



**Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PPCEM)**

**Produção de fibras de carbono por *solution blow spinning* usando
poliacrilonitrila (PAN) como precursor**

Caio Matheus de Souza Lopes

João Pessoa - PB
Março, 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L864p Lopes, Caio Matheus de Souza.

Produção de fibras de carbono por solution blow spinning usando poliacrilonitrila (PAN) como precursor / Caio Matheus de Souza Lopes. - João Pessoa, 2024.
59 f. : il.

Orientação: Eliton Souto de Medeiros.

Coorientação: Daniel Araújo de Macedo.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Poliacrilonitrila. 2. Nanofibras. 3. Fibra de carbono. 4. SBS. I. Medeiros, Eliton Souto de. II. Macedo, Daniel Araújo de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 678.745.3(043)

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PPCEM)

Caio Matheus de Souza Lopes

**Produção de fibras de carbono por *solution blow spinning* usando
poliacrilonitrila (PAN) como precursor**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para solicitação da defesa de mestrado.

Área de Concentração: desenvolvimento e propriedades de materiais.

Orientador: Eliton Souto de Medeiros

Coorientador: Daniel Araújo de Macedo

JOÃO PESSOA, PB

05 de março de 2024

Produção de fibras de carbono por *solution blow spinning* usando poliacrilonitrila (PAN) como precursor

Por

Caio Matheus de Souza Lopes

Dissertação aprovada em 05 de março de 2024

Período letivo 2024.1

Documento assinado digitalmente
 **ELITON SOUTO DE MEDEIROS**
Data: 05/03/2024 11:02:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS – UFPB/PPCEM

(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **DANIEL ARAÚJO DE MACEDO**
Data: 06/03/2024 09:59:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DANIEL ARAÚJO DE MACEDO

(Coorientador)

Documento assinado digitalmente
 **ROMUALDO RODRIGUES MENEZES**
Data: 05/03/2024 14:39:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

(Examinador Externo)

Documento assinado digitalmente
 **ROGERIO TAVARES RIBEIRO**
Data: 05/03/2024 11:10:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. ROGÉRIO TAVARES RIBEIRO

(Examinador Externo)

Documento assinado digitalmente
 **LUCAS RICARDO FERNANDES FIGUEIREDO**
Data: 05/03/2024 14:47:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. LUCAS RICARDO FERNANDES FIGUEIREDO

(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **CAIO MATHEUS DE SOUZA LOPES**
Data: 05/03/2024 18:27:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Caio Matheus de Souza Lopes

(Discente)

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PPCEM)

BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluno (a): CAIO MATHEUS DE SOUZA LOPES

Orientador (a): ELITON SOUTO DE MEDEIROS

Coorientador (a): DANIEL ARAÚJO DE MACEDO

Membros da banca:

1. Romualdo Rodrigues Menezes

2. Rogério Tavares Ribeiro

3. Lucas Ricardo Fernandes Figueiredo

Data: 05.03.2024

Resumo

Industrialmente, utilizar a poliacrilonitrila (PAN) como precursor para a produção de fibra de carbono é o método mais comum e o processo de obtenção geralmente é a fiação a partir do fundido (*melt spinning*) ou a partir da solução (*solution spinning*). No entanto, no que tange a produção de fibras micrométricas se destacam outras formas de se produzir fibras de carbono como a eletrofiação, que consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre a solução e o alvo, nela o solvente evapora e dá origem as fibras. Além dessa técnica, outra que está em ascensão é a fiação por sopro em solução (*solution blow spinning – SBS*). Com ela é possível produzir fibras de carbono com maior produtividade, obtenção de diâmetros menores de fibras e alta flexibilidade nos tipos de solventes. Neste trabalho, o SBS foi empregado para produção de fibras de carbono utilizando PAN como matriz polimérica e a polivinilpirrolidona (PVP) como agente formador de rugosidade na superfície das fibras, nos teores de 0, 2,5, 5 e 10 % em relação a massa da PAN. A taxa de injeção do polímero foi de 3 ml/hr, a pressão do ar comprimido de 20 Psi, distância de trabalho de 20 cm e velocidade de rotação do coletor de 600 rpm. Após fiação, as fibras foram submetidas a duas curvas em mufla, a primeira da temperatura ambiente até 100 °C e a segunda até 260 °C, ambas numa taxa de 3 °C/min e 2 h de patamar. Na sequência passaram por carbonização em atmosfera de nitrogênio numa taxa de 5 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C onde permaneceu por 2 h. As fibras de carbono obtidas foram caracterizadas por análises morfológica, estrutural e elementar para melhor compreensão do comportamento das fibras. Com a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível comprovar a formação das fibras e a manutenção dessa estrutura fibrosa mesmo após a carbonização. Com base na técnica de espectroscopia RAMAN é possível obter os valores da banda D (desordem) e da banda G (grafítica) onde a partir da relação I_D/I_G foi possível calcular o fator R (I_D/I_G) que indicou um aumento da grafitação com a adição do PVP. O aumento do teor de PVP provoca uma diminuição na relação I_D/I_G (0,9518; 0,9464; 0,9143; 0,8897) indicando que há maior regularidade na estrutura com o aumento do teor de PVP. A análise elementar de CHN comprovou a existência de carbono e nitrogênio mesmo após o processo de carbonização e pelo FTIR foi possível concluir que houve um processo de ciclização das fibras da PAN devido ao surgimento do pico em 2115 cm^{-1} , referente ao grupo isocianato, e a não aparição do pico em 2249 cm^{-1} referente ao grupo $C \equiv N$. Contudo, foi possível a obtenção de fibras de carbono pela técnica de SBS, usando PAN como precursor e PVP como agente formador de rugosidade na superfície das fibras em atmosfera de nitrogênio.

Palavras-chave: nanofibras, SBS, fibra de carbono, poliacrilonitrila.

Abstract

Industrially, using polyacrylonitrile (PAN) as a precursor for carbon fiber production is the most common method, and the process of obtaining it typically involves either melt spinning or solution spinning. However, concerning the production of micrometer-sized fibers, other methods stand out, such as electrospinning, which involves applying a potential difference between the solution and the target, causing the solvent to evaporate and form fibers. Another emerging technique is solution blow spinning (SBS), which enables the production of carbon fibers with higher productivity, smaller fiber diameters, and greater flexibility in solvent selection. In this study, SBS was employed to produce carbon fibers using PAN as the polymer matrix and polyvinylpyrrolidone (PVP) as a roughness agent on the fiber surface, at concentrations of 0, 2.5, 5, and 10% relative to the PAN mass. The polymer injection rate was 3 ml/hr, compressed air pressure was 20 Psi, working distance was 20 cm, and collector rotation speed was 600 rpm. After spinning, the fibers underwent two annealing curves in a muffle furnace, first from room temperature to 100 °C, and then to 260 °C, both at a rate of 3 °C/min with a 2-hour hold. Subsequently, they were carbonized in a nitrogen atmosphere at a rate of 5 °C/min from room temperature to 1000 °C, where they remained for 2 hours. The obtained carbon fibers were characterized by morphological, structural, and elemental analyses to better understand their behavior. Scanning electron microscopy (SEM) analysis confirmed fiber formation and the maintenance of the fibrous structure even after carbonization. Using Raman spectroscopy, the values of the D band (disorder) and G band (graphitic) were obtained, from which the I_D/I_G ratio was calculated to determine the R factor (I_D/I_G), indicating an increase in graphitization with the addition of PVP. Increasing PVP content resulted in a decrease in the I_D/I_G ratio (0.9518, 0.9464, 0.9143, 0.8897), indicating greater structural regularity with increasing PVP content. Elemental CHN analysis confirmed the presence of carbon and nitrogen even after carbonization, and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy revealed fiber cyclization due to the appearance of the peak at 2115 cm^{-1} , corresponding to the isocyanate group, and the absence of the peak at 2249 cm^{-1} corresponding to the $\text{C}\equiv\text{N}$ group. However, carbon fibers were successfully obtained using the SBS technique, employing PAN as a precursor and PVP as a roughness agent on the fiber surface in a nitrogen atmosphere.

Keywords: nanofibers, solution blow spinning, carbon fiber, polyacrylonitrile.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. Fibras de carbono	9
2.1.1. Aspectos gerais	9
2.1.2. Precursores de fibras de carbono e estrutura molecular da PAN	10
2.1.3. Tipos de processo de fabricação de fibra de carbono	12
2.2. Uso do SBS para fabricação de fibras de carbono	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1. Materiais	18
3.2. Síntese das fibras de carbono pela técnica SBS	18
3.3. Caracterização Microestrutural	20
3.3.1. Difração de Raios X	20
3.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	20
3.3.3. Espectroscopia Raman	20
3.3.4. Porcentagem de carbono e nitrogênio (CNH)	20
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1. Caracterização microestrutural	21
4.1.1. Difração de Raios X	21
4.1.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	22
4.1.3. Espectroscopia Raman	24
4.1.4. Porcentagem de carbono e nitrogênio (CHN)	25
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
5. CONCLUSÕES	30
6. REFERÊNCIAS	30
ANEXO	39

1. Aspectos gerais sobre baterias	39
1.1. Breve Histórico	39
1.1.1. Conceitos básicos	40
1.1.2. Componentes de uma bateria	41
1.1.3. Tipos de baterias	42
1.1.4. Efeito da temperatura no funcionamento de baterias	43
1.1.5. Processo de carga e descarga	45
1.1.6. Ciclo de vida das baterias	46
1.2. Aspectos gerais sobre supercapacitores	47
1.2.1. Breve histórico	47
1.2.2. Introdução aos supercapacitores	48
1.2.3. Princípio de funcionamento	49
1.2.4. Componentes de um supercapacitor	51
1.2.5. Tipos de supercapacitores	52
1.2.6. Avaliação do desempenho dos supercapacitores	54
1.2.7. Perspectivas futuras e ciclo de vida dos supercapacitores	57
1.2.8. Comparação entre baterias e supercapacitores	58

1. INTRODUÇÃO

As fibras de carbono encontram ampla aplicação na indústria como reforço em materiais compósitos, graças às suas características físicas, elevada resistência química e, sobretudo, à combinação de baixo peso com resistência mecânica elevada ^{1,2}. O principal polímero utilizado para isso é a poliacrilonitrila (PAN). Cada vez mais as empresas estão buscando aprimorar seus conhecimentos pesquisando sobre os processos térmicos durante a fabricação, buscando novas aplicações como em filtros, catalisadores e armazenamento/conversão de energia ^{3,4}. Apesar da grande aplicabilidade e avanços tecnológicos, o processo de estabilização apresenta desafios que precisam ser superados devido ao alto custo, alta sensibilidade a variações de temperatura e à considerável duração necessária para obter as fibras de carbono o que torna a sua produção uma tarefa complexa e onerosa ⁴.

Atualmente, é imprescindível buscar processos mais acessíveis e eficazes para a geração de energia, uma vez que o aquecimento global, consequência das atividades humanas, tem impactado drasticamente nossa qualidade de vida. Para reverter essa situação é essencial adotar políticas públicas de investimento e desenvolvimento de novas tecnologias e conscientização coletiva ⁵. Nesse contexto, os dispositivos de armazenamento de energia, como baterias, capacitores e supercapacitores, têm se tornado opções cada vez mais promissoras. As baterias, principalmente as de íon-lítio, são amplamente empregadas em sistemas de armazenamento elétrico devido à sua alta densidade de energia, longa vida útil e baixa taxa de autodescarga ⁶. Por outro lado, os capacitores e supercapacitores têm a capacidade de fornecer energia rapidamente e de forma eficiente, tornando-os ideais para aplicações em sistemas de armazenamento de curto prazo e de alta potência ^{7,8}. Essas alternativas oferecem soluções viáveis para enfrentar os desafios energéticos e contribuir para um futuro mais sustentável.

Essas tecnologias têm encontrado aplicação em diversos setores, incluindo veículos elétricos, sistemas de energia renovável, circuitos de suavização em fontes de alimentação, backup de microcomputadores, temporização para carga e descarga de eletricidade, filtros para eliminação de frequências específicas e bloqueio de corrente contínua. O contínuo avanço desses meios de armazenamento de energia elétrica é

essencial para impulsionar a transição para um sistema energético mais sustentável e confiável ^{7,8}.

Por isso, as fibras de carbono estão sendo amplamente pesquisadas com o intuito de melhorar a eficiência de baterias, capacitores e/ou supercapacitores devido a sua área superficial elevada e capacidade de transporte e armazenamento de elétrons. Posto isso, os processos de eletrofiação e *solution blow spinning* (SBS) estão sendo constantemente utilizados com o objetivo de reduzir os custos e aumentar a eficiência na obtenção de produtos a partir das fibras de carbono ^{9,10}.

Ademais, há enorme vantagem em se utilizar o processo de SBS em relação à eletrofiação devido à geração do maior volume de fibras para mesma quantidade de precursor, menor custo com energia elétrica e obtenção de fibras com diâmetros menores que aqueles obtido pelas técnicas tradicionais (*solution e melt spinning*), ou seja, é um processo mais eficiente e mais barato ¹¹.

Portanto, este trabalho tem como objetivo produzir fibras de carbono através da técnica de SBS, utilizando a poliacrilonitrila como precursor. Para compreender este processo, análises morfológica, estrutural e elementar foram realizadas após carbonizar as fibras obtidas em temperaturas de 260 °C, na fase de oxidação, e 1000 °C, durante a carbonização em atmosfera de nitrogênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fibras de carbono

2.1.1. Aspectos gerais

O carbono é um elemento que apresenta diversas formas moleculares e cristalinas conhecidas como alótropos, sendo as mais notáveis o diamante, grafite, grafeno, nanotubo de carbono. Cada um desses alótropos possui propriedades distintas devido às suas estruturas únicas. Apesar de compartilharem o mesmo elemento químico, carbono (C), esses materiais possuem diferenças significativas. O diamante, com sua estrutura tridimensional altamente ordenada, contrasta com o grafite, que se organiza em camadas bidimensionais hexagonais. Essas peculiaridades estruturais influenciam diretamente as propriedades físicas e químicas de cada alótropo. É importante destacar que, além desses, existem materiais carbonáceos, como as fibras de carbono, que, embora não sejam consideradas alótropos, também exibem propriedades notáveis devido à sua estrutura única. Explorar essas distinções é crucial para uma compreensão aprofundada das características de cada material e utilizar as fibras de carbono da melhor maneira possível para otimizar as propriedades elétricas das baterias e supercapacitores ou outras possíveis aplicações como carros de corrida, foguetes etc.¹².

As fibras de carbono têm uma história de uso comercial que remonta ao processo de carbonização de fibras de algodão e bambu para a fabricação de filamentos de lâmpadas incandescentes. Em 1879, Thomas Alva Edison utilizou pela primeira vez fios de fibra de carbono em suas lâmpadas incandescentes, nas quais a eletricidade era empregada para aquecer o filamento até que brilhasse. Mas, foi apenas em 1880 que o cientista britânico Joseph Swan patenteou o uso das fibras de carbono como materiais de filamento para lâmpadas elétricas. Essa descoberta abriu caminho para a utilização mais ampla das fibras de carbono em diversas aplicações, devido às suas propriedades únicas, tornando-as fundamentais para várias tecnologias modernas¹³.

