



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Rua Vinte, 1600 Bairro Tupã CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

**MAYCON JULIO DOS SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE  
NANOFIBRAS DE CELULOSE/NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO  
COMO SUPERCAPACITOR**

**ITUIUTABA**

**2022**

**MAYCON JULIO DOS SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE  
NANOFