência, quando o tempo é curto, dada sua baixa mobilidade iônica, o LI não consegue acessar toda superfície do material, gerando apenas um carregamento parcial, reduzindo os valores de capacitância obtidos (Thangavel, 2018).

5.8.5 - Estabilidade

Apesar da dependência do tempo nos processos de carga e descarga do dispositivo construído, ele mostrou uma excelente estabilidade. Na Figura 34 podemos observa o comportamento na retenção de carga em função do número de ciclos de carga e descarga realizada a 20 mA/s.

Esta corrente foi utilizada pois convencionalmente os ensaios de vida útil em serviço de capacitores consideram que o tempo mínimo de cada ciclo deve ser superior a 15 segundos. Utilizando a corrente de 20 mA/s o tempo médio de cada ciclo foi de 20 segundos.

Como podemos observar na Figura 45, o supercapacitor apresentou uma expressiva retenção de 99,95% da capacitância inicial, mesmo decorridos 5000 ciclos de carga e descarga. Este resultado é extremamente satisfatório, pois mostra a robustez do dispositivo e sua significância em um dos pontos mais falhos dos supercapacitores renováveis apresentados na literatura até então.

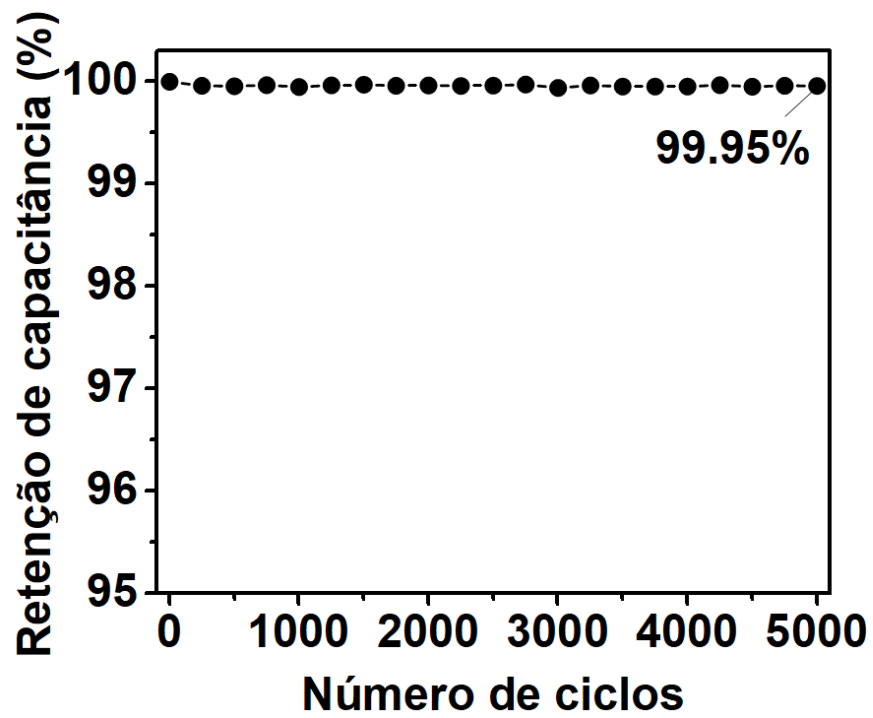


Figura 45 - Ensaio de estabilidade cíclica do dispositivo
Fonte: Autor

Na Tabela 8 podemos comparar este resultado com materiais similares encontrados na literatura.

Tabela 8 - Resultados de retenção de capacitância em trabalhos similares encontrados na literatura

Material	Retenção	Número de ciclos	Referência
Celulose/MWCNT	99,95%	5000	Este trabalho
Celulose bacteriana com polipirrol	94,50%	5000	(LI <i>et al.</i> , 2014)
Celulose com NTC e fluoreto de polivinilideno (PVDF)	96,90%	2500	(HU <i>et al.</i> , 2013)
Celulose com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT)	91%	2500	(ANOTHUMAKKOOL <i>et al.</i> , 2015)
Celulose com Polianilina (PAN)	81%	1000	(LIU, S. <i>et al.</i> , 2014)
Celulose impregnada com Polianilina e Nylon	61%	1000	(DEVARAYAN <i>et al.</i> , 2015)
Nanofibras de celulose com grafeno e polianilina	78,92%	1000	(CHEN, Z. <i>et al.</i> , 2016)
Celulose com polipirrol e grafeno	94%	2000	(ADHIKARIA <i>et al.</i> , 2015)
Polianilina com nanotubos de carbono de paredes simples	90,2%	3000	(WU <i>et al.</i> , 2017)
Celulose com polipirrol e nanotubos de carbono	65,4%	5000	(JYOTHIBASU; KUO; LEE, 2019)
Acetato de celulose com nanotubos de carbono e nanopartículas de prata	75,92%	1000	(GUAN <i>et al.</i> , 2019)

Comparando o resultado obtido com a literatura fica claro a alta estabilidade obtida no processo proposto. Vale destacar ainda que mesmo utilizando materiais de alta performance capacitiva, como polianilina, nanopartículas, polipirrol e nanotubos de carbono de paredes simples, os autores não conseguiram uma retenção próxima de 100%.

6 - Conclusão

Através das metodologias propostas, foi possível obter um nanocompósito a base de celulose e nanotubos de carbono. Utilizando estes materiais, foi montado um dispositivo supercapacitor de dois eletrodos, onde se utilizou como eletrólito o líquido iônico [Bmin][NTf₂].

A reação de hidrólise proposta para obtenção do compósito mostrou-se eficiente, uma vez que apesar de não gerar uma ligação covalente entre as fases, foi capaz de criar uma forte interação física, proporcionando ao compósito uma boa distribuição da carga na matriz, bem como uma boa adesão entre elas.

Utilizando o nanocompósito em forma de dispersão, foi possível revestir de maneira eficiente os coletores de corrente por meio da técnica de drop-casting, originando os eletrodos capacitivos. Utilizando esta técnica, foi possível aumentar a reprodutibilidade dos eletrodos, bem como controlar sua espessura, mantendo-a constante para todas amostras produzidas.

Com a análise dos valores de resistência elétrica, foi possível concluir que para viabilizar a aplicação do material em dispositivos de armazenamento de energia, o nanocompósito deve apresentar uma carga de nanotubos de 20% em peso em relação ao peso total do eletrodo. Nesta quantidade, o valor médio de resistência elétrica fica próximo de 100 ohms, e apresenta um desvio de aproximadamente 10 ohms. Assim conclui-se que com esta adição temos um material condutor e com condutividade homogênea em toda superfície do material.

Por meio das caracterizações químicas e estruturais, podemos concluir que o compósito obtido está interagindo por meio de ligações de hidrogênio, entre as carboxilas, presentes nos nanotubos de carbono, com as hidroxilas, presente na estrutura da celulose.

Baseado em um processo já estabelecido na literatura, foi possível extrair e purificar a celulose dos talos da casca da banana. Este material foi então utilizado para obtenção da esponja celulósica pelo processo de hidrólise ácida.

Pode-se concluir que os processos empregados nesta extração/transformação foram eficientes, uma vez que se obteve uma polpa celulósica tridimensional, similar a uma esponja. Este material foi então prensado e foi possível obter um material com estrutura porosa, o que é desejável em materiais utilizados como separador eletroquímico. Utilizando a mesma massa, o mesmo molde, e a mesma carga na prensa, foi possível manter o processo de obtenção dos separadores homogêneos, obtendo-se filmes com a mesma espessura, garantindo assim a reprodutibilidade.

Com o auxílio das técnicas de microscopia foi possível concluir que a morfologia do material obtido corresponde ao mecanismo proposto, pois foi possível visualizar a boa interação e dispersão dos nanotubos sobre a superfície das fibras de celulose.

Ao realizar as caracterizações eletroquímica no dispositivo, foi possível concluir que ele apresenta uma boa performance, exibindo 34,37 F/g de capacitância específica. A substituição do eletrólito pelo líquido iônico mostrou-se como fator decisivo para o incremento das propriedades capacitivas do dispositivo. Baseado nas técnicas eletroquímica foi possível também concluir que dada a alta viscosidade e baixa mobilidade iônica, o dispositivo apresentou uma grande dependência de tempo para realizar um processo de carga completo.

Como consequência a utilização do dispositivo fica condicionada a utilização de baixas taxas de carregamento, pois para uma melhor performance, é necessário um maior tempo para permitir que os processos difusivos de armazenamento de energia em dupla camada elétrica sejam completos.

Apesar desta limitação, a utilização do líquido iônico proporcionou um excelente ganho na estabilidade eletroquímica, permitindo que o dispositivo apresente uma retenção de carga de aproximadamente 100%, mesmo após 5000 ciclos de carga/descarga.

Por fim, se conclui que utilizando processos simples e de baixo custo foi possível desenvolver um dispositivo supercapacitor de dois eletrodos que

mostrou uma boa viabilidade de para utilização em sistema de armazenamento de energia de carga lento. Do ponto de vista ambiental o dispositivo mostra-se promissor, uma vez que é inteiramente baseado em matérias a base de carbono, renováveis e livres de solventes. Outro ponto positivo é a fácil escalabilidade industrial que o material apresenta, pois pode ser inteiramente obtido de materiais comerciais padronizados, e se utiliza de processos simples e corriqueiros na indústria.

Cabe ressaltar que este material ainda possui inúmeras possibilidades de melhoria, sendo possível assim abrandar as limitações apresentadas neste trabalho. Na próxima seção serão apresentadas sugestões para realizar estas melhorias em trabalhos futuros.

7 - Trabalhos futuros

Dado o potencial do trabalho aqui apresentado fica como possibilidade de melhorias para trabalhos futuros os seguintes pontos:

- Visto que o Líquido iônico é o componente de maior valor comercial, fica como sugestão explorar eletrólitos alternativos, como géis iônicos poliméricos. Esta melhoria, caso positiva pode reduzir o custo, deixando o capacitor ainda mais viável economicamente

- Testar a obtenção dos compósitos em escala maior, para verificar sua reprodutibilidade e confirmar uma possível viabilidade comercial;

- Substituir os nanotubos de carbono por grafeno e seus derivados como o grafeno induzido por laser, que apresenta um processo de obtenção de baixo custo, viabilizando sua aplicação.

- Aumentar a carga de material ativo e testar diferentes líquidos iônicos de maior mobilidade, a fim de melhorar a performance como um todo, mas especialmente a densidade de potência.

- Testar novos métodos de conformação do eletrodo, como por exemplo, liofilização, spin coating ou rotogravura (Doctor Blade).

- Modificar o dispositivo para obter um dispositivo flexível, através da eliminação ou substituição dos coletores de corrente de aço inoxidável.

- Explorar novas aplicações como sensores de gás, biosensores e coletores de corrente em baterias.

Referências Bibliográficas

A.DE.ADHİKARIA *et al.* Effect of Waste Cellulose Fibre on Charge Storage Capacity of Polypyrrole and Graphene/polypyrrole Electrodes for Supercapacitor Application. *RSC Advances*, v. 5, n. 35, p. 27347–27355, 2015.

ALANO, J. H. *et al.* A Simple and Complete Supercapacitor Characterization System Using a Programmable Sourcemeter. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 11, n. 2, 2019.

ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy*, v. 179, p. 350–377, 2016.

ANOTHUMAKKOO, B. *et al.* Novel scalable synthesis of highly conducting and robust PEDOT paper for a high performance flexible solid supercapacitor. *Energy and Environmental Science*, v. 8, n. 4, p. 1339–1347, 2015.

Bard. A; Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2ed, Wiley 2000.

BASIRICÒ, L.; LANZARA, G. A monolithic functional film of nanotubes/cellulose/ionic liquid for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 271, p. 589–596, 2014.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science (New York, N. Y.)*, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002.

BO, Z. *et al.* One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal. *Carbon*, v. 50, n. 12, p. 4379–4387, 2012.

BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society*, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.

CAI, J. *et al.* High-Performance Supercapacitor Electrode Materials from Cellulose-Derived Carbon Nanofibers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 27, p. 14946–14953, 2015.

CARREÑO, N. L. V. *et al.* *Advances in nanostructured cellulose-based biomaterials*. [S.l: s.n.], 2017.

CHEN, Q. *et al.* Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors. *RSC Advances*, v. 4, n. 68, p. 36253, 2014.

CHEN, Z. *et al.* Electrochemical properties of cellulose nanofiber/graphenenanosheet/polyaniline composite film. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, n. 12, p. 9800–9811, 2016.

CHRISTEN, T.; CARLEN, M. W. Theory of ragone plots. *Journal of Power Sources*, v. 91, n. 2, p. 210–216, 2000.

DAI, Y.-H. *et al.* Facile fabrication of manganese phosphate nanosheets for supercapacitor applications. *Ionics*, p. 1–9, 2016. Disponível em:

DENG, L. *et al.* Supercapacitance from cellulose and carbon nanotube nanocomposite fibers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 5, n. 20, p. 9983–9990, 2013.

DEVARAYAN, K. *et al.* Flexible transparent electrode based on PANi nanowire/nylon nanofiber reinforced cellulose acetate thin film as supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, v. 273, p. 603–609, 2015.

DÍAZ, M.; ORTIZ, A.; ORTIZ, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 469, p. 379–396, 2014.

ELGRISHI, N. *et al.* A Practical Beginner ' s Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, p. 197–206, 2017.

FRACKOWIAK, E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy. *Carbon*, v. 39, p. 937–950, 2001.

FUMAGALLI, E. The many lives of energy storage. *Nature Energy*, n. June, p. 1–2, 2016.

GOR, G. Y. *et al.* A Model for the Behavior of Battery Separators in Compression at Different Strain/Charge Rates. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 161, n. 11, p. 3065–3071, 2014.

GOYANES, S. *et al.* Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond and Related Materials*, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.

GUAN, X. *et al.* Direct Writing Supercapacitors Using a Carbon. *Polymers*, v. 11,

n. 973, 2019.

GUI, Z. *et al.* Natural Cellulose Fiber as Substrate for Supercapacitor. *ACS Nano*, v. 7, n. 7, p. 6037–6046, 2013.

HOLZAPFEL, M. *et al.* First lithiation and charge / discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 546, p. 41–50, 2003.

HSU, H. H.; ZHONG, W. Nanocellulose-Based Conductive Membranes for Free-Standing Supercapacitors: A Review. *Membranes*, v. 9, n. 6, p. 74, 2019.

HU, L. *et al.* Silicon-conductive nanopaper for Li-ion batteries. *Nano Energy*, v. 2, n. 1, p. 138–145, 2013.

JORCIN, J. B. *et al.* CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 8–9, p. 1473–1479, 2006.

JYOTHIBASU, J. P.; KUO, D. W.; LEE, R. H. Flexible and freestanding electrodes based on polypyrrole/carbon nanotube/cellulose composites for supercapacitor application. *Cellulose*, v. 26, n. 7, p. 4495–4513, 2019.

KANG, Y. J. *et al.* All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose papers, carbon nanotubes, and triblock-copolymer ion gels. *ACS Nano*, v. 6, n. 7, p. 6400–6406, 2012.

KHARE, K. S.; KHABAZ, F.; KHARE, R. Effect of Carbon Nanotube Functionalization on Mechanical and Thermal Properties of Cross-Linked Epoxy – Carbon Nanotube Nanocomposites: Role of Strengthening the Interfacial Interactions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014.

KIM, D.-H. *et al.* Conductive carbon nanotube paper by recycling waste paper. *RSC Adv.*, v. 5, n. 41, p. 32118–32123, 2015.

KOWALSKA, I. Nanofiltration -ion exchange system for effective surfactant removal from water solutions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 4, p. 887–894, 2014.