No entanto, esperava-se que as fibras de carbono viessem a substituir as fibras de vidro em diversas áreas, como transporte, construção civil, indústria naval, isolamento elétrico e térmico, além de produtos industriais. A utilização prática comercial de fibras de carbono como reforço começou a ganhar destaque a partir da década de 1960, quando ficou claro que essas fibras poderiam desempenhar um papel significativo na melhoria da resistência e rigidez de produtos estruturais. Esse avanço permitiu o

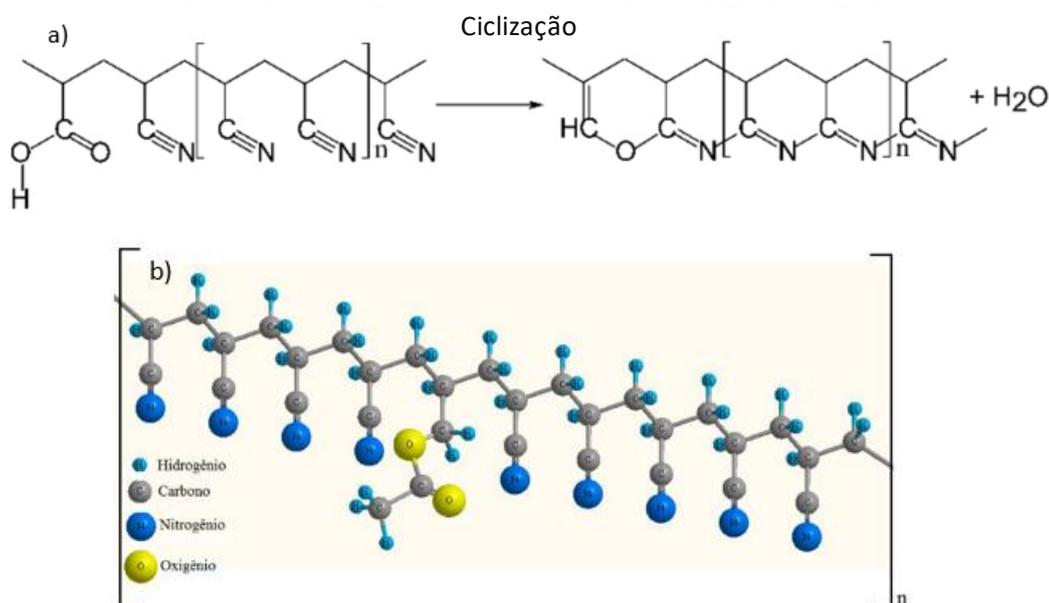
desenvolvimento contínuo de aplicações inovadoras com o uso das fibras de carbono^{2,13}.

Ao longo da história, estabeleceu-se uma diferenciação entre duas categorias de fibras termicamente tratadas: aquelas submetidas a temperaturas entre 1.000 °C e 1.500 °C, denominadas fibras de carbono, e aquelas tratadas a temperaturas acima de 2.000 °C, conhecidas como fibras de grafite. A quantidade de carbono presente nas fibras de carbono pode variar de 0 a 100%. Quando essa proporção excede 99%, as fibras são classificadas como fibras de grafite. De modo geral, as fibras de carbono possuem altos teores de carbono, sendo mais comum entre 92 e 100% em peso, e isso é que promove as excelentes propriedades químicas e físicas. Mas aquelas que têm teores abaixo de 92% também são consideradas fibras de carbono e possuem diversas aplicações¹³.

2.1.2. Precusores de fibras de carbono e estrutura molecular da PAN

Desde o início da descoberta da fibra de carbono diversos tipos de precursores foram desenvolvidos, tais como celulose, algodão, carvão vegetal, naftaleno, poliácridonitrila (PAN) e outros. No entanto, o mais comum é a PAN, pois um precursor ideal é aquele que pode se converter facilmente em fibra de carbono com elevado teor de carbono. A PAN é escolhida, porque possui uma cadeia de carbono contínua e os grupos nitrila estão posicionados de forma ideal para passarem por uma reação de ciclização, resultando em um polímero em forma de escada, que é considerado o primeiro passo em direção à estrutura de carbono da fibra final. Vale ressaltar que pode haver erros durante a polimerização e grupos ácidos podem estar presentes ao longo da cadeia polimérica (Figura 1)¹⁴.

Figura 1: a) Reação de Ciclização da PAN como precursor das fibras de carbono. b) Estrutura química em 3D do copolímero de PAN com acetato de vinila.^{15,16}.

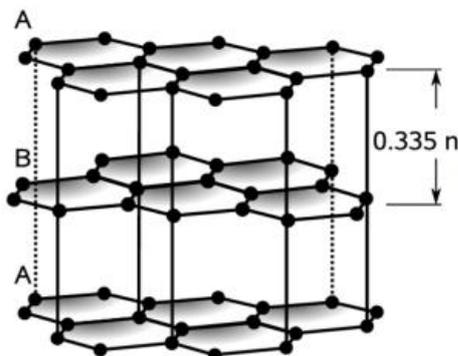


A utilização do homopolímero PAN como precursor para a produção de fibras de carbono é uma tarefa que requer atenção por causa do estágio inicial no processo de oxidação. Controlar essa reação é difícil devido à repentina e rápida liberação de calor, juntamente com a necessidade de uma temperatura de iniciação relativamente alta. Essa rápida elevação de temperatura pode levar à quebra das cadeias do polímero e, conseqüentemente, à diminuição das propriedades da fibra resultante. Esse tipo de erro pode ser facilmente notado a olho nu, porque a coloração da fibra não fica uniforme e/ou com a tonalidade muito amarelada quando a oxidação não é adequada^{17,18}.

A estrutura da PAN normalmente é Zig-Zag e após os estágios de oxidação e carbonização, a PAN passa por uma modificação em sua estrutura cristalina, tornando-se a fibra de carbono. Conseqüentemente, a estrutura das fibras de carbono é composta principalmente de carbonos poliaromáticos dispostos espacialmente de forma desordenada, conhecida como carbono turbostrático (ou *turbostratic carbon*, em inglês). Enquanto a estrutura cristalina do grafite possui uma distância entre camadas de 0,3354 nm, o carbono turbostático tem 0,335 nm como mostra a Figura 2 abaixo. A distância

entre camadas nos carbonos turbostáticos será sempre maior do que a do grafite devido a presença da ligação sp^3 . As fibras de carbono comerciais feitas a partir da PAN possuem uma distância entre camadas de 0,355 nm ^{17,18}.

Figura 2: estrutura cristalina do grafite ¹⁹



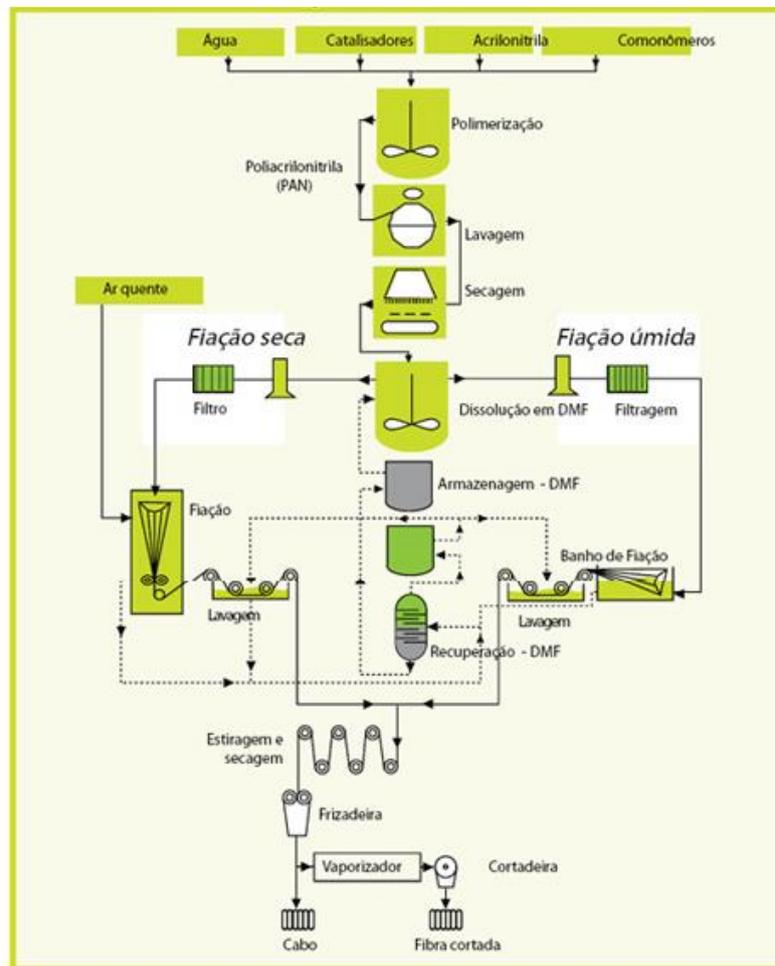
Outro fator importante para se obter uma estrutura molecular mais regular é o controle preciso do processo de oxidação. É necessário um aumento lento na temperatura durante esta etapa, porque a PAN é um polímero com baixa condutividade térmica e durante a oxidação a fibra tende a aumentar repentinamente a temperatura e sua densidade passa de 1,18 g/cm³ para 1,36-1,38 g/cm³. Além disso, a renovação do ar dentro do forno/mufla impacta bastante na qualidade final do produto, já que o processo de oxidação demanda muito oxigênio. Se não houver essa equalização pode ser observado uma mudança de coloração nas fibras devido as reações não acontecerem por completo. Quando há pouco oxigênio disponível, ou excesso de temperatura, elas tendem a ficar alaranjadas nas bordas e/ou pretas. Onde o normal seria adquirir uma tonalidade amarronzada de maneira uniforme ^{17,18}.

Além disso, o material precursor das fibras de carbono é de extrema importância, pois todas as propriedades mecânicas, físicas e químicas dependem fortemente do material de base, que no caso é a poliacrilonitrila (PAN). As fibras de carbono produzidas a partir da PAN passam por um processo de oxidação em temperatura de aproximadamente 260 °C, seguido por uma etapa de carbonização, na qual são expostas a temperaturas elevadas, em torno de 1000 °C. É nesse processo que a transformação em fibra de carbono é completada. Essa sequência de etapas é fundamental para garantir as propriedades desejadas nas fibras de carbono finais ²⁰.

2.1.3. Tipos de processo de fabricação de fibra de carbono

O fluxograma da Figura 3, representa as etapas necessárias para a produção do polímero precursor estudado neste trabalho (PAN) e os posteriores processos utilizados na indústria para transformação da PAN em fibra de carbono.

Figura 3: Fluxograma resumido do processo de transformação da PAN em fibra de carbono pela indústria convencional.



Fonte: Adaptado de PAN Termoplástica - Poliacrilonitrila - Um novo material de grande potencial tecnológico obtido com glicerina de biodiesel (plastico.com.br).

Na indústria, as fibras de carbono são tipicamente produzidas a partir da PAN, utilizando processos de fiação que podem ser divididos em dois tipos principais: fiação a partir do fundido (melt spinning) e fiação a partir da solução (solution spinning). A fiação da solução, por sua vez, pode ser subdividida em fiação a seco (dry spinning) e fiação úmida (wet spinning). Além dos métodos tradicionais, existem abordagens mais recentes e menos conhecidas pelas fábricas, como o eletrofiação (eletrospinning) e a

fiação por sopro em solução (SBS). Essas técnicas também são capazes de produzir fibras de carbono com custos menores, maior eficiência e produção de fibras micrométricas, submicrométricas e até nanométricas. O uso desses métodos mais inovadores pode proporcionar novas oportunidades e melhorias na produção de fibras de carbono no futuro ²¹.

O intenso momento dipolo dos grupos nitrilas presentes nas fibras de carbono produzidas a partir da PAN resulta em uma forte interação intramolecular e intermolecular devido às ligações secundárias, o que acarreta um ponto de amolecimento abaixo da temperatura de decomposição da PAN. Por esse motivo, o método mais comum para produzir o precursor de fibra de carbono a partir da PAN é a fiação por solução. No entanto, esse processo é mais oneroso e complexo em comparação com o método de fiação a partir do fundido ²².

O elevado custo da produção de fibras de carbono a partir da PAN faz com que os produtos produzidos a partir dela sejam usados quase que exclusivamente em artigos de luxo do ponto de vista industrial, especialmente quando comparada com materiais mais econômicos, como fibras de vidro, alumínio e aço. Um exemplo disso são os carros esportivos que são fabricados quase que exclusivamente com fibra de carbono na carroceria e os carros comuns são feitos de alumínio. Portanto, é essencial buscar métodos mais acessíveis para a fabricação de fibras de carbono para proporcionar produtos de primeira linha para toda população. Nesse contexto, o processo de fiação por sopro e solução (SBS) surge como uma excelente alternativa. O SBS permite a produção de fibras precursoras, tanto em escalas nano, micro e macrométrica, a partir de uma solução, usando ar comprimido para fazer o solvente evaporar e estirar a solução. Esse método alinha cadeias poliméricas, resultando em fibras que servirão como precursoras para a fibra de carbono ²².

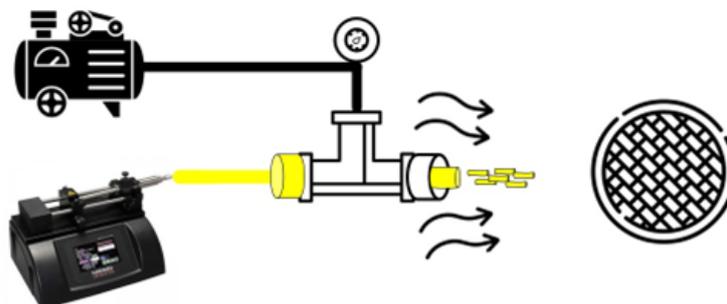
2.1.4. Solution Blow Spinning (SBS)

A expansão da técnica utilizada neste trabalho para fabricar nano e microfibras a partir de polímeros é devido à sua enorme versatilidade e adaptabilidade que permite trabalhar com diversos tipos de precursores em condições variadas de taxa de injeção, pressão manométrica, temperatura e umidade ambiente. Os equipamentos necessários para se montar um sistema de SBS são extremamente simples e baratos. Apenas um

compressor de ar, bomba infusora hospitalar, coletor e sistema de bico por onde passará o ar e o líquido ²³.

A técnica consiste em injetar de forma controlada o polímero em solução através do bico por onde passará o ar comprimido na superfície externa ao líquido. Essa configuração faz com que as cadeias do polímero se orientem na direção do fluxo de ar ao mesmo tempo que o solvente evapora e as fibras em escala nano e/ou micrométrica são formadas, como mostra a Figura 4 abaixo, onde a região amarela seria a solução polimérica se transformando em fibras e em volta dela o ar comprimido ajudando na evaporação do solvente e arraste das fibras em direção ao coletor cilíndrico ²³.

Figura 4: componentes básicos para obtenção de fibra a partir do SBS.



A geometria do coletor é de suma importância, pois será ele o responsável por moldar as fibras na etapa final do processo acumulando-as no formato desejado para cada aplicação. Caso o coletor seja um hemisfério, as fibras se acumularão com a geometria de uma manta circular se assemelhando a um disco, mas também pode ser um coletor rotatório onde as fibras podem adquirir geometria tubular. Independente do formato, as fibras sempre copiarão o design dele podendo até eliminar o uso desse acessório e a produção das fibras ser diretamente no substrato. Um exemplo seria a aplicação diretamente na pele humana envolvendo as feridas ²⁴.

A escolha do polímero também é uma etapa importante no processo, pois será ele o responsável pela característica final da fibra juntamente com outras variáveis de processo que serão citadas posteriormente. Cada polímero terá uma característica de

viscosidade, tamanho de cadeia, tempo de degradação, biocompatibilidade entre outros fatores. Por isso, antes de tudo, é preciso fazer uma pesquisa de qual polímero se encaixa melhor para a aplicação desejada ²⁴.

O controle preciso das variáveis no processo de SBS faz com que se obtenha um produto de melhor qualidade. A taxa de injeção da solução atrelada com a pressão, distância de trabalho e vazão do ar comprimido podem afetar significativamente o diâmetro das fibras e conseqüentemente as propriedades finais do material. Mas não só isso, a viscosidade da solução, temperatura e umidade ambiente desempenham papel fundamental nas características das fibras e o controle/manipulação de todas essas variáveis é um dos grandes desafios dessa técnica ²⁴.

Outra técnica que também é utilizada para produção de fibras se chama eletrofiação. Também é capaz de produzir fibras iguais a do SBS utilizando a eletricidade para criar uma diferença de potencial entre o bico e o alvo fazendo com que o solvente se evapore e haja formação de fibras. No entanto, há uma menor versatilidade de solventes que podem ser utilizados e sua produtividade é menor do que a técnica SBS. Por esses motivos, o SBS é mais adequado para produção de nano e microfibras de carbono devido a sua maior eficiência e menor custo de produção ²⁵.

2.2. Uso do SBS para fabricação de fibras de carbono

Nano e microfibras de carbono (CNFs) têm sido objeto de grande interesse devido às suas propriedades notáveis, tais como alta resistência, leveza, grande área superficial específica e capacidade de condução elétrica. Essas características fazem das CNFs materiais extremamente versáteis, encontrando aplicações em setores como aeroespacial, sensores de gás, na área eletroquímica, aero gel, absorventes de poluentes, carros de corrida, dispositivos para armazenar energia e catálise. No entanto, as técnicas convencionais de produção de nanofibras de carbono, como a eletrofiação e a deposição química de vapor, enfrentam desafios relacionados a complexidade, custos elevados e baixa eficiência. Como resultado, a produção em massa de CNFs permanece limitada e enfrenta dificuldades, especialmente no que diz respeito à técnica de fabricação e à obtenção de matéria-prima. Para contornar essas limitações, há uma necessidade urgente de simplificar os processos de produção e reduzir os custos de matéria-prima. Nesse contexto, a tecnologia emergente de fiação por sopro de solução (SBS) se destaca como

uma promissora alternativa, oferecendo benefícios como sustentabilidade ambiental, eficiência de custos e continuidade na produção ²⁵⁻²⁷.

Conforme já explicado, a fiação por sopro de solução consiste basicamente em 3 etapas: primeiro, o polímero precursor deve ser dissolvido no solvente formando uma solução homogênea e com viscosidade adequada para fiação. A solução polimérica é expelida do bico e interage com o fluxo de ar de alta velocidade que arrasta essa mistura em direção ao alvo. Durante esse processo, o solvente é evaporado e, posteriormente, as fibras sofrem um significativo estiramento para reduzir seu diâmetro, ao mesmo tempo em que aumentam sua resistência mecânica. Eventualmente, essa sequência de eventos culmina na formação de nano/microfibras desde que todos os parâmetros estejam ajustados para cada tipo de solução. Em seguida, a fibra precursora orgânica deve passar por tratamentos térmicos que modificarão sua estrutura e será obtido a fibra de carbono ²⁸⁻³².

Alguns autores prepararam uma esponja de microfibras de carbono com forte capacidade de absorção de óleo por meio da tecnologia de sopro de solução. A esponja de microfibras tinha uma expansão de peso de 184 vezes após a absorção de óleo. O autor mergulhou a fibra de carbono em água contaminada, mediu o quanto foi absorvido do óleo e em seguida o eliminou. Considerando as excelentes propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica da esponja tridimensional de carbono, ela poderia ser regenerada por mais de 10 ciclos e por vários métodos como: compressão, combustão e destilação. Mais importante ainda, o processo de preparação das esponjas de microfibras de carbono é ecologicamente correto e econômico. Portanto, tem grande potencial para ser usado em aplicações industriais adicionais para tratamento de água³³.

Há estudos em que o foco foi obter fibras de carbono a partir da PAN voltada para aplicações de armazenamento de energia, onde elas foram usadas como eletrodos para supercapacitores devido à grande área superficial específica, alta flexibilidade e boa estabilidade eletroquímica. Ao final da pesquisa foi percebido que o diâmetro das fibras estava em escala nanométrica, possuíam alta condutividade, alta capacitância específica e desempenho de ciclo excelente em alta densidade de corrente (apenas 8,8% de perda de capacitância após 1200 ciclos ^{34,35}).

Raimundo et al³⁶ prepararam fibras de carbono NiFe por meio do método de sopro de solução para avaliar a atividade de reação de evolução de oxigênio. Foi

possível obter resultados surpreendentes desses produtos de fibra de carbono onde atingiu um sobrepotencial de 296 mV/s em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio. Portanto, pode-se concluir que a técnica de SBS se destaca por suas alternativas de materiais. A técnica de SBS possibilitou a obtenção de produtos de fibras contínuas e ajustáveis, atendendo às diversas demandas de diferentes materiais e aplicações^{36,37}.

As perspectivas futuras para o campo das nanofibras de carbono são promissoras, com previsões de avanços significativos em técnicas de produção, novas aplicações potenciais e descobertas científicas. A contínua inovação em métodos de produção, incluindo o aprimoramento da técnica de SBS, pode abrir novas oportunidades para aplicações industriais e avanços tecnológicos. Além disso, a pesquisa em áreas emergentes, como materiais híbridos, armazenamento de energia e compósitos avançados, promete expandir ainda mais o escopo e o impacto das nanofibras de carbono na indústria e na ciência³⁸⁻⁴².

Com base no exposto, vê-se que o nosso trabalho é diferente por se tratar de um método inovador e mais barato de fabricar fibras de carbono a partir do SBS e numa temperatura máxima de carbonização de 1000°C. Além disso, serão obtidas fibras com superfície rugosa devido a mistura de dois polímeros provocar esse fenômeno durante a oxidação e carbonização.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

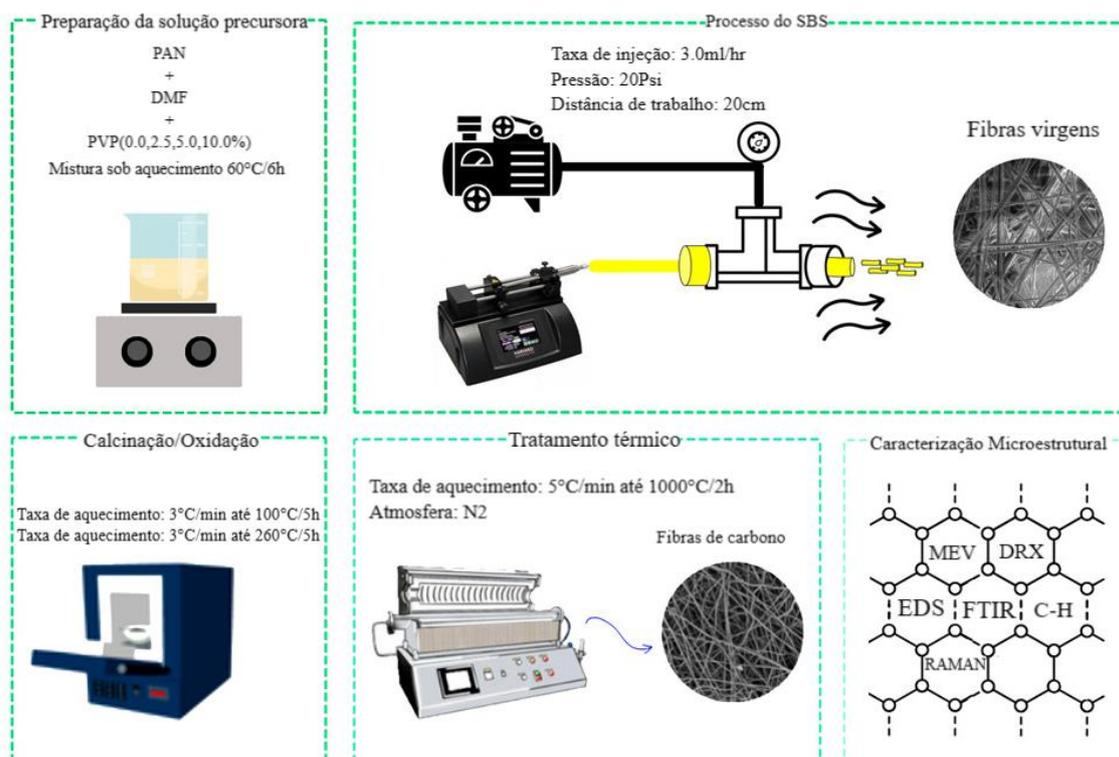
3.1. Materiais

Como polímero precursor para formação das fibras de carbono foi utilizada a poliacrilonitrila (PAN, 100 %, 150.000 g mol⁻¹, QUIMLAB) e como agente formador de rugosidade a polivinilpirrolidona (PVP-K90, 1.300.000g mol⁻¹, Êxodo Científica). O solvente utilizado foi a dimetilformamida (DMF, 99%, Vetec).

3.2. Síntese das fibras de carbono pela técnica SBS

Neste trabalho, as fibras foram preparadas em três etapas (fiação, oxidação e carbonização) por SBS. Detalhes sobre fabricação e estudos microestruturais podem ser encontrados na Figura 5.

Figura 5: Etapas de fabricação das fibras de carbono ((i) Preparação da solução, (ii) processo de obtenção das fibras precursoras, (iii) primeira queima a 260 °C, (iv) segunda queima a 1000 °C em atmosfera de nitrogênio) e caracterizações microestruturais.



No total, foram elaboradas quatro soluções. (i) A primeira foi PAN 10 %m/v + DMF, a partir do segundo foram adicionados 2,5, 5 e 10% de PVP em relação à massa inicial de PAN e sempre mantendo a proporção de 10% m/v em relação à massa total dos polímeros e ao volume total do solvente. A mistura foi deixada em banho-maria a 60 °C por 6 h com agitação moderada. (ii) Em seguida, as fibras verdes foram produzidas utilizando as seguintes condições: taxa de ejeção do polímero de 3 mL/h, a uma pressão de 138 kPa e uma distância de trabalho de 20 cm. (iii) Estes foram oxidados em forno mufla da SP labor a uma temperatura máxima de 260 °C, utilizando-se as seguintes condições: taxa de 3 °C min⁻¹ de 30°C até 100 °C e permanecendo por 5 h e, em seguida, aquecendo a 3 °C min⁻¹ até 260 °C e permanecendo por mais 5 h. (iv) Após a oxidação, as fibras foram carbonizadas em forno tubular equipada com

atmosfera de nitrogênio a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e permanecendo por 2 h. O fluxo de gás utilizado foi de 500 mL min^{-1} . Em seguida, as fibras de carbono produzidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, Análise Elementar Carbono-Nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme detalhes no item 3.3 abaixo.

3.3. Caracterização Microestrutural

3.3.1. Difração de Raios X

A estrutura das fibras de carbono foi caracterizada por difração de raios X (difratômetro RIGAKU, Miniflex II) equipado com radiação-Ka ($k = 1,5418\text{ \AA}$). Os padrões de difração foram obtidos na faixa angular de $10\text{-}80^{\circ}$, com tamanho de passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de aquisição de 1 s por passo.

3.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige21) foram obtidas na faixa de $600\text{ e }4000\text{ cm}^{-1}$, usando o método ATR e resolução de 4 cm^{-1} e 40 scan.

3.3.3. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente usando um laser de 532 nm como fonte de excitação (LabRAM-HR Evolution-HORIBA) com uma potência do laser mantida em 1 mW com um tempo de aquisição de 10s para acumulação e a relação $R=I_D/I_G$ foi calculada (razão entre a intensidade da banda D com a banda G) ⁴³.

3.3.4. Porcentagem de carbono e nitrogênio (CNH)

As porcentagens de carbono e nitrogênio foram determinadas utilizando-se o analisador elementar (CHN268, LECO), com padrão EDTA, operando a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, TESCAN, modelo VEGA4 LMS) equipada com EDS Essence, 30 mm² (DP=5,77 e 6,08 mm), tensão de 15 kV.

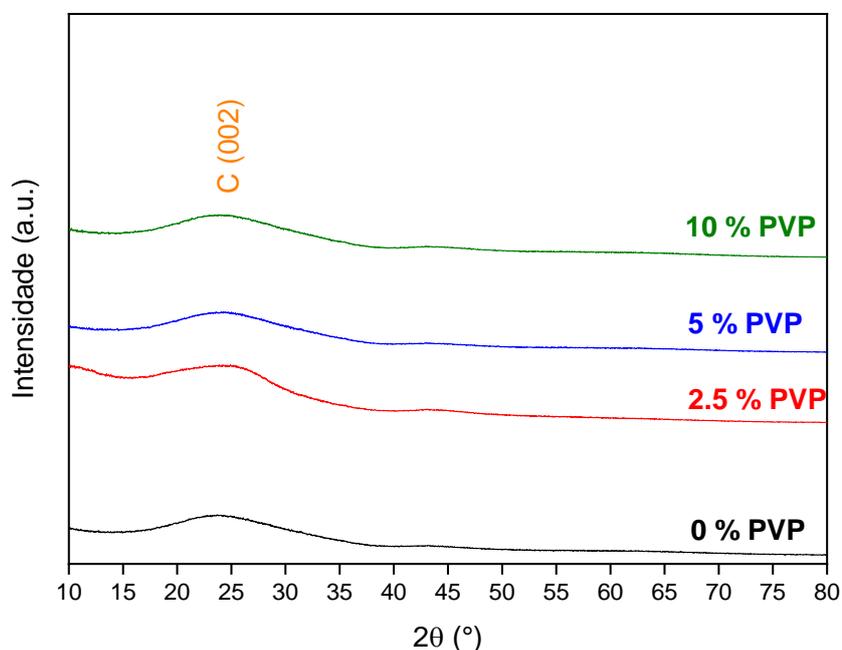
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização microestrutural

4.1.1. Difração de Raios X

A Figura 6 mostra os padrões de Difração de Raios X da fibra carbonizada de PAN pura e com adições de PVP. Todos os gráficos são característicos de uma estrutura predominantemente amorfa com um halo acentuado para cada condição. As curvas da Figura 6 mostram um halo de difração em $2\theta = 24,28^\circ$ correspondente ao plano (002) e a distância interplanar de $d_{(002)} = 3,67 \text{ \AA}$ da estrutura grafítica. Ao compararmos esses dados com a literatura foi possível observar que o sistema SBS produziu fibras de carbono e se for preciso diminuir o grau de amorfização do material será preciso elevar o tempo e/ou a temperatura de oxidação e carbonização da PAN e/ou modificar os parâmetros de processo ⁴⁴⁻⁴⁶.

Figura 6: Difratoograma de raios X das fibras de carbono carbonizadas em atmosfera de nitrogênio.

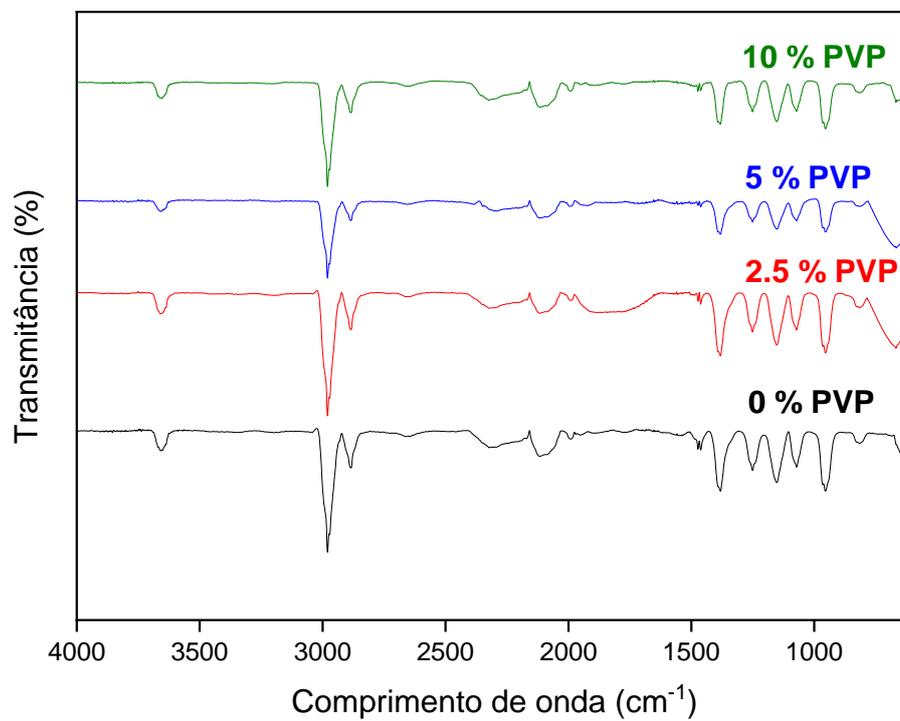


4.1.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

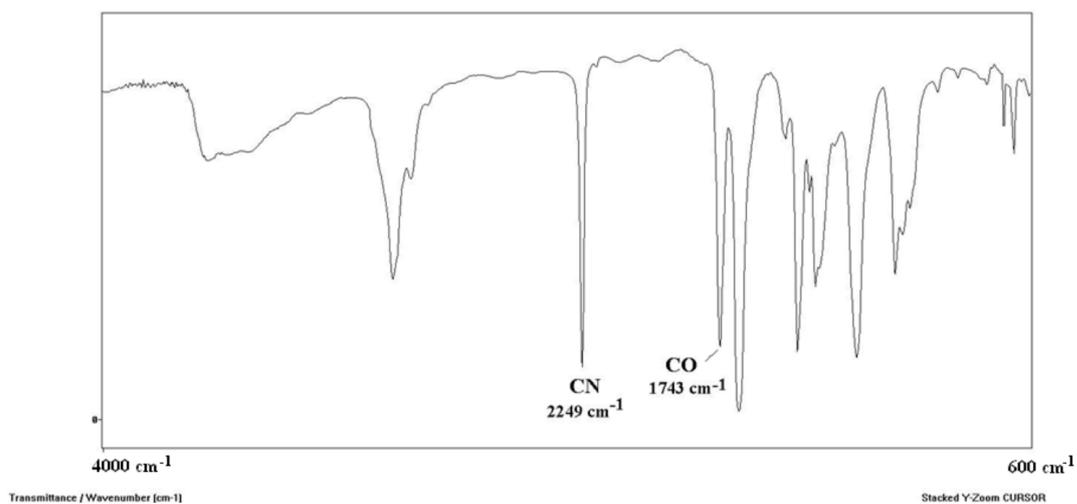
A fim de avaliar as mudanças estruturais durante o processo de carbonização, foi feita a análise de FTIR. Os espectros, mostrados na Figura 7 a) e b), chamam a atenção para dois picos em 2115 cm^{-1} , 2249 cm^{-1} . O pico em 2115 cm^{-1} , observado em todas as amostras de PAN carbonizadas, é devido ao processo de ciclização da PAN durante as etapas de oxidação e carbonização. Essa transformação pode ser vista ao notarmos na Figura 7b que em 2249 cm^{-1} há a presença do grupo $C \equiv N$ e após o processo de carbonização já não existe mais, porque foi transformado em isocianato ($-[O - C = N] -$). Isso confirma que houve uma reação de ciclização durante o processo de carbonização e transformação do precursor em pó para fibra de carbono^{15,47-50}.