KULOVA, T. L. New Electrode Materials for Lithium – Ion Batteries (Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 49, n. 1, p. 1–25, 2013.

LI, S. *et al.* Freestanding bacterial cellulose-polypyrrole nanofibres paper electrodes for advanced energy storage devices. *Nano Energy*, v. 9, p. 309–317, 2014.

LIIVAND, K. *et al.* Separator Materials Influence on Supercapacitors Performance in Viscous Electrolytes. *ECS Transactions*, v. 64, n. 20, p. 41–49, 2015.

LISERRE, M.; SAUTER, T.; HUNG, J. Y. Future Energy Systems. *IEEE INDUSTRIAL ELECTRONICS MAGAZINE*, n. March, p. 18–37, 2010.

LIU, C. *et al.* Potentiostatically synthesized flexible polypyrrole/multi-wall carbon nanotube/cotton fabric electrodes for supercapacitors. *Cellulose*, v. 23, n. 1, p. 637–648, 2016. Disponível em:

LIU, S. *et al.* Evolution of cellulose into flexible conductive green electronics: A smart strategy to fabricate sustainable electrodes for supercapacitors. *RSC Advances*, v. 4, n. 64, p. 34134–34143, 2014.

LOKHANDE, V. C. *et al.* Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 682, p. 381–403, 2016.

LONG, J. W. *et al.* Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin*, v. 36, n. 7, p. 513–522, 2011.

MOUSAVI, M. P. S. *et al.* Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, n. 5, p. 3396–3406, 2016.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2006.

NOREMBERG, B. S. *et al.* From banana stem to conductive paper: A capacitive electrode and gas sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 240, p. 459–467, 2017.

NOREMBERG, B. S. *et al.* Renewable supercapacitors based on cellulose/carbon nanotubes/[Bmim][NTf₂] ionic liquid. *MRS Communications*, p. 34–37, 2019.

OH, S. Y. *et al.* Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005.

PAPADOPOULOS, E. Heron of Alexandria (c. 10–85 AD). *Distinguished Figures in Mechanism and Machine Science*, p. 217–245, 2007.

PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose*, v. 21, p. 417–432, 2014.

POPE, M. A. *et al.* Supercapacitor Electrodes Produced through Evaporative Consolidation of Graphene Oxide-Water-Ionic Liquid Gels. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 160, n. 10, p. 1653–1660, 2013.

PUNCKT, C. *et al.* Electrochemical Performance of Graphene as Effected by Electrode Porosity and Graphene Functionalization. *Electroanalysis*, v. 22, n. 23, p. 2834–2841, 2010.

REZVANIZANIANI, S. M. *et al.* Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility. *Journal of Power Sources*, v. 256, p. 110–124, 2014.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

ROEBROEKS, W.; VILLA, P. On the earliest evidence for habitual use of fire in Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 108, n. 13, p. 5209–5214, 2011.

ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.

SAWYER, J. S. Man-made Carbon Dioxide and the “Grenhouse” Effect. *Nature*, v. 238, p. 37, 1972.

SILVA, R. M. *et al.* Flexible cellulose-carbon nanotube paper substrate decorated with PZT: sensor properties. *MRS Advances*, v. 3, n. May, p. 1–8, 2017..

SILVA, R. M. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of niobium pentoxide/carbon nanotubes composites. *Journal of Materials Research*, v. 34, n. 4, p. 592–599, 2019.

SINGANUSONG, R. *et al.* Extraction and Properties of Cellulose from Banana Peels. *Suranaree J. Sci. Technol.*, v. 21, n. 3, p. 14, 2013.

SOLANGI, K. H. *et al.* A review on global solar energy policy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 4, p. 2149–2163, 2011.

STIPS, A. *et al.* On the causal structure between CO₂ and global temperature. *Scientific Reports*, v. 6, n. February, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep21691>>.

SU, H. *et al.* Predicting the capacitance of carbon-based electric double layer capacitors by machine learning. *Nanoscale Advances*, v. 1, n. 6, p. 2162–2166, 2019.

SZUBZDA, B. *et al.* Polymer membranes as separators for supercapacitors. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 117, n. 4, p. 1801–1809, 2014.

THESING, A. *et al.* Tunable graphene oxide inter-sheet distance to obtain graphene oxide-silver nanoparticle hybrids. *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 3, p. 1285–1290, 2019.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 2, p. 797, 2012.

WANG, Y.; IQBAL, Z.; MALHOTRA, S. V. Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes. *Chemical Physics Letters*, v. 402, n. 1–3, p. 96–101, 2005.

WANG, Z. *et al.* Cellulose-based Supercapacitors: Material and Performance Considerations. *Advanced Energy Materials*, v. 7, n. 18, p. 1–22, 2017.

WICKHOLM, K.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. Assignment of non-crystalline forms in cellulose I by CP/MAS 13C NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 312, n. 3, p. 123–129, 1998.

WITZE, A. Tiny space fleet could track CO₂. *Nature*, v. 562, p. 2015, 2018.

WU, G. *et al.* High-performance Supercapacitors Based on Electrochemical-induced Vertical-aligned Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanocomposite Electrodes. *Scientific Reports*, v. 7, n. March, p. 1–8, 2017.

XU, J. *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, v. 195, p. 351–364, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>>.