Figura 7: a) Gráficos de FTIR das fibras de PAN + PVP após a carbonização e b) curva do pó da PAN fornecido pelo laudo técnico da QUIMLAB ⁵¹.

a)



b)



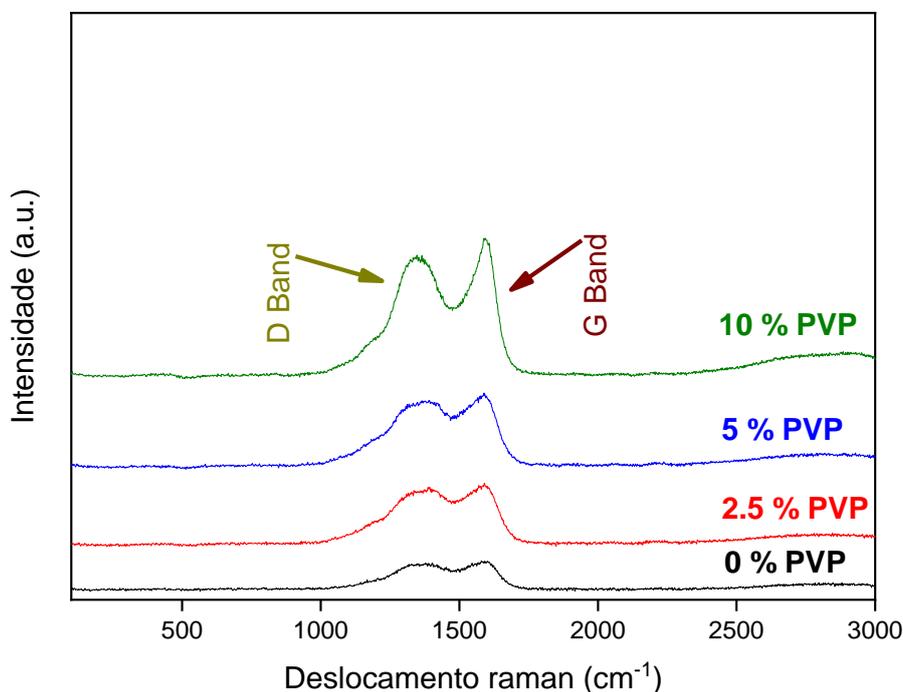
4.1.3. Espectroscopia Raman

A Figura 8 mostra os espectros Raman onde as bandas localizadas em $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ são características da banda D e as localizadas em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ são típicas da banda G. Conforme já foi dito, os picos relacionados a banda D são derivados de defeitos estruturais devido à não regularidade da estrutura molecular, enquanto a banda G está associada com as vibrações dos átomos de carbono que possuem ordenamento cristalino confirmando a presença de uma estrutura gráfica cristalina em parte das fibras de carbono. Os picos da banda D para os teores de 0; 2,5; 5,0 e 10% de PVP são respectivamente: $1377,2 \text{ cm}^{-1}$; $1392,9 \text{ cm}^{-1}$; $1389,83 \text{ cm}^{-1}$ e $1347,1 \text{ cm}^{-1}$. Enquanto para banda G são respectivamente: $1591,9 \text{ cm}^{-1}$; $1590,4 \text{ cm}^{-1}$; $1588,8 \text{ cm}^{-1}$ e $1593,5 \text{ cm}^{-1}$ ^{43,52-54}.

O grau de cristalinidade dos materiais à base de carbono pode ser inferido a partir da razão entre a intensidade da banda D (I_D) e a intensidade da banda G (I_G), ou seja, $R=I_D/I_G$. Nesta pesquisa, o aumento do teor de PVP provoca uma diminuição na relação I_D/I_G , indicando que há maior regularidade na estrutura, ou seja, aumento da fração molar de carbono gráfico nas fibras. Os valores de R para 0; 2,5; 5,0 e 10 % de PVP são respectivamente: 0,9518; 0,9464; 0,9143 e 0,8897 ^{43,53,55-57}.

A partir da literatura é possível obter uma equação empírica que relaciona o valor de R com o tamanho dos cristais (L_a) na direção do plano. Onde, $L_a \text{ (nm)} = 4.4/R$. Para as amostras com 0; 2,5; 5,0 e 10 % de PVP o valor de L_a é respectivamente: 4,62 nm; 4,65 nm; 4,91 nm e 4,95 nm. Assim como no valor de R, é observado uma correlação direta entre o aumento de PVP e o aumento, mesmo que sutil, no tamanho dos cristais. ^{52,53,58}.

Figura 8: gráfico de RAMAN das fibras de carbono após carbonização em atmosfera de nitrogênio.

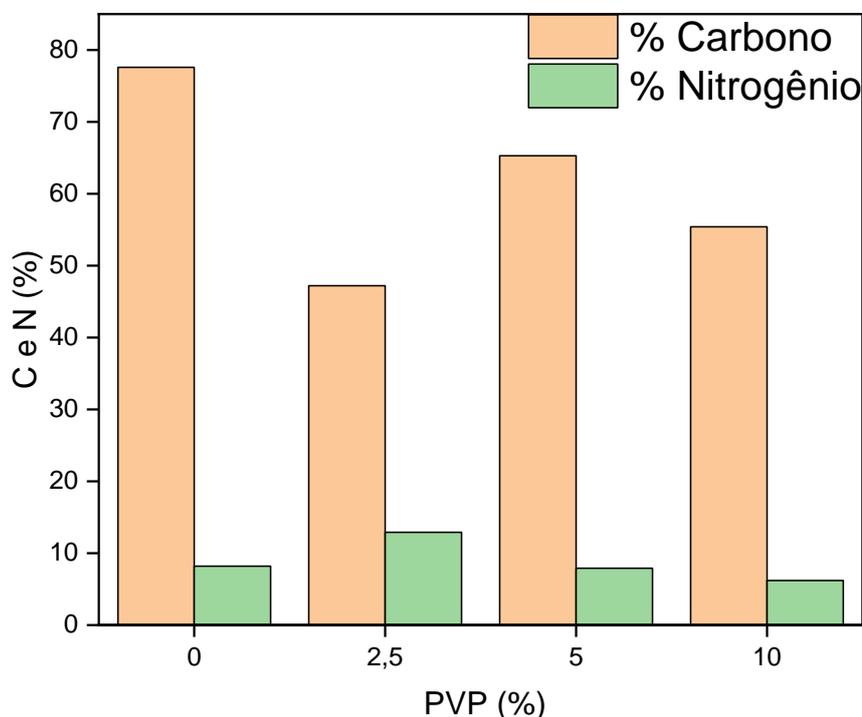


4.1.4. Porcentagem de carbono e nitrogênio (CHN)

A análise de CHN juntamente com o MEV/EDS e o FTIR é de suma importância para verificarmos se as fibras de carbono, após a carbonização em atmosfera de nitrogênio, possuem grupos funcionais nitrílicos e ser possível afirmar que as fibras permanecem com nitrogênio na sua estrutura devido a atmosfera de nitrogênio forçar a permanência desse elemento na estrutura das fibras de PAN durante a carbonização. A composição elementar de carbono e nitrogênio é mostrada na Figura 9 e como observado, a contribuição do carbono varia na faixa de 47,2-77,6 %, enquanto o nitrogênio varia de 6,2-12,9 %. O restante da faixa composicional refere-se tanto ao hidrogênio quanto ao oxigênio. Os dados mostram que após a carbonização nessa atmosfera o nitrogênio ficou relativamente bem distribuído ao longo das fibras de

carbono sendo eficiente no processo de ciclização. As imagens de MEV/EDS mostram essa boa distribuição ⁵⁹.

Figura 9: composição elementar de carbono e nitrogênio das fibras obtidas por fiação por sopro em solução.



4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 10 mostra imagens de MEV das fibras de carbono em função do conteúdo de PVP. Na amostra com PVP 0 % (Figs. 10a-d) a superfície da fibra apresenta aspecto liso e livre de defeitos ou rugosidade. Conforme a adição de PVP foi possível notar que o objetivo de tornar a superfície rugosa foi atingido, pois nas condições com 2,5 % (Figs. 10b-h), 5 % (Figs. 10i-l) e 10 % (Figs. 10m-p) de PVP é possível notar a presença de fibras rugosas. Além disso, ao observar as imagens de MEV e os dados de diâmetro de fibras, na Figura 11, é possível classificá-las como fibras já que seu comprimento excede 100 μm . Como observado, os diâmetros médios foram estimados em 2,243, 2,400, 2,820 e 2,491 μm para 0, 2,5, 5 e 10 % PVP, respectivamente, e caso seja necessário diminuir o diâmetro das fibras é preciso modificar os parâmetros de processo

e reduzir a concentração da solução de PAN + PVP. Somado a isso, conforme explicado na análise de CHN, o mapeamento químico (Figura 10 d, h, l e p) revela uma distribuição uniforme dos elementos carbono (azul) e nitrogênio (vermelho), comprovando mais uma vez que houve a ciclização das fibras de PAN e obtenção de fibra de carbono em atmosfera de nitrogênio e uma distribuição uniforme desse elemento nas fibras^{60,61}.

Figura 10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura acompanhadas de mapeamento químico de fibras de carbono obtidas por fiação por sopro em solução. (a-d) 0, (e-h) 2,5, (i-l) 5 e (m-p) 10 % PVP.

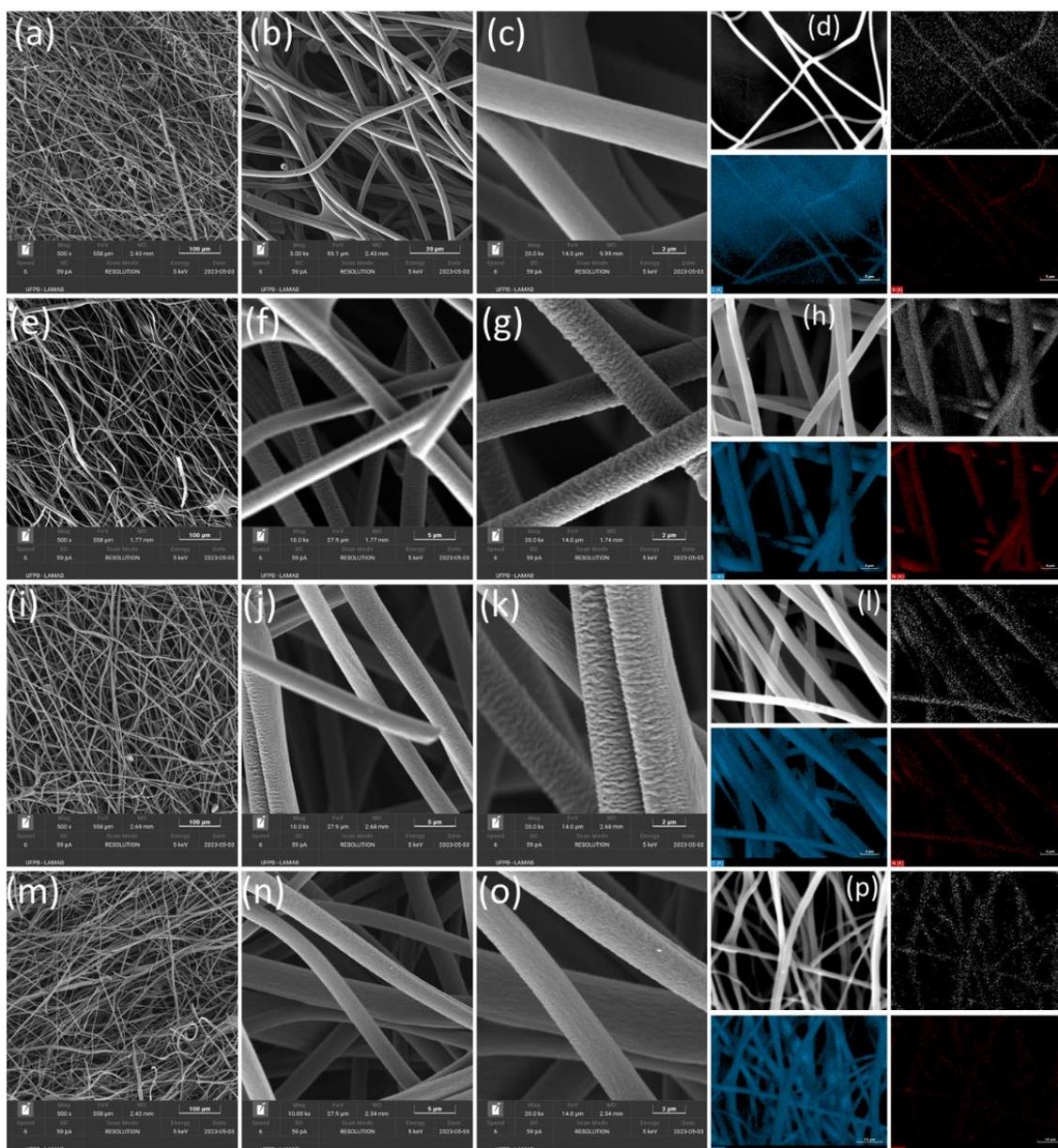
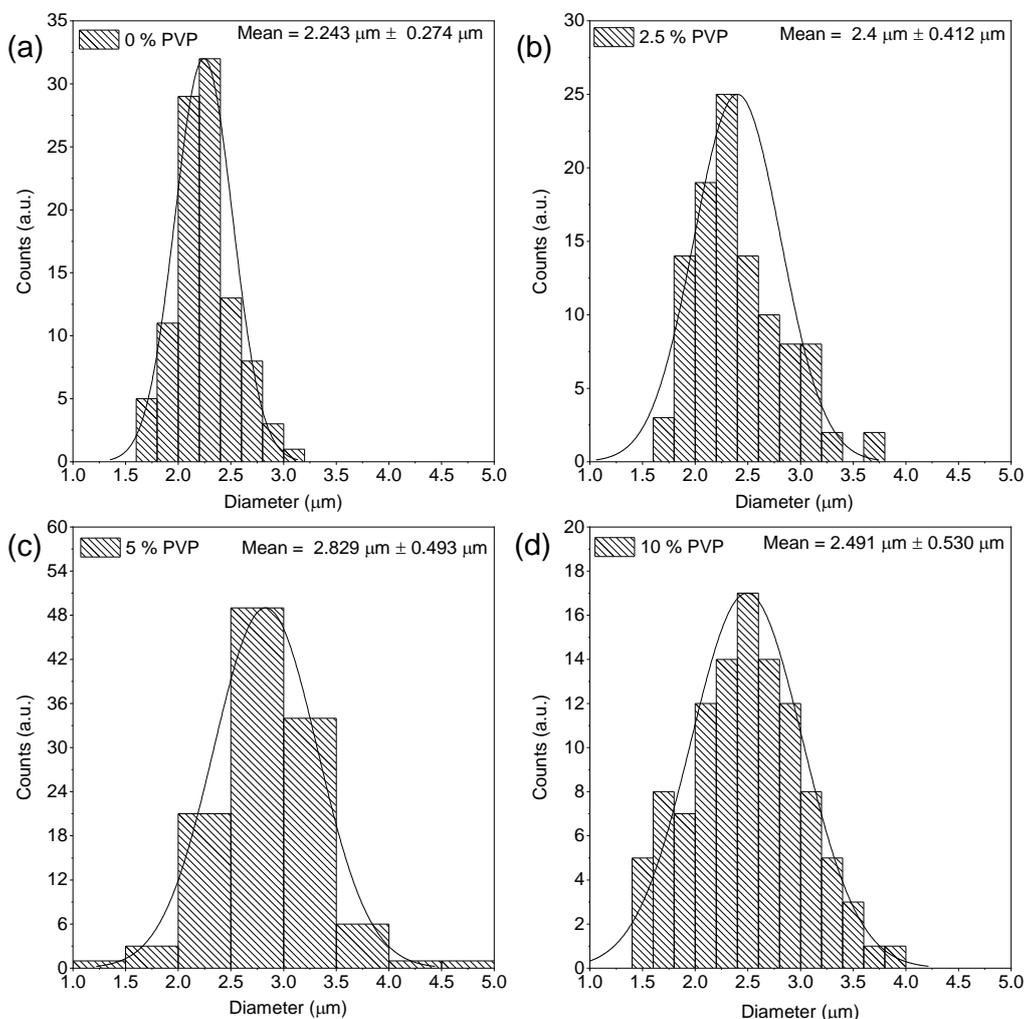


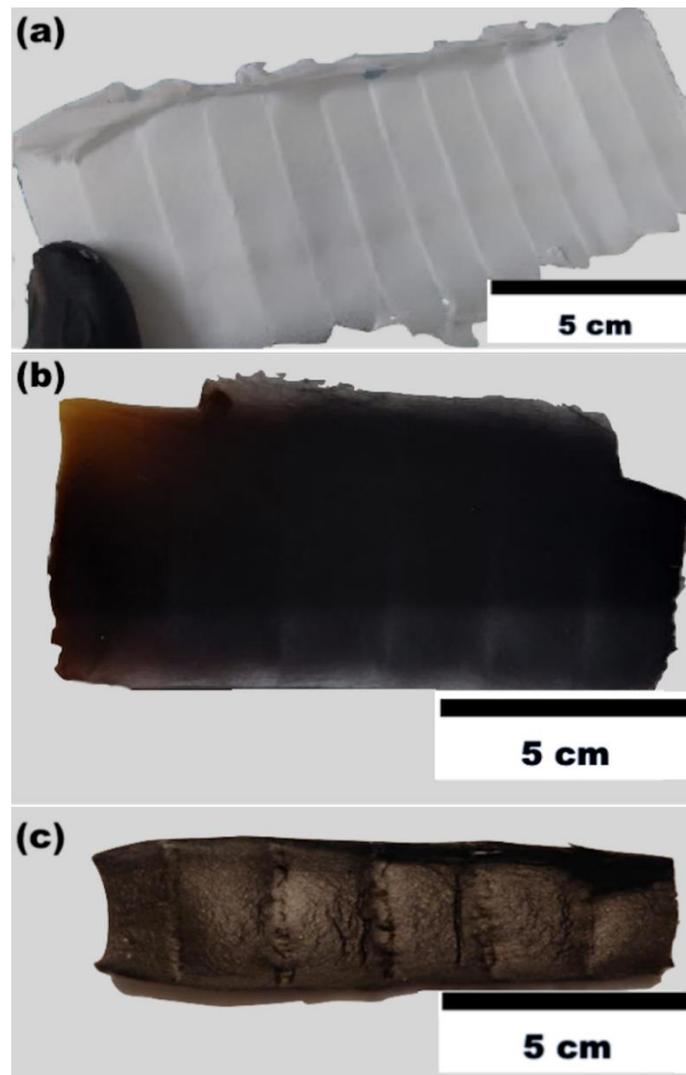
Figura 11: Histograma de distribuição de diâmetros das fibras de carbono.



A Figura 12 mostra todo o processo de transformação desde a fibra de PAN imediatamente após sua produção (Figura 12a), passando pelo processo de oxidação à $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 12b) e por fim após a carbonização em atmosfera de nitrogênio à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. É possível observar uma mudança de coloração brusca entre as etapas a) e b), pois é nela que ocorrerá a oxidação dos grupos funcionais presentes na PAN conforme dito na revisão bibliográfica. Na imagem b) é possível notar uma pequena região alaranjada na borda da manta e isso é devido, provavelmente, a falta de oxigenação na mufla durante a queima. Mas nada que comprometa a qualidade final da fibra, já que ela passará pela

carbonização e esses detalhes podem ser corrigidos. Entre as etapas b) e c) não é possível notar tanta diferença na coloração, mas a manta adquire uma cor mais voltada para o preto na etapa c), enquanto na b) tende mais para um preto amarronzado. Outra característica após a carbonização em atmosfera de nitrogênio é que a manta ficou bem mais rígida e ligeiramente quebradiça em relação as etapas anteriores e provavelmente são devido ao processo de ciclização e dopagem com nitrogênio.

Figura 12: Fibras (a) antes da oxidação, (b) oxidada e (c) carbonizada.



5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, fibras de carbono feitas a partir da PAN foram sintetizadas com sucesso pela técnica SBS, sendo um dos primeiros relatos na literatura de obtenção desse material por essa técnica. Simultâneo a isso, a adição de PVP promoveu a fabricação de fibras de carbono com superfície rugosa e tendência a tornar as fibras menos amorfas. Também foi possível constatar que a carbonização em atmosfera de nitrogênio foi efetiva no processo de ciclização da PAN e obtenção de fibras de carbono. Portanto, este trabalho fornece uma nova alternativa para produção de fibras de carbono com superfície rugosa a partir do SBS em temperaturas abaixo de 1500 °C e há perspectiva futura de aplicação das fibras em sistemas de armazenamento de energia.

6. REFERÊNCIAS

1. Zhang, X. *et al.* Carbonization of single polyacrylonitrile chains in coordination nanospaces. *Chem Sci* 11, 10844–10849 (2020).
2. Chand, S. Review Carbon fibers for composites. 1303–1313 (2000) doi:<https://doi.org/10.1023/A:1004780301489>.
3. Zhong, M. *et al.* Electrochemically active nitrogen-enriched nanocarbons with well-defined morphology synthesized by pyrolysis of self-assembled block copolymer. *J Am Chem Soc* 134, 14846–14857 (2012).
4. Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F. & Mustafa, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability* vol. 92 1421–1432 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2007.03.023> (2007).
5. Wood, B. D. & Vedlitz, A. *Issue Definition, Information Processing, and the Politics of Global Warming*.
6. Busnardo, N. G., Paulino, J. F. & Afonso, J. C. RECUPERAÇÃO DE COBALTO E DE LÍTIO DE BATERIAS ÍON-LÍTIO USADAS. *Quim. Nova* vol. 30 (2007).
7. Jayalakshmi, M. & Balasubramanian, K. *Simple Capacitors to Supercapacitors-An Overview*. *Int. J. Electrochem. Sci* vol. 3 www.electrochemsci.org (2008).

8. Liu, R. *et al.* Nitrogen-doped carbon microfiber with wrinkled surface for high performance supercapacitors. *Sci Rep* 6, (2016).
9. Chen, R. *et al.* Facile fabrication of foldable electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers for flexible lithium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 5, 12914–12921 (2017).
10. Chen, S. *et al.* Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells. *Energy Environ Sci* 4, 1417–1421 (2011).
11. Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J. & Mattoso, L. H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *J Appl Polym Sci* 113, 2322–2330 (2009).
12. Kharissova, O. V., Kharisov, B. I. & Oliva González, C. M. Carbon-Carbon Allotropic Hybrids and Composites: Synthesis, Properties, and Applications. *Ind Eng Chem Res* 58, 3921–3948 (2019).
13. Park, S.-J. *Springer Series in Materials Science 210 Carbon Fibers Second Edition*. <http://www.springer.com/series/856>.
14. Al Faruque, M. A., Remadevi, R., Razal, J. M. & Naebe, M. Impact of the wet spinning parameters on the alpaca-based polyacrylonitrile composite fibers: Morphology and enhanced mechanical properties study. *J Appl Polym Sci* 137, (2020).
15. Dang, W. *et al.* Structural transformation of polyacrylonitrile (PAN) fibers during rapid thermal pretreatment in nitrogen atmosphere. *Polymers (Basel)* 12, (2020).
16. Sales - Contini, R. D. C. Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria. (2018).
17. Morgan, P. *Carbon Fibers and Their Composites*. (Taylor & Francis, 2005).
18. Zeng, J., Liu, J. & Zhao, G. Study on the structure evolution and temperature zone regulation mechanism of polyacrylonitrile fibers during pre-oxidation process. *Iranian Polymer Journal* 32, 1511–1522 (2023).

19. Schmidt-Wellenburg, P. A. & Zimmer, O. *A Source of Ultra-Cold Neutrons for the Gravitational Spectrometer GRANIT*. <https://www.researchgate.net/publication/1759663> (2007).
20. Figueiredo, J. L., Bernardo, C. A., Baker, R. T. K. & Hüttinger, K. J. *Carbon Fibers Filaments and Composites*. (Springer Netherlands, 1990).
21. Brito, C. A. R., Fleming, R. R., Pardini, L. C. & Alves, N. P. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. *Polimeros* 23, 764–770 (2013).
22. Liu, S., Han, K., Chen, L., Zheng, Y. & Yu, M. Structure and properties of partially cyclized polyacrylonitrile-based carbon fiber - Precursor fiber prepared by melt-spun with ionic liquid as the medium of processing. *Polym Eng Sci* 55, 2722–2728 (2015).
23. Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J. & Mattoso, L. H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. *J Appl Polym Sci* 113, 2322–2330 (2009).
24. Gao, Y. *et al.* Recent progress and challenges in solution blow spinning. *Materials Horizons* vol. 8 426–446 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0mh01096k> (2021).
25. Reneker, D. H. & Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* vol. 49 2387–2425 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002> (2008).
26. Niu, H., Zhang, J., Xie, Z., Wang, X. & Lin, T. Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials. *Carbon N Y* 49, 2380–2388 (2011).
27. Kar Editor, K. K. *Springer Series in Materials Science 300 Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I Characteristics*. <http://www.springer.com/series/856>.
28. Ho, D. H. *et al.* β -Phase-Preferential blow-spun fabrics for wearable triboelectric nanogenerators and textile interactive interface. *Nano Energy* 77, 105262 (2020).

29. Wang, B. *et al.* Flexible and stretchable metal oxide nanofiber networks for multimodal and monolithically integrated wearable electronics. *Nat Commun* 11, 2405 (2020).
30. Saleem, H., Trabzon, L., Kilic, A. & Zaidi, S. J. Recent advances in nanofibrous membranes: Production and applications in water treatment and desalination. *Desalination* 478, 114178 (2020).
31. Raimundo, R. A. *et al.* Ni/NiO-carbon composite fibers prepared by solution blow spinning: Structure and magnetic properties. *Ceram Int* 46, 18933–18939 (2020).
32. Bengtsson, A., Bengtsson, J., Sedin, M. & Sjöholm, E. Carbon Fibers from Lignin-Cellulose Precursors: Effect of Stabilization Conditions. *ACS Sustain Chem Eng* 7, 8440–8448 (2019).
33. Song, J. *et al.* Large-scale blow spinning of carbon microfiber sponge as efficient and recyclable oil sorbent. *Chemical Engineering Journal* 343, 638–644 (2018).
34. Zhuang, X. P. *et al.* Solution blowing of continuous carbon nanofiber yarn and its electrochemical performance for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* 237, 308–311 (2014).
35. Jia, K. *et al.* Solution blown aligned carbon nanofiber yarn as supercapacitor electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 24, 4769–4773 (2013).
36. Raimundo, R. A. *et al.* Synthesis and characterization of NiFe-carbon fibers by solution blow spinning and application for the oxygen evolution reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 160, (2022).
37. Raimundo, R. A. *et al.* Fe_{0.5}Co_{0.5}-Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon composite nanofibers prepared by solution blow spinning: Structure, morphology, Mössbauer spectroscopy, and application as catalysts for electrochemical water oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 47, 25266–25279 (2022).
38. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* 22, 3906–3924 (2010).

39. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (1979)* 321, 385–388 (2008).
40. Li, X. *et al.* Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *J Am Chem Soc* 131, 15939–15944 (2009).
41. Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 488, 294–303 (2012).
42. Zhang, Q., Huang, J., Qian, W., Zhang, Y. & Wei, F. The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage. *Small* 9, 1237–1265 (2013).
43. Zhang, B., Kang, F., Tarascon, J. M. & Kim, J. K. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Progress in Materials Science* vol. 76 319–380 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.002> (2016).
44. Zhou, Z. *et al.* Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer (Guildf)* 50, 2999–3006 (2009).
45. Ahn, H., Wee, J.-H., Kim, Y. M., Yu, W.-R. & Yeo, S.-Y. Microstructure and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Precursor Fiber with Dry and Wet Drawing Process. *Polymers (Basel)* 13, (2021).
46. Lee, S., Kim, J., Ku, B.-C., Kim, J. & Joh, H.-I. Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization. *Advances in Chemical Engineering and Science* 02, 275–282 (2012).
47. Farsani, R. E., Nasir, K., Raissi, S., Shokuhfar, A. & Sedghi, A. *FT-IR Study of Stabilized PAN Fibers for Fabrication of Carbon Fibers.* <https://www.researchgate.net/publication/242596911> (2009).
48. Andrei, R. D., Marinoiu, A., Marin, E., Enache, S. & Carcadea, E. Carbon nanofibers production via the electrospinning process. *Energies (Basel)* 13, (2020).

49. Pashaloo, F., Bazgir, S., Tamizifar, M., Faghihisani, M. & Zakerifar, S. *Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers via Electrospun PAN Nanofibers. Textile Science and Technology Journal* vol. 3 www.SID.ir (2008).
50. QUIMLAB Poliacrilonitrila Homopolimero --SD0558-- F23J029.
51. *Certificado de Análise: Poliacrilonitrila Copolmero Com 6% de Acetato de Polivinila.*
52. Orlando, A. *et al.* A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. *Chemosensors* vol. 9 Preprint at <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262> (2021).
53. Wang, Y., Serrano, S. & Santiago-Avilés, J. J. *Raman Characterization of Carbon Nanofibers Prepared Using Electrospinning.* (2003).
54. Kim, C. *et al.* Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 928–933 (2004).
55. Wang, G. *et al.* Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization. *Electrochim Acta* 69, 65–70 (2012).
56. Zussman, E. *et al.* Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon N Y* 43, 2175–2185 (2005).
57. Costa, H. M. da S. *et al.* Obtaining carbon nanofibers from electrospinning PAN copolymers for application as supercapacitors. *Revista Materia* 26, (2021).
58. Knight, D. S. & White, W. B. *Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy.* <http://journals.cambridge.org> (1988).
59. Lim, S., Yoon, S. H., Mochida, I. & Doo-Hwan, J. Direct synthesis and structural analysis of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Langmuir* 25, 8268–8273 (2009).
60. Dankeaw, A., Ksapabutr, B. & Panapoy, M. *Electrical Conductivity of PAN-Based Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning Method.*

Thammasat Int. J. Sc. Tech vol. 13
<https://www.researchgate.net/publication/265155751> (2008).