XU, S. *et al.* Flexible Piezoelectric PMN – PT Nanowire-Based Nanocomposite and Device. *Nano Letters*, v. 13, p. 1–6, 2013.

YANG, C. *et al.* High-performance all-solid-state supercapacitor based on the assembly of graphene and manganese(II) phosphate nanosheets. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 33, p. 18884–18891, 2014.

YANG, X. *et al.* Cellulose Nanocrystal Aerogels as Universal 3D Lightweight Substrates for Supercapacitor Materials. *Advanced Materials*, v. 27, p. 6104–6109, 2015.

YOON, S. H. *et al.* Electrically Conductive Polymeric Membranes by Incorporation of Carbon Nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 464, n. 1, p. 103/[685]-108/[690], 2007.

ZUO, W. *et al.* Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects. *Advanced Science*, v. 4, n. 7, p. 1–21, 2017.

Lista de publicações realizadas no período do doutorado

Artigos:

1 - Renewable supercapacitores based on cellulose/carbon nanotubes/[Bmin][NTf₂] ionic liquid

Autores: Bruno S Noremberg, Ricardo M Silva, Oscar G Paniz, José H Alano, Jairton Dupont, Neftali LV Carreño

Ano da publicação: 2019

Revista: MRS Communications – Cambridge University Press

Fator de impacto (JCR 2017): 3.008

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): Não indexada

2 - From banana stem to conductive paper: A capacitive electrode and gas sensor

Autores: Bruno S. Noremberg; Ricardo M. Silva; Oscar G. Paniz; José H. Alano; Margarete R. F. Gonçalves; Silvana I. Wolke; Jalel Labidi; Antoninho Valentini; Neftali L. V. Carreño

Ano da publicação: 2017

Revista: Sensors and Actuators B: Chemical

Fator de impacto: 6.393

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): A1

3 – Supercapacitors Derived from Laser-Induced Carbonization of Biomass-Derived Poly (furfuryl alcohol)/Graphene Oxide Composites

Autores: Gillian Hawes; Dilara Yilman; Bruno da Silveira Noremberg, Michael Pope.

Ano da publicação: 2019

Revista: ACS Applied Nano Materials

Fator de impactor:--

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): --

4 - Tunable graphene oxide inter-sheet distance to obtain graphene oxide-silver nanoparticles hybrids

Autores: Anderson Thesing, Lara F Loguercio, Bruno S NoreMBERG, José H Alano, Ricardo Marques e Silva, Marcelo O Orlandi, Graciane Marin, Jacqueline F Leite Santos, Neftali Lenin Villarreal Carreño

Ano da publicação: 2019

Revista: New Journal of Chemistry - Royal Society of Chemistry

Fator de impacto (JCR 2017): 3.201

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): A2

5 - A simple and complete supercapacitor characterization system using a programmable sourcemeter

Autores: José Henrique Alano, Lucas da Silva Rodrigues, Guilherme Kurz Maron, Bruno da Silveira NoreMBERG, Amanda Dantas de Oliveira, Oscar Paniz, Rubens Maribondo Do Nascimento, Neftali Lenin Villarreal Carreno

Ano da publicação: 2019

Revista: Orbital - The Electronic Journal of Chemistry

Fator de impacto: --

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): B4

6 - Flexible cellulose-carbon nanotubes paper substrate decorated with PZT: sensor properties

Autores: Neftalí L. V. Carreño Ricardo M. Silva, Bruno S. NoreMBERG, Natália H. Marins, Jose H. Alano, Luiza R. Santana, Antoninho Valentini, Dariusz Łukowiec, Tomasz Tański

Ano de publicação: 2018

Revista: MRS Advances - Cambridge Core

Fator de impacto: --

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): Não indexada

7 - Preparation, characterization, and biocompatibility of different metal oxide/PEG-based hybrid coating synthesized by sol-gel dip coating method for surface modification of titanium

Autores: José Carlos Bernedo Alcázar, Rafaela Moreira Javier Lemos, Marcus Cristian Muniz Conde, Luiz Alexandre Chisini, Mabel Miluska Suca Salas, Bruno S NoreMBERG, Fabiana Villela da Motta, Flávio Fernando Demarco, Sandra Beatriz Chaves Tarquinio, Neftali Lenin Villarreal Carreño

Ano da publicação: 2019

Revista: Progress in Organic Coatings

Fator de impacto (JCR 2017): 2.955

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): A1

8 - Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of niobium pentoxide/carbon nanotubes composites

Autores: Ricardo M Silva, Bruno S NoreMBERG, Natália H Marins, Jordan Milne, Igor Zhitomirsky, Neftalí LV Carreño

Ano da publicação: 2019

Revista: Journal of Materials Research – MRS Cambridge

Fator de impacto (JCR 2017): 1.495

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): A2

9 - Rare earth-doped lead titanate zirconate grown on carbon fibers by microwave-assisted hydrothermal synthesis

Autores: Ricardo M Silva, Bruno S NoreMBERG, Luiza R Santana, José H Alano, Natália H Marins, Guilherme K Maron, Dariusz Łukowiec, Marcin Staszuk, Tomasz Tanski, Neftali LV Carreño