61. Oh, G. Y., Ju, Y. W., Jung, H. R. & Lee, W. J. Preparation of the novel manganese-embedded PAN-based activated carbon nanofibers by electrospinning and their toluene adsorption. *J Anal Appl Pyrolysis* 81, 211–217 (2008).
62. Buchmann, I. *Batteries in a Portable World : A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers*.
63. Pop, V., Bergveld, H. J., Notten, P. H. L. & Regtien, P. P. L. State-of-the-art of battery state-of-charge determination. *Measurement Science and Technology* vol. 16 Preprint at <https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/12/R01> (2005).
64. Yang, X. G., Liu, T., Ge, S., Rountree, E. & Wang, C. Y. Challenges and key requirements of batteries for electric vertical takeoff and landing aircraft. *Joule* vol. 5 1644–1659 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.05.001> (2021).
65. Chaurey, A. & Deambi, S. *BATTERY STORAGE FOR PV POWER SYSTEMS: AN OVERVIEW*. vol. 2 (1992).
66. Winter, M. & Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev* 104, 4245–4269 (2004).
67. Barak, M. *Electrochemical Power Sources : Primary and Secondary Batteries*. (P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, 1980).
68. Ahmed Faheem Zobia. *Energy Storage - Technologies and Applications*. *Energy Storage - Technologies and Applications* (InTech, 2013). doi:<http://dx.doi.org/10.5772/2550>.
69. Ma, S. *et al*. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Progress in Natural Science: Materials International* vol. 28 653–666 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.11.002> (2018).

70. Serhan, H. A. & Ahmed, E. M. *Effect of the Different Charging Techniques on Battery Life-Time: Review*.
71. Abraham, K. M. Prospects and limits of energy storage in batteries. *Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 6 830–844 Preprint at <https://doi.org/10.1021/jz5026273> (2015).
72. Demajorovic, J. *et al.* LOGÍSTICA REVERSA: COMO AS EMPRESAS COMUNICAM O DESCARTE DE BATERIAS E CELULARES? REVERSE LOGISTICS: HOW DO COMPANIES REPORT THE DISPOSAL OF BATTERIES AND CELL PHONES? LOGÍSTICA REVERSA: ¿CÓMO LAS EMPRESAS COMuNICAN EL DESCARTE DE BATERÍAS y CELuLARES?
73. Croce, D., Espinosa, R., Alberto, J. & Tenório, S. *RECICLAGEM DE BATERIAS: ANÁLISE DA SITUAÇÃO ATUAL NO BRASIL*.
74. Jadhav, V. V, Mane Pritamkumar, R. S. & Shinde Bismuth-Ferrite-Based, V. *SPRINGER BRIEFS IN MATERIALS*. <http://www.springer.com/series/10111>.
75. Frackowiak, E., Machnikowski, J. & Béguin, F. *NOVEL CARBONACEOUS MATERIALS FOR APPLICATION IN THE ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS*. (2006).
76. Wang, Y. *et al.* Nitrogen-doped porous carbon monoliths from polyacrylonitrile (PAN) and carbon nanotubes as electrodes for supercapacitors. *Sci Rep* 7, (2017).
77. Costentin, C. & Savéant, J. M. Energy storage: Pseudocapacitance in prospect. *Chemical Science* vol. 10 5656–5666 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c9sc01662g> (2019).
78. Brousse, T., Bélanger, D. & Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J Electrochem Soc* 162, A5185–A5189 (2015).
79. Frackowiak, E. Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 1774–1785 (2007).
80. Kar Editor, K. K. *Springer Series in Materials Science 302 Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II Performance*. <http://www.springer.com/series/856>.

81. Whitehead, A. H. & Schreiber, M. Current Collectors for Positive Electrodes of Lithium-Based Batteries. *J Electrochem Soc* 152, A2105 (2005).
82. Baldwin, R. S., Guzik, M. & Skierski, M. *Properties and Performance Attributes of Novel Co-Extruded Polyolefin Battery Separator Materials*. <http://www.sti.nasa.gov> (2011).
83. Kar Editor, K. K. *Springer Series in Materials Science 313 Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III Selection*. <http://www.springer.com/series/856>.
84. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials IV*. vol. 331 (Springer International Publishing, Cham, 2023).
85. Sezgin, S., Ates, M., Parlak, E. A. & Sarac, A. S. Scan Rate Effect of 1-(4-Methoxyphenyl)-1H-Pyrrole Electro-Coated on Carbon Fiber: Characterization via Cyclic Voltammetry, FTIR-ATR and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Int. J. Electrochem. Sci* vol. 7 www.electrochemsci.org (2012).
86. Magar, H. S., Hassan, R. Y. A. & Mulchandani, A. Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors* vol. 21 Preprint at <https://doi.org/10.3390/s21196578> (2021).
87. Navarro, G. *et al.* Present and future of supercapacitor technology applied to powertrains, renewable generation and grid connection applications. *Energies* vol. 14 Preprint at <https://doi.org/10.3390/en14113060> (2021).
88. Zuo, W. *et al.* Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects. *Advanced Science* vol. 4 Preprint at <https://doi.org/10.1002/advs.201600539> (2017).

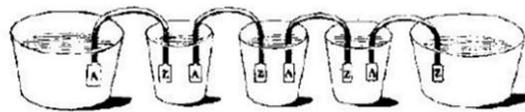
ANEXO

1. Aspectos gerais sobre baterias

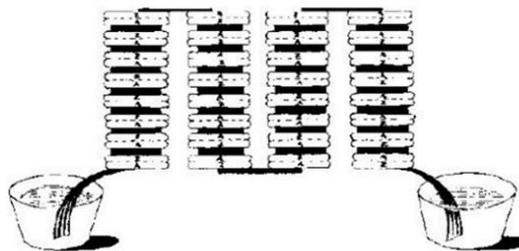
1.1. Breve Histórico

Em 1800, o cientista italiano Alessandro G. A. A. Volta fez uma importante descoberta ao perceber que certos fluidos agiam como condutores e geravam um fluxo contínuo de energia elétrica. Esse achado marcou o início da criação e desenvolvimento das células voltaicas, também conhecidas como baterias. Posteriormente, Volta observou que a voltagem aumentava quando essas células eram empilhadas. A Figura 13 ilustra o experimento realizado por ele ⁶².

Figura 13: Experimento de Volta com a bateria elétrica em 1796.’’Adaptado da referência ⁶²’.’



Prata(A) e Zinco(Z) metais que estão submersos em copos preenchidos com eletrólito e conectados em série



Eletrodos de prata e zinco estão conectados em série, separados por um papel embebido com eletrólito

No ano de 1802, William Cruickshank desenvolveu a primeira bateria elétrica que poderia ser produzida em escala industrial. Ele organizou folhas de cobre e zinco, de tamanho igual, e as uniu em uma caixa retangular de madeira. Dentro da caixa, havia cavidades que mantinham as placas de metal na posição adequada. Em seguida, a caixa foi preenchida com um eletrólito de salmoura ou solução ácida. Esse protótipo de

bateria da época se assemelha ao que hoje chamamos de "bateria inundada". Cerca de 34 anos depois, em 1836, o químico inglês John F. Daniell desenvolveu uma bateria aprimorada que produzia uma corrente elétrica mais constante do que as tentativas anteriores de armazenar energia. Mais tarde, em 1859, o físico francês Gaston Planté inventou a primeira bateria recarregável baseada em chumbo-ácido, um sistema que ainda é amplamente utilizado até os dias de hoje. Antes disso, todas as baterias eram do tipo primárias, o que significa que não podiam ser recarregadas ⁶².

Foi no ano de 1899 que Waldmar Jungner, da Suécia, inventou a bateria de níquel-cádmio (NiCd), utilizando níquel como eletrodo positivo (cátodo) e cádmio como eletrodo negativo (ânodo). Contudo, os custos elevados dos materiais em comparação com o chumbo limitaram sua utilização. Dois anos depois, Thomas Edison substituiu o cádmio por ferro, resultando na bateria de níquel-ferro (NiFe). Apesar disso, a bateria de NiFe apresentou baixa energia específica (capacidade), desempenho inferior em baixas temperaturas e alta taxa de autodescarga, o que restringiu seu sucesso. Somente em 1932, os cientistas alemães Sabine Schlecht e Hartmut Ackermann conseguiram obter correntes de carga mais altas e melhoraram a longevidade do NiCd ao inventarem a placa de polo sinterizada. Mais tarde, em 1947, Georg Neumann conseguiu selar a célula da bateria de NiCd. Por vários anos, o NiCd foi a única opção de bateria recarregável para aplicações portáteis. Contudo, na década de 1990, surgiu uma grande preocupação ambiental devido aos danos causados pelo descarte inadequado dessas baterias, e esse problema continua sendo um grande desafio até os dias atuais ⁶².

1.1.1. Conceitos básicos

É inegável que a eletricidade desempenha um papel cada vez mais essencial em nossas vidas, impulsionando diversos dispositivos como automóveis, eletrodomésticos, celulares e até acessórios como relógios e óculos de realidade virtual. Todos esses itens possuem pelo menos uma bateria como componente fundamental, tornando-se praticamente indispensáveis em nosso cotidiano. Em sua essência, a bateria é um sistema fechado e pode ser definida como um dispositivo capaz de converter energia química em energia elétrica e vice-versa. A energia química é armazenada nas espécies eletroativas presentes nos dois eletrodos dentro da bateria, e a conversão ocorre por meio de uma reação de oxirredução ou transferência de carga. Essas reações envolvem a troca de elétrons entre as espécies eletroativas presentes nos dois eletrodos através de

um circuito elétrico externo à bateria e as reações químicas ocorrem nas interfaces entre o eletrodo e o eletrólito ^{63,64}.

Durante o funcionamento da bateria, quando a corrente elétrica flui através dela, uma reação de oxidação ocorre no ânodo (eletrodo negativo), liberando elétrons para o circuito externo. Ao mesmo tempo, uma reação de redução ocorre no cátodo (eletrodo positivo), capturando esses elétrons do circuito externo. O eletrólito desempenha o papel de intermediário entre os eletrodos, proporcionando um meio para a transferência de íons. Assim, a corrente elétrica é sustentada pelos elétrons dentro dos eletrodos e pelos íons presentes no eletrólito. Externamente, a corrente flui através de um carregador ou dispositivo que está sendo alimentado pela bateria, permitindo que a energia elétrica seja utilizada em nossos dispositivos e equipamentos diários. A bateria, portanto, desempenha um papel crucial em nossa vida moderna, proporcionando a conveniência e mobilidade que atualmente consideramos indispensáveis ^{63,64}.

As baterias no geral possuem alta complexidade e basta uma pequena alteração na composição química e/ou configuração dos componentes da bateria que haverá múltiplos efeitos colaterais. Para tornar uma bateria viável como dispositivo de armazenamento de energia elétrica alguns requisitos básicos devem ser atendidos. É preciso que tenha: alta vida útil, perda de carga baixa ao longo dos anos, alta eficiência em watt-hora e ampere-hora em diferentes níveis/estados de carga (SOC), ampla faixa de temperatura de operação, bom custo-benefício, rápido carregamento, baixa toxicidade, entre outros ⁶⁵.

1.1.2. Componentes de uma bateria

Conforme mencionado anteriormente, as baterias são sistemas fechados onde a energia é armazenada e convertida em eletricidade no mesmo compartimento, sendo necessários alguns componentes básicos para a maioria das baterias. Em geral, as baterias possuem ânodo, cátodo, "massa ativa", eletrólito, separadores e uma carcaça que envolve e protege todos esses elementos. O ânodo é o eletrodo negativo de uma célula, associado a reações químicas oxidativas que liberam elétrons no circuito externo. Por outro lado, o cátodo é o eletrodo positivo, associado a reações químicas redutivas que recebem elétrons do circuito externo. Já a "massa ativa" é o material que gera a corrente elétrica por meio de uma reação química de oxirredução dentro da bateria ⁶⁶.

No entanto, nada disso seria possível sem o uso do eletrólito que é o material responsável por permitir a condução de íons entre os eletrodos positivo e negativo das células. Além disso, os separadores são barreiras físicas colocadas entre os eletrodos positivo e negativo em muitos projetos de células para evitar curto-circuito. Os separadores podem ser feitos de eletrólito em gel, filme plástico microporoso ou outro material inerte e poroso, preenchido com o eletrólito. Esses separadores devem ser permeáveis aos íons e inertes no ambiente da bateria, garantindo um desempenho seguro e eficiente do sistema. A combinação e a disposição adequada desses componentes são fundamentais para o funcionamento adequado de diversos tipos de baterias ⁶⁶.

1.1.3. Tipos de baterias

É possível classificar as baterias em dois grandes grupos: primárias e secundárias. As baterias primárias são aquelas em que a energia elétrica é consumida até que a carga esteja completamente esgotada. Quando estão completamente descarregadas, mudanças químicas nos eletrodos positivo e/ou negativo impedem a restauração de energia apenas através da aplicação de uma corrente elétrica no sentido contrário. Essas baterias são mais comumente utilizadas em dispositivos de baixa potência, como controles remotos, relógios, brinquedos infantis e chaves de veículos. Por outro lado, as baterias secundárias podem ser recarregadas. Quando completamente descarregadas, é possível aplicar uma corrente elétrica no sentido oposto e restaurar totalmente a energia. Esse tipo de bateria é amplamente utilizado em diversas aplicações, como celulares, automóveis híbridos e elétricos, notebooks, aparelhos de som, entre outros. Além desses dois grupos principais, existe um terceiro grupo menos comum conhecido como baterias especiais. Essas baterias são primárias, mas possuem uma produção limitada e são desenvolvidas para atender a usos extremamente específicos e especializados. Devido a sua natureza e produção restrita, são encontradas em aplicações de nicho e de alto valor agregado ^{62,66,67}.

Em baterias secundárias, os cátodos são principalmente compostos de óxidos metálicos, embora também possam conter alguns cloretos e até mesmo oxigênio. Por outro lado, os ânodos são sempre compostos de metais que podem ser corroídos em graus variados pelo eletrólito. Conforme mencionado anteriormente, o cátodo desempenha o papel de fornecer o oxidante necessário para oxidar o ânodo metálico. No

entanto, nas células secundárias, a transferência de elétrons é bloqueada pelo crescimento de camadas isolantes formadas a partir dos produtos altamente resistentes resultantes das reações químicas. O transporte de massa do eletrólito e dos produtos de reação é um aspecto extremamente importante no desenvolvimento e desempenho das baterias. À medida que a tecnologia avança, esse aspecto se torna ainda mais crucial, especialmente para o desenvolvimento de veículos cada vez mais autônomos, onde a eficiência, capacidade de armazenamento e durabilidade das baterias são elementos essenciais para o sucesso dessas aplicações avançadas ⁶⁷.

Atualmente, as baterias secundárias são produzidas em diversos tamanhos para atender a uma ampla variedade de aplicações. Suas potências podem variar desde alguns watts até centenas de quilowatts, como podemos observar ao comparar uma bateria para alimentar um marca-passo com aquela utilizada em veículos pesados ou em uma estação de energia. As baterias secundárias disponíveis comercialmente são classificadas em diferentes grupos básicos, de acordo com o sistema eletroquímico que utilizam:

- 1-**Baterias padrão:** incluem as baterias de chumbo-ácido e Ni-Cd (níquel-cádmio);
- 2-**Baterias modernas:** englobam as baterias de Ni-MH (níquel-metal hidreto), Li-íon (lítio-íon) e Li-pol (lítio-polímero);
- 3-**Baterias especiais:** compreendem as baterias de Ag-Zn (prata-zinco) e Ni-H₂ (níquel-hidrogênio);
- 4-**Baterias de fluxo:** representadas pelas baterias de Br₂-Zn (bromo-zinco) e vanádio redox;
- 5-**Baterias de alta temperatura:** incluem as baterias de Na-S (sódio-enxofre) e Na-cloreto de metal;

Cada tipo de bateria tem suas características específicas e é mais adequado para determinadas aplicações e condições de uso. Portanto, não é possível definir uma bateria como a melhor em geral. A escolha da bateria ideal depende de vários fatores, como o ambiente onde será aplicada, as condições de temperatura durante o uso, a autonomia necessária, o peso máximo suportado pela estrutura em que será alocada, entre outros inúmeros elementos. Em resumo, a seleção da bateria mais adequada requer uma análise cuidadosa das necessidades específicas de cada aplicação, a fim de garantir o melhor desempenho, eficiência e durabilidade ⁶⁸.

1.1.4. Efeito da temperatura no funcionamento de baterias

É verdade que as baterias podem ser afetadas significativamente pelas variações de temperatura, o que pode comprometer sua performance e segurança. Cada tipo de bateria possui limitações de uso dentro de determinadas faixas de temperatura, e reações adversas podem ocorrer para condições extremas. Tomando as baterias de Íon-Lítio (LIBs) como exemplo, que são as mais comuns atualmente, geralmente possuem uma faixa de temperatura aceitável de -20°C até 60°C . Fora dessa região, a bateria pode degradar rapidamente e até mesmo apresentar problemas de segurança, como risco de fogo e explosão. Os impactos da temperatura nas baterias podem ser divididos em duas categorias principais:

1-Efeito da baixa temperatura: em temperaturas muito baixas, as reações químicas internas da bateria desaceleram significativamente, reduzindo sua capacidade de armazenamento de energia e capacidade de fornecer corrente elétrica de forma eficiente. Isso pode levar a uma diminuição drástica da autonomia dos dispositivos alimentados por baterias e até mesmo ao desligamento do equipamento.

2-Efeito da alta temperatura: em temperaturas muito altas, as baterias de Íon-Lítio podem sofrer danos mais sérios, como aumento da taxa de autodescarga, acelerando a degradação do eletrodo e do eletrólito. Isso pode resultar em perda permanente de capacidade e vida útil reduzida da bateria. Além disso, o superaquecimento pode causar reações químicas indesejadas, levando a um aumento da pressão interna da bateria, o que pode levar a problemas de segurança, como vazamento, incêndio ou explosão ⁶⁹.

Portanto, é essencial compreender os efeitos da temperatura e considerar cuidadosamente a aplicação e o ambiente de uso ao selecionar e projetar baterias, garantindo que elas sejam adequadamente adaptadas para as diferentes regiões do mundo e as condições específicas de operação. Isso é crucial para garantir a eficiência, desempenho e segurança das baterias em diversas aplicações ⁶⁹.

Países como Rússia, Canadá e Groelândia possuem temperaturas bem abaixo de 0°C e isso irá afetar a performance e a vida das baterias de LIBs principalmente aqueles que possuem veículos elétricos, mas no Brasil isso já é praticamente impossível de ocorrer. Outra grande dificuldade é nos robôs que estão em outros planetas onde a temperatura pode chegar a -120°C . Em condições tão extremas, esse tipo de bateria irá apresentar reação química muito lenta e uma baixa velocidade de transferência de carga,

o que causa queda na condutividade iônica dos eletrólitos e conseqüentemente queda do desempenho da bateria ⁶⁹.

O outro extremo também prejudica o desempenho das baterias causando perda de potência e capacitância quando expostas a altas temperaturas. O prejuízo na capacitância é causado pela perda de lítio e redução de materiais ativos, enquanto o aumento da resistência interna é responsável pela perda de potência. Como a segurança sempre deverá ser prioridade, também há enorme preocupação na elevação das temperaturas, porque facilita a autoignição e até mesmo a explosão das baterias e é por isso que eventualmente vemos alguns casos na televisão de explosões de celulares e de carros movidos à bateria ⁶⁹.

1.1.5. Processo de carga e descarga

Para evitar uma brusca redução na vida útil das baterias, é essencial utilizar técnicas adequadas de carregamento, especialmente para as baterias de chumbo-ácido. Tais técnicas permitem controlar o tempo, a temperatura e o status do carregamento. Embora os métodos convencionais de carregamento sejam mais simples, apresentam algumas desvantagens, como longos tempos de carregamento, aumento de temperatura durante o processo, além de correrem o risco de excesso ou subcarregamento. Contudo, investir em estudos para aprimorar os métodos convencionais como: o método de corrente constante, método de corrente em duas etapas, método de tensão constante, pulso de carregamento em dois passos e reflexo é de extrema importância para prolongar a vida útil das baterias. Essas melhorias possibilitam reduzir o tempo de carregamento e a temperatura durante o processo, o que contribui significativamente para a preservação e eficiência das baterias ⁷⁰.

Os métodos convencionais citados anteriormente serão descritos em seguida para melhor entendimento, são eles:

- **Carregamento de corrente constante** é um método simples que consiste no carregamento com uma corrente menor do que a nominal. A desvantagem disso é o superaquecimento o que acaba diminuindo a vida útil e elevando o tempo de carregamento;
- **Corrente em duas etapas** é composto de duas etapas. Na primeira (carregamento rápido), a corrente de carregamento flui através da bateria até a tensão terminal atingir determinado valor. O segundo estágio consiste numa corrente de

carregamento pulsada que flui através da bateria para compensar o auto descarregamento e proteger a bateria de uma sobre carga ou corrosão;

- **A técnica de tensão constante** pode ser facilmente implementada. Durante a tensão inicial é possível que uma grande corrente flua através da bateria e a corrente de carregamento diminui com o tempo até atingir o valor padrão. Essa técnica não causa o aumento de temperatura. No entanto, a sobrecarga pode ocorrer e a corrosão pode ser prejudicial para os dispositivos envolvidos;
- **Pulso de carregamento** consiste em dois passos, o primeiro é chamado de estágio de carregamento onde altas correntes positivas fluem para dentro da bateria. A segunda etapa é chamada de estágio de repouso, na qual nenhuma corrente flui pela bateria devido à melhoria do processo de reação do eletrólito. O interessante desse método é que ele consegue remover as placas de sulfatação a uma alta frequência durante o carregamento;
- **O método de reflexo:** bastante usado nas baterias de chumbo ácido, este método pode realizar o carregamento usando três modos; o primeiro modo é chamado de estágio de carregamento, no qual a corrente flui para a bateria (pulso de alta corrente positiva). O segundo modo é chamado de estágio de descarga, no qual a corrente flui da bateria para a saída (alta corrente negativa) devido à despolarização do íon do eletrólito da bateria. O último modo é chamado de estágio de relaxamento, onde a corrente flui para a bateria e a saída da bateria está nesse estado devido à boa difusão do íon do eletrólito. A vantagem desse método é que pode melhorar a reação química do eletrólito, diminuir a pressão interna e aumentar a vida útil da bateria. O método de carga por reflexo possui algumas desvantagens, como a diminuição da eficiência de carregamento e a necessidade de um circuito de controle complicado ⁷⁰.

1.1.6. Ciclo de vida das baterias

Como já é sabido, diversos fatores podem afetar a vida útil das baterias e os esforços dos pesquisadores visam constantemente estender seu ciclo de vida, uma vez que há uma preocupação ambiental crescente relacionada aos resíduos gerados por esses dispositivos. A vida útil das baterias é geralmente definida pelo número de ciclos completos de carga e descarga que podem ser realizados antes que sua capacidade diminua para cerca de 80% do valor inicial. Essa vida útil dos ciclos da bateria é influenciada por vários elementos, tais como a taxa de carga e descarga, os limites de

tensão durante o carregamento e descarregamento, a composição do eletrólito e suas impurezas, os materiais dos eletrodos utilizados na construção e a temperatura de operação ⁷¹.

Com o avanço contínuo das pesquisas e inovações tecnológicas, espera-se que as baterias se tornem cada vez mais eficientes, confiáveis e sustentáveis. A busca por materiais mais duráveis, eletrólitos aprimorados, métodos de carregamento mais eficientes e a compreensão aprofundada dos fatores que influenciam a vida útil das baterias são fundamentais para o desenvolvimento de soluções mais amigáveis ao meio ambiente e que atendam às demandas crescentes da sociedade por fontes de energia mais limpas e sustentáveis. Mas nada disso será possível se não pudermos contar com o apoio da população e das empresas para estabelecer sólidos programas de logística reversa dos equipamentos eletrônicos que estão em desuso ⁷¹⁻⁷³.

1.2.Aspectos gerais sobre supercapacitores

1.2.1. Breve histórico

Desde 1980, supercapacitores eletroquímicos (ESs), apesar de suas limitações, tem ganhado espaço no mercado devido à sua vida útil maior do que a das baterias, alta densidade de potência e alta densidade de energia em relação aos capacitores dielétricos convencionais. Tantos pontos positivos tornaram os ESs essenciais para o desenvolvimento de veículos elétricos, câmeras digitais, equipamentos industriais e outros equipamentos que armazenam energia. Mas a história dos ESs começou um pouco antes, em 1853, quando Hermann von Helmholtz desenvolveu uma teoria que dizia que o ESs dependia da existência de uma dupla camada elétrica (EDL) na interface entre um condutor e sua solução eletrolítica e foi a partir disso que outros pesquisadores avançaram cada vez mais os seus estudos ^{62,74}.

A preocupação com o meio ambiente e o rápido avanço no consumo de celulares, carros elétricos e outros dispositivos eletrônicos fez com que a inovação nesse setor fosse exigida ao máximo e quase que uma obrigação de se desenvolver tecnologias capazes de armazenar cada vez mais energia em menos espaço. Em 1992, a empresa Maxwell investiu no desenvolvimento de materiais de eletrodo e eletrólitos capazes de aprimorar o desempenho eletroquímico dos chamados ultra capacitores de Maxwell.

Esses dispositivos possuem alta densidade de energia de potência, ampla faixa de temperatura e capacidade de carga e descarga rápida ⁷⁴.

O produto da empresa fez tanto sucesso que em 2019 a TESLA anunciou um plano para adquirir essa tecnologia por 218 milhões de dólares. Hoje várias empresas como TESLA, Maxwell Technologies, Panasonic, Nesscap, EPCOS, NEC, ELNA e TOKIN são grandes investidoras e pesquisadoras para o desenvolvimento de ESs. O mercado mundial de supercapacitor em 2018 foi avaliado em 685 milhões de dólares e está previsto para 2187 milhões de dólares até 2024, ou seja, é um mercado extremamente promissor e que necessita de avanços cada vez maiores nos métodos de armazenamento de energia. A promessa é que em um futuro breve os supercapacitores possam substituir as baterias de íon-lítio devido à sua maior segurança ⁷⁴.

1.2.2. Introdução aos supercapacitores

Os supercapacitores, também conhecidos como capacitores de dupla camada (DLC) podem ser definidos como dispositivos, geralmente porosos, com alta capacitância e capazes de armazenar energia via carregamento da sua dupla camada elétrica e liberar rapidamente essa carga sem mudança de fase. Como a capacitância desse material é diretamente proporcional à porosidade superficial do eletrodo os materiais a base de carbono são bastante estudados para tal aplicação devido a relativa facilidade de se controlar o tamanho e/ou quantidade de poros porque é através deles que haverá a propagação das cargas ^{75,76}.

Em supercapacitores, além da atração eletrostática de íons na interface eletrodo/eletrólito, que é fortemente influenciada pela área superficial eletroquimicamente disponível, ocorrem efeitos de pseudo capacitância relacionados a reações faradaicas. A pseudo capacitância pode ser alcançada através da modificação do carbono por polímeros condutores, óxidos de metais de transição e dopagem especial via presença de heteroátomos, como oxigênio ou nitrogênio ⁷⁵.

A pseudo capacitância refere-se a um fenômeno eletroquímico em que certos materiais utilizados em supercapacitores exibem características capacitivas, semelhantes ao armazenamento de carga na dupla camada elétrica. No entanto, além disso, também envolvem reações faradaicas, proporcionando capacidade adicional de armazenamento de carga através de reações reversíveis na superfície do eletrodo. A pseudo capacitância é diferente da capacitância da dupla camada elétrica, pois está associada a processos

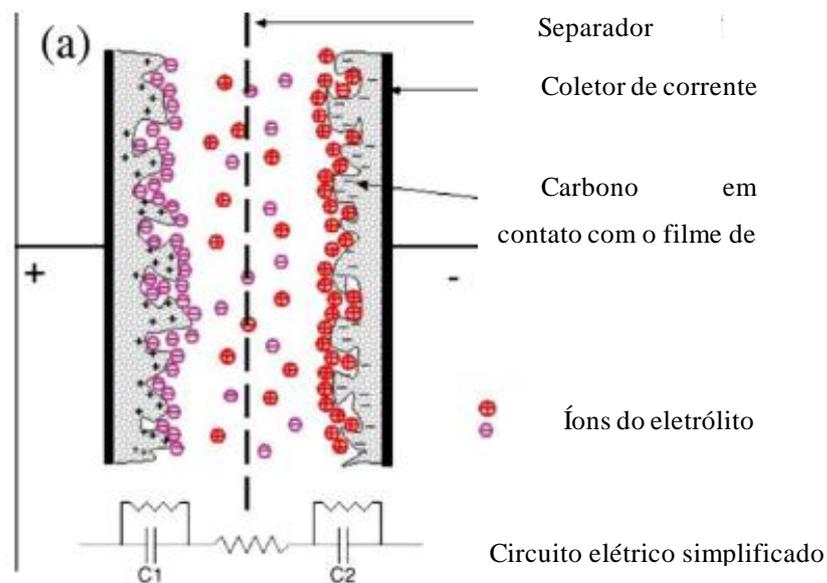
redox reversíveis, proporcionando maior densidade de energia e respostas mais rápidas em comparação com os capacitores convencionais. No entanto, a distinção entre os processos de pseudo capacitância e a capacitância puramente capacitiva é extremamente complexo devido à combinação de comportamentos capacitivos e faradaicos ⁷⁷.

Segundo Thierry et al.⁷⁸, o termo pseudocapacitância é usado para designar materiais de eletrodo como RuO₂ e MnO₂ que possuem características eletroquímicas de um eletrodo capacitivo. Ou seja, exibindo uma dependência linear da carga armazenada com a largura da janela de potencial, mas onde o armazenamento de carga tem origem em diferentes mecanismos de reação. A pseudo capacitância surge nas superfícies dos eletrodos, onde se aplica um mecanismo de armazenamento de carga completamente diferente. Ela tem origem faradaica, envolvendo a passagem de carga através da dupla camada, assim como na carga ou descarga de uma bateria. Mas a capacitância surge devido a relação estabelecida entre a extensão da aceitação de carga e a mudança de potencial.

1.2.3. Princípio de funcionamento

Conforme mencionado anteriormente, o supercapacitor é um dispositivo capaz de armazenar cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito. A Figura 14 demonstra como funciona o mecanismo de transporte de cargas através do eletrólito e armazenamento de cargas nos poros. Durante o processo de carregamento a placa negativa atrai os cátions carregados positivamente, enquanto os ânions são acumulados nos poros do eletrodo positivo ⁷⁹.

Figura 14: princípio de funcionamento do supercapacitor ⁴³.



Também é importante de se destacar algumas equações que são importantes para se definir a capacitância do supercapacitor e delegar a melhor aplicação para cada valor de capacitância do supercapacitor. Como cada eletrodo pode ser tratado como um único capacitor de capacitância C_1 ou C_2 , existe um valor proporcional à área superficial (s) da interface eletrodo/eletrólito e proporcional à permissividade do eletrólito (ϵ).

$$C_{dl} = \epsilon \left(\frac{S}{d} \right)$$

Já a capacitância total é controlada pelo eletrodo com o menor valor, segundo esta equação:

$$\left(\frac{1}{C} \right) = \left(\frac{1}{C_1} \right) + \left(\frac{1}{C_2} \right)$$

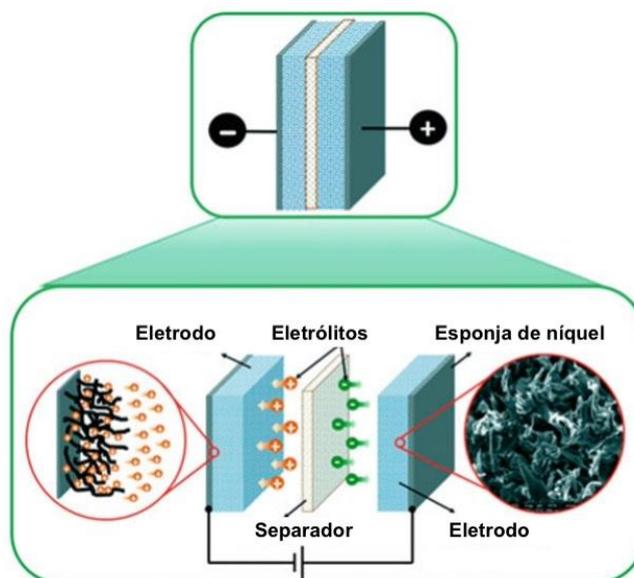
E o aumento da tensão do capacitor (U) causa um aumento significativo na potência (P) e na energia (E) devido às seguintes dependências, onde R_s significa a resistência equivalente em série ⁷⁹.

$$E = \left(\frac{1}{2} \right) C U^2 \quad e \quad P = \left(\frac{U^2}{4R_s} \right)$$

1.2.4. Componentes de um supercapacitor

Assim como nas baterias, a performance dos supercapacitores dependem da atuação conjunta de vários componentes. Sem a presença do coletor de corrente, eletrodo, eletrólito e separador não é possível carregar e descarregar eletricidade. A Figura 15 ilustra o supercapacitor e detalha seus componentes. O funcionamento de cada um deles será discutido em seguida ^{27,80}.