Ano da publicação: 2019

Revista: Journal of Composite Materials – Sage publications

Fator de impacto (JCR 2017): 1.613

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): B1

10 - Application of Al₂O₃/AlNbO₄ in the oxidation of aniline to azoxybenzene

Daniel C. Batalha, Sulusmon C. Luz, Jason G. Taylor, Humberto V. Fajardo, Bruno S. NoreMBERG, Igor J. S. Cherubin, Ricardo M. Silva, Margarete R. F. Gonçalves, Carlos P. Bergmann, Antoninho Valentini, Neftalí L. V. Carreño

Ano da publicação: 2019

Fator de impacto (JCR 2017): 1.246

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): B1

11 - Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles

Autores: Wellington M Ventura, Daniel C Batalha, Humberto V Fajardo, Jason G Taylor, Natália H Marins, Bruno S NoreMBERG, Tomasz Tański, Neftalí LV Carreño

Ano da publicação: 2017

Revista: Catalysis Communications – Elsevier

Fator de impacto (JCR 2017): 3.008

Qualis Capes (Materiais-Quadriênio 2013-2014): A2

Livro

1 - Advances in Nanostructured cellulose-based biomaterials

Autores: Neftali LV Carreño, Ananda M Barbosa, Bruno S NoreMBERG, Mabel MS Salas, Susana CM Fernandes, Jalel Labidi

Ano da publicação: 2017/2

Editora: Springer, Cham

Apêndice

Atividades desenvolvidas no período de sanduíche no exterior

Como parte do doutorado, realizei um estágio no exterior por meio do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior da Capes (PDSE), que por meio de mérito acadêmico contempla doutorandos a realizar atividades de pesquisa em conceituadas Universidades e Institutos de pesquisa no exterior. Este estágio foi realizado entre setembro de 2018 a fevereiro de 2019 na Universidade de Waterloo, no Canadá. Como as atividades realizadas no exterior não apresentam ligação direta com o projeto da Tese, serão descritas neste apêndice, em forma de relatório, de forma isolada a tese.

Obtenção de grafeno por indução a laser a partir do polímero renovável Álcool Polifurfurílico e sua aplicação na construção de microsupercapacitores

Bolsista: Bruno da Silveira Noremberg

Orientador no exterior: Michael Alan Pope

Universidade: University of Waterloo, ON, Canada.

Resumo das atividades:

Durante minha estadia na Universidade de Waterloo, Ontario, Canadá, tive a oportunidade de integrar o grupo de pesquisa do Prof. Michael Pope, nomeado 2D Materials and Electrochemical Devices Lab. Seu grupo atua na obtenção de materiais nanoestruturados para aplicações em macro e microdispositivos eletroquímicos, com enfoque em baterias e supercapacitores. Após realizar todos treinamentos obrigatórios, fui integrado a um projeto de desenvolvimento de um microdispositivo supercapacitor obtido a partir da irradiação de um polímero renovável por um Laser de CO₂. Neste projeto atuei na síntese de filmes poliméricos a partir de álcool furfurílico, na irradiação destes filmes pelo laser CO₂, na montagem do microdispositivo e na sua aplicação eletroquímica. Com isto, fui capaz de aprender novas técnicas que, juntamente com o Prof. Neftalí Carreño, estou implementando no laboratório do Grupo NovoNano, Universidade Federal de Pelotas, de modo a difundir o conhecimento adquirido e fomentar a formação de recursos humanos, um dos principais objetivos do programa Doutorado Sanduíche no Exterior da Capes.

Introdução

Desde sua descoberta o grafeno passou a ser objeto de estudo em diversas áreas do conhecimento, pois suas excepcionais propriedades vêm permitindo um grande desenvolvimento tecnológico. Áreas como a microeletrônica por exemplo, se beneficiou muito com a versatilidade das propriedades elétricas deste material. Outro ponto positivo é que de certo modo, podemos considerar o grafeno como um material renovável, visto que o mesmo pode ser obtido a partir de inúmeros compostos orgânicos, inclusive os de origem natural, como a madeira¹⁵. Hoje, a grande maioria das aplicações deste material estava baseada no uso do óxido de grafeno, obtido através de processos Top-down, como o de esfoliação química do grafite, que posteriormente era reduzido por processos térmicos ou químicos. Recentemente um grupo de pesquisa da Universidade de Rice-EUA descobriu um novo método para obtenção de um grafeno tridimensional, denominado “Laser-induced graphene”¹⁶.

Neste processo, polímeros comerciais de poliimida são irradiados com laser de CO₂ que apresentam 10.6µm de comprimento de onda. Este processo causa uma redução fototérmica no polímero, aumentando a relação CC/CO. Este método quando comparado aos demais existentes de deposição química e física de vapor, por exemplo, é mais rápido, barato e simples, além de não requerer processos adicionais. O processo consiste na eliminação dos grupos funcionais do material, deixando os átomos de carbonos desestabilizados. Estes átomos então buscam se rearranjar por meio de ligações com átomos de carbono adjacentes, logo, átomos de carbono sp³ são convertidos para sp², em um processo chamado “grafenização”. Cabe ressaltar que como este é um processo quase instantâneo muitos defeitos são criados na estrutura do grafeno, como por exemplo a presença de ciclopentenos na estrutura hexagonal do

¹⁵ Ye, R., et al., *Adv. Mater.* 2017, 29, 1702211.

¹⁶ Lin, J et al., *Nature Comm.* 2014, 5, 5714.

grafeno, o que pode favorecer algumas propriedades elétricas. Durante o processo fototérmico também ocorre a produção e rápida eliminação de gases, que criam inúmeros espaços vazios no material que está em formação. Isto faz com que uma estrutura porosa e tridimensional seja criada, originando materiais com alta área superficial.