Figura 15: ilustração de um supercapacitor e seus componentes ⁸⁰.



O coletor de corrente desempenha um papel simples que é o de transmitir a carga acumulada no capacitor para os aparelhos/objetos conectados a ele, ou seja, para o circuito externo. Para o melhor funcionamento o coletor de corrente precisa reduzir ao máximo a resistência ao contato e, portanto, necessita ter as seguintes características: alta condutividade elétrica e térmica, alta estabilidade química e eletroquímica, baixa resistência ao contato, compatibilidade com o material do eletrodo, além de leve e flexível. Como seu papel é de suma importância, geralmente os materiais que são utilizados para fabricá-los são: folha de alumínio, folha de cobre, folha de titânio, espuma de níquel, fibra de carbono, fibra de aço inoxidável etc. ^{27,80,81}.

O eletrodo também é um dos componentes essenciais do dispositivo em questão, no qual, o papel é acumular as cargas nos seus poros através de reações eletroquímicas para produzir energia e potência, além de permitir a rápida liberação de cargas elétricas. Às vezes, um único material não é capaz de desempenhar com sucesso esse papel, por isso

materiais híbridos/compósitos são desenvolvidos e usados para fabricar os eletrodos. Para que desempenhe com excelência a sua função, eles precisam ter: alta área superficial, porosidade, estabilidade térmica e condutividade elétrica, possuir vários sítios ativos, ser estável quimicamente, boa atividade redox e principalmente propriedades de alta adsorção e dessorção para alto desempenho do supercapacitor. O conjunto disso permite que o eletrodo acumule eficientemente as cargas elétricas durante o carregamento e libere rapidamente durante o descarregamento ^{27,80}.

Conforme dito anteriormente para o bom funcionamento das baterias é necessário ter eletrólitos com boas características e no caso dos supercapacitores não é diferente. Mas o papel do eletrólito no supercapacitor difere um pouco em relação as baterias. No primeiro caso, o eletrólito atua apenas como um caminho para os íons no processo de carga e descarga entre os eletrodos positivos e negativos criando a famosa dupla camada elétrica na interface eletrólito/eletrodo. Já nas baterias ele desempenha um papel mais complexo, porque além de servir como um caminho o eletrólito participa das reações químicas que ocorrem nos materiais dos eletrodos. Os eletrólitos normalmente são líquidos e os mais comuns são: H_2SO_4 , KOH e KCl . Em todos os casos para o melhor desempenho do supercapacitor é necessário que o eletrólito tenha baixa viscosidade, alta estabilidade eletroquímica, baixa volatilidade e toxicidade, alta concentração de íons e baixo custo. Quanto melhores essas características, maior será a capacitância e melhor o supercapacitor ^{27,80}.

Por fim, mas não menos importante, o separador tem a função principal de prevenir curto-circuito no sistema. Embora não participe das reações eletroquímicas no dispositivo, mas atua separando o anodo do catodo permitindo apenas a passagem dos íons através dele. Para desempenhar um bom papel ele precisa ter: uma estrutura porosa, alta condutividade iônica, não ser inflamável, boa estabilidade química e mecânica, alta resistência à mudança de volume, ser facilmente molhável pelo eletrólito, baixíssima resistência aos íons do eletrólito e ser bom isolante elétrico. Portanto, o desempenho do supercapacitor é influenciado fortemente pela qualidade do separador, porque ele tem o papel fundamental de controlar a passagem dos íons ^{27,80,82}.

1.2.5. Tipos de supercapacitores

Conhecer as variações dos tipos de supercapacitores é importante para determinar a melhor aplicação para cada um deles. Ao menos cinco tipos de supercapacitores são

conhecidos pela, são eles: a) capacitor de dupla camada elétrica (EDLC), b) pseudo capacitor, c) supercapacitor assimétrico, d) supercapacitor híbrido e e) supercapacitor quântico. Cada um desses possui um mecanismo de armazenamento de energia diferente e/ou componentes diferentes na sua montagem ⁸³.

Nos EDLC, a carga é armazenada devido ao processo não-faradaico onde há formação de uma dupla camada elétrica na interface do eletrodo/eletrólito composta por cargas opostas. Essa formação é devido à atração eletrostática e as cargas ficam “presas” ao eletrodo apenas de forma física. Com isso o EDLC é capaz de fornecer alta densidade de potência e capacidade de descarga. No entanto, apenas a face exposta do eletrodo é capaz de armazenar carga e isso acaba limitando a eficiência do dispositivo e causando uma baixa densidade de energia nesse modelo ⁸³.

Já o pseudo capacitor armazena energia por uma rápida e reversível reação de transferência de carga na superfície ou próxima à interface eletrodo/eletrólito, resultando na pseudo capacitância. A pseudo capacitância é um processo faradaico que envolve a redução/oxidação de espécies eletroativas e isso faz com que a densidade de energia do pseudo capacitor seja maior do que o EDLC. Não será detalhado, mas à título de conhecimento o mecanismo de armazenamento de carga no pseudo capacitor é dividido em três tipos: deposição sob potencial, pseudo capacitância redox e pseudo capacitância de intercalação ⁸³.

O supercapacitor assimétrico possui dois tipos diferentes de eletrodo com o objetivo de melhorar a faixa de potencial de trabalho. Como os EDLCs possuem alta densidade de potência, mas baixa densidade de energia e os pseudo capacitores têm melhor capacitância e densidade de energia, no entanto com baixa densidade de potência e baixa vida útil, a solução encontrada foi o desenvolvimento do supercapacitor assimétrico que é a junção desses dois modelos em um só com o objetivo de aumentar a faixa de operação do potencial dos dispositivos ⁸³.

Os supercapacitores híbridos surgiram com o objetivo de aumentar a densidade de energia sem comprometer sua densidade de potência. A diferença entre o supercapacitor assimétrico e o supercapacitor híbrido é que o híbrido possui um eletrodo do tipo bateria (faradaico) combinado com um eletrodo do tipo capacitivo (não faradaico). Nos híbridos a faixa de potencial de trabalho também é aumentada em relação aos EDLC. A vantagem desse tipo de tecnologia é a possibilidade de associar eletrodo de bateria com o eletrodo do tipo capacitor para se obter maior densidade de energia (característico das baterias) e maior densidade de potência (característico do supercapacitor) ⁸³.

Por fim o supercapacitor quântico é o que há de mais recente na ciência e é um dispositivo baseado nos efeitos quânticos, mas seus estudos ainda estão muito recentes e não cabem maiores detalhamentos do seu funcionamento ⁸³.

1.2.6. Avaliação do desempenho dos supercapacitores

Durante os estudos de desenvolvimento dos supercapacitores e baterias é necessário caracterizar eletroquimicamente esses dispositivos para compreender qual a melhor aplicação e a capacidade de cada um deles, para isso existem as técnicas de voltametria cíclica (CV), carga-descarga em corrente constante (CCCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) que são consideradas primordiais para a pesquisa, mas isso não quer dizer que só existem essas ^{27,80,83,84}.

A CV é usada para determinar a faixa de potencial e tensão que o dispositivo pode ser operado de forma estável além de determinar a capacitância do eletrodo, ou seja, se será capaz de armazenar mais ou menos cargas na sua superfície. Durante a análise, a velocidade com que a tensão muda é chamada de taxa de varredura (*'scan rate ou sweep rate'*) e sua unidade é em mVs^{-1} . Enquanto a faixa em que a tensão oscila é chamada de janela de potencial ou janela de tensão (ΔV). O gráfico gerado durante a análise possui diferentes formatos baseado no tipo de supercapacitor ou bateria. Os EDLCs possuem gráfico perfeitamente retangular, já os pseudo capacitores (PCs) exibem um formato quase retangular devido as reações faradaicas. Outro dado importante que pode ser calculado a partir do gráfico é a capacitância do material e pode ser obtida de três formas diferentes. A partir da massa, da área e do volume do material eletroativo (EM). As equações abaixo mostram como calcular a capacitância a partir dessas 3 variáveis ^{84,85}.

$$C_S = \frac{1}{m \times v \times \Delta V} \int_{v_i}^{V_f} i dV$$

$$C_A = \frac{1}{A \times v \times \Delta V} \int_{v_i}^{V_f} i dV$$

$$C_V = \frac{1}{V \times v \times \Delta V} \int_{v_i}^{V_f} i dV$$

Onde, C_S , C_A e C_V são as capacitâncias baseadas, respectivamente, na massa, área e volume do EM, a integral é a área sob a curva obtida durante análise, v é a taxa de varredura (mVs^{-1}), ΔV a janela de tensão em Volts, m é a massa ativa do eletrodo em gramas, A é a área do eletrodo em cm^2 e V o volume ativo do eletrodo em cm^3 . Durante a análise é importante padronizar a taxa de varredura pois ao modificá-la o valor da capacitância muda, porque os íons do eletrólito têm menos tempo para penetrar nos poros e isso implicaria numa baixa carga ^{84,85}.

A técnica CCCD ou carregamento e descarregamento galvanostática (GCD) é a técnica mais confiável para se avaliar a capacitância, capacidade de taxa e resistência ôhmica (queda de tensão iR) oferecida pelo eletrodo ou dispositivo a ser analisado. Durante o ensaio o eletrodo de trabalho é carregado até a tensão desejada e em seguida descarregado até a tensão inicial, obrigatoriamente 0 V. Para avaliar a capacitância, o tempo de descarga é medido sem considerar a queda de tensão ôhmica e o período de pausa. A seleção da corrente de carga-descarga é de extrema importância para permitir a comparação dos resultados obtidos com os dados existentes na literatura. A taxa de retenção de capacitância também é determinada ao comparar a capacitância obtida após milhares de ciclos com a do ciclo inicial. Os três principais parâmetros de desempenho eletroquímico: capacitância, queda de tensão ôhmica (iR *drop*) e a tensão de pico (V_0) são fundamentais para determinar a densidade de energia e potência dos dispositivos e por consequência sua melhor aplicação. As equações abaixo são usadas para calcular a capacitância:

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

$$C_A = \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta V}$$

$$C_V = \frac{I \times \Delta t}{V \times \Delta V}$$

Onde I é a corrente constante aplicada (A) e Δt o tempo de descarga depois de excluir o valor de resistência ôhmica (iR). O valor de iR ajuda a determinar a resistência equivalente em série (ESR) e é um parâmetro extremamente importante ao avaliarmos a eficiência energética do supercapacitor. Como os dispositivos são compostos também por um resistor, o valor dessa resistência é conhecido como ESR e pode ser calculada a partir do início do processo de descarregamento na CCCD usando a equação abaixo.

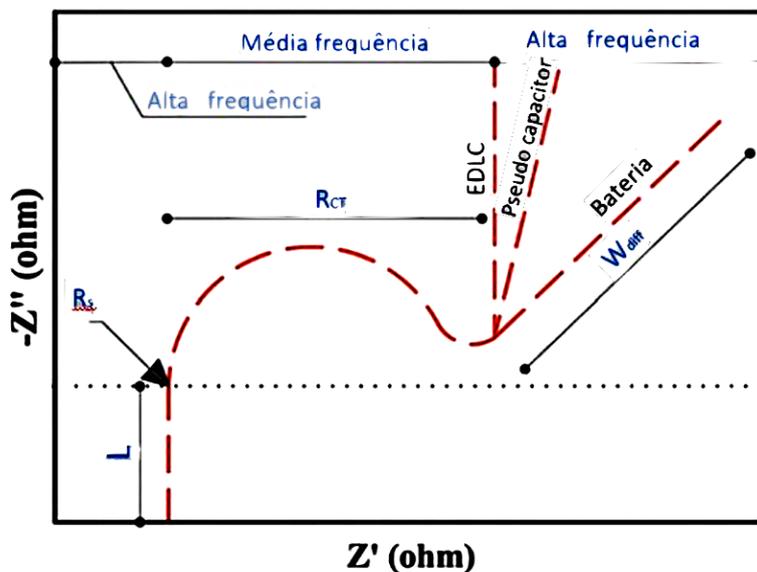
$$ESR = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

Onde ΔV é a mudança de tensão do iR e ΔI a variação de corrente do iR ⁸⁴.

A espectroscopia de impedância eletroquímica apesar de ser uma técnica complexa é bastante usada para medir a impedância e outras propriedades na interface do eletrodo. A impedância é medida em unidade de resistência (ohms) e oferece diversas vantagens em relação a outras técnicas por se tratar de um método de estado estacionário que utiliza um sinal de pequena intensidade e que é capaz de investigar relaxações de sinal em uma ampla faixa de frequência, desde menos de 1mHz até mais de 1MHz. Tudo isso em aparelhos comerciais chamados potenciostatos ⁸⁶.

Durante a análise de EIS é possível obter um gráfico Nyquist como o da Figura 16. Nele é possível observar a relação entre o ângulo de fase e a frequência e as partes imaginárias e real das impedâncias dos dispositivos respectivamente. No gráfico é possível identificar três regiões: (i) interceptação no eixo real que fornece a resistência ôhmica, (ii) semicírculo na região de alta frequência que representa a resistência de transferência de carga (devido à transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito) e por fim (iii) parte linear próxima a baixas frequências que demonstra a resistência de difusão (resistência de Warburg) ^{84,86}.

Figura 16: Gráfico de Nyquist de supercapacitores e baterias (adaptado da referência⁸⁴).



Normalmente a impedância dos dispositivos oscila entre o ângulo de 0° (resistor puro) até 90° (capacitor puro). Conforme observado no gráfico, a região de alta frequência mostra o comportamento de um resistor puro que induz uma impedância próxima a zero para um capacitor. Na frequência intermediária, parâmetros físicos como espessura do eletrodo, porosidade de morfologia são os maiores influenciadores por essas variações. Já em baixas frequências ocorre a difusão de íons do eletrólito, pois as altas frequências diminuem o tempo disponível para que os íons se difundam ^{84,86}.

1.2.7. Perspectivas futuras e ciclo de vida dos supercapacitores

Assim como diversos dispositivos eletrônicos, as baterias e supercapacitores devem durar cada vez mais para reduzir os impactos ambientais causados pela exploração da natureza para fabricar os componentes desses dispositivos. Para isso é necessário aumentar cada vez mais a densidade de energia e de potência, reduzir a resistência interna para que não haja perda de carga, melhorar a estabilidade química ao longo do tempo (seja em minutos ou dias), desenvolver dispositivos híbridos e reduzir principalmente os custos de produção utilizando materiais cada vez mais renováveis.

Em resumo, o objetivo final é aumentar cada vez mais a vida útil desses dispositivos ^{87,88}.

Uma breve classificação dos sistemas de armazenamento de energia baseados nos seus ciclos de vida é a seguinte: capacitores possuem ciclo extremamente curtos, menos de 10s. Já os supercapacitores possuem ciclos curtos que podem variar de 1s até 15 min. Enquanto as baterias podem ter ciclo de vida médio (variando de 5 min até 24h) ou longo (onde podem durar vários dias como são as baterias de carro por exemplo). Os supercapacitores serão mais vantajosos em relação as baterias em aplicações que necessitem de alta potência, baixa energia e elevados ciclos de carga e descarga, mas o futuro seria o desenvolvimento de dispositivos híbridos onde seria possível aproveitar ao máximo as melhores características de cada um deles ^{87,88}.

1.2.8. Comparação entre baterias e supercapacitores

As baterias têm como vantagens a baixa taxa de auto descarregamento, alta densidade de energia, baixíssimos custos de instalação e faixa estreita de variação de tensão. Já as suas desvantagens são: baixa densidade de potência, faixa de temperatura de operação reduzida, materiais pouco recicláveis e envelhecimento acelerado com grandes pulsos de potência ^{87,88}.

Os supercapacitores por sua vez, possuem alta densidade de potência, ampla faixa de temperatura de operação, vida útil independente do ciclo de trabalho e eficiência mais estável em toda a faixa de operação. Mas também possuem as suas desvantagens, são elas: ampla variação de tensão durante a operação, necessidade de conversor de energia para operar e de sistema de balanceamento de tensão entre as células, baixa densidade de energia e alto custo de produção (R\$/kWh), por isso é importante reforçar a necessidade do desenvolvimento de dispositivos híbridos ^{87,88}.