Atividades desenvolvidas

Durante meu estágio no exterior, participei na execução experimental, discussão dos resultados e escrita de um artigo publicado na revista ACS Applied Nano Materials, reportando um microsupercapacitor obtido a partir de FA irradiado por Laser.

Adicionalmente, outro artigo está em fase de elaboração, descrevendo o efeito de alguns materiais transparente ao laser, que atuam como catalizador no processo de grafenização, e por serem transparente, permitem uma maior penetração e espalhamento do laser no filme polimérico a base de FA.

Conclusões

Com o conhecimento adquirido no exterior, estou auxiliando o Prof. Neftali Carreño a iniciar uma nova linha de pesquisa dentro do Grupo NovoNano, em grafeno induzido por laser. Com estes materiais novos trabalhos com alto potencial em supercapacitores, baterias e sensores serão desenvolvidos no Programa de Ciência e Engenharia de materiais da Universidade Federal de Pelotas. A Figura A1 mostra o equipamento adquirido que foi recentemente instalado nas dependências do laboratório do Grupo de Pesquisa NovoNano. No momento três alunos de iniciação científica e um aluno de Doutorado estão sendo treinados para continuarem desenvolvendo projetos nesta nova linha de pesquisa.



Figura A1 – Fotografia do Laser
Fonte: Autor

De modo a melhorar o desempenho do equipamento, foi instalado um fluxo de ar, que os produtos de carbonização entrem em contato com a lente do laser. Assim, agora é possível testar diferentes polímeros, que liberam CO₂ e carbono particulado

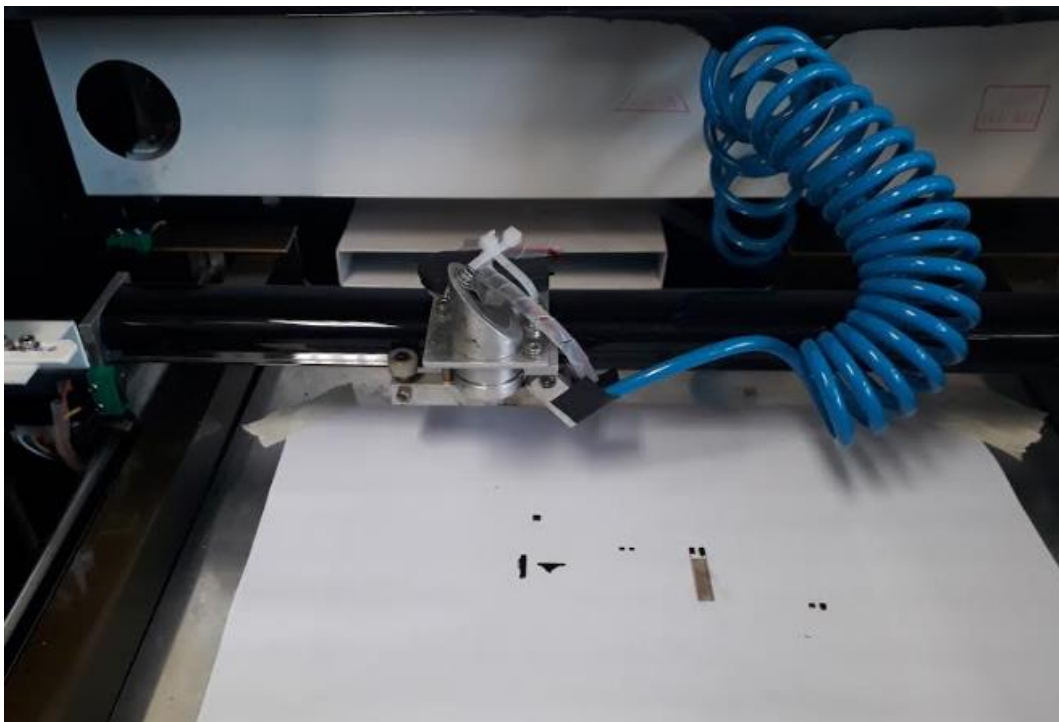


Figura A2 – Fotografia do interior do laser, mostrando a área de varredura
Fonte: Autor

A seguir serão mostrados alguns trabalhos que estão sendo iniciados pelo Grupo.

- Extensômetros

Utilizando uma célula de carga, estamos desenvolvendo um sensor capacitivo, que atuará como um extensômetro de alta resolução. Para isto está sendo utilizado Fita de poliimida adesiva, a qual é aderida nas laterais da célula de carga. Na sequência esta fita passa pelo processo de irradiação de laser, dando origem ao microsupercapacitor, conforme mostra a Figura A3. Os desafios deste projeto estão na obtenção de respostas lineares e de alta reprodutibilidade. No momento, este projeto encontra-se na fase inicial de desenvolvimento, onde estão sendo realizados os testes de potência e velocidade de laser, que determinam o tipo de material obtido.

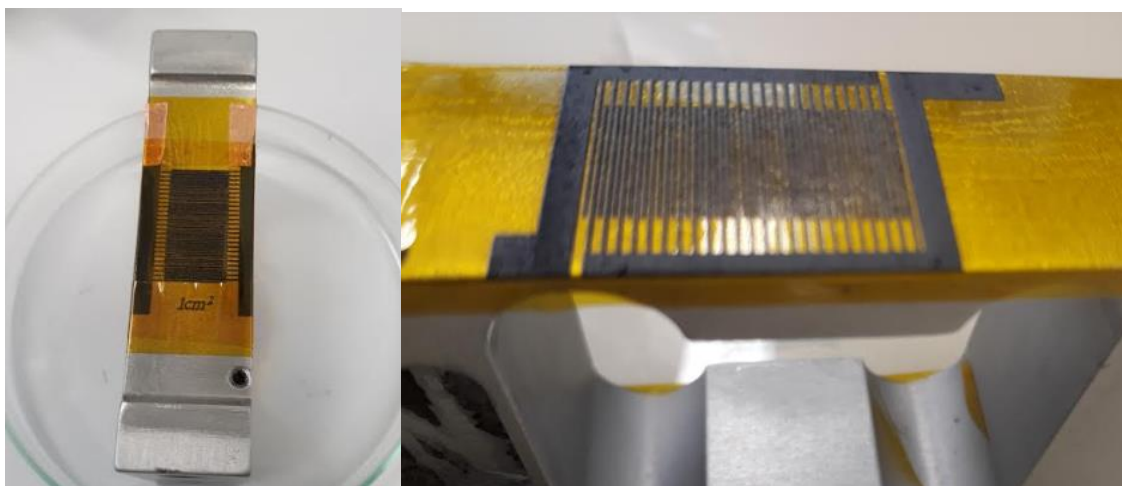


Figura A3 – Fotografias do protótipo de extensor tipo capacitor acoplado a uma célula de carga

Fonte: Autor

- Supercapacitores

Juntamente com os alunos de iniciação científica está sendo iniciado um projeto de obtenção de supercapacitores a partir de diferentes materiais. Inicialmente, para estabelecer os parâmetros do laser foi utilizado o Kapton®, por ser um filme comercial e homogêneo. No momento, novos trabalhos estão sendo iniciados, buscando a substituição do Kapton® por polímeros renováveis

como álcool polifurfurílico, quitosana, lignina e tanino. As Figura A4 e A5 mostram as imagens dos primeiros testes realizados nos protótipos já obtidos.



Figura A4 – Fotografia do filme polimérico de álcool polifurfurílico, com 2 microcapacitores irradiados na superfície
Fonte: Autor



Figura A5 – Fotografia de um Microsupercapacitor de LIG, com eletrólito em gel de PVA/H₂PO₄ e coletores de corrente de cobre.
Fonte: Autor

- Sensores

Por fim a terceira e última linha de pesquisa implementada é referente a miniaturização de eletrodos sensores. Este projeto será desenvolvido por um aluno de doutorado integrante do Grupo NovoNano. O objetivo do trabalho é obter um microsenssor eletroquímico para detecção de metais pesados. O trabalho encontra-se em fase inicial, onde estão sendo avaliados os parâmetros

do laser e alguns materiais base. A Figura A6 exibe os primeiros testes de design do dispositivo.



**Figura A6- Protótipos de microsensores de LIG sobre filme comercial de poliimida.
Fonte: Autor**

Anexos

Anexo 1 – Cara de avaliação do Período de doutorado sanduiche no exterior



UNIVERSITY OF
WATERLOO

FACULTY OF ENGINEERING | Chemical Engineering
uwaterloo.ca/chemical engineering

Re: Activities Report for CAPES/PDSE

Dear Sir or Madam,

I am writing this letter, as Distinguished Professor in the Department of Chemical Engineering at the University of Waterloo and supervisor of Mr. Bruno da Silveira Noremborg, exchange Ph.D. student.

I declare that Mr. Bruno da Silveira Noremborg developed research activities in my laboratory at the Department of Chemical Engineering at the University of Waterloo, Canada from September 2018 to February 2019.

Bruno was a pleasure to work with and is a talented and thoughtful researcher. Within just a few months of working in my laboratory, Bruno developed and implemented new procedures for producing films of a bio-derived polymer known as polyfurfuryl alcohol (PFA) to be used as an improved substrate material for laser-induced graphene (LIG). He optimized the amount of acid catalyst, heat treatment temperature/time and casting procedure to create robust, flexible coatings on renewable, cellulose-based substrates. He took this work even further by coming up with a new procedure to optimize the laser power and speed required to write conductive LIG traces into the films he synthesized. Using this procedure he was able to write interdigitated supercapacitors and measured their performance with electrochemical testing procedures. Working with another PhD student in my group, he helped to show that doping the PFA film with graphene oxide was required to achieve carbonization to LIG and lead efforts which showed that the addition of IR transparent salts (the laser used is an IR-based CO₂ laser) like NaCl can improve the capacitance by over a thousand-fold. Bruno has been very proactive and has already started to put a manuscript together based on these results which we will submit in the upcoming months to a high impact factor journal due to the broad significance of his work and the discoveries uncovered. Bruno was extremely productive during his time at Waterloo and I would rate him as a truly outstanding and focused researcher. I really hope to work with him again in the future!

Sincerely,

Dr. Michael Pope
Assistant Professor, Department of Chemical Engineering
Quantum-Nano Centre 5606
University of Waterloo
200 University Ave. W
Waterloo, ON N2L 3G1
519-888-4567 – ext. 30153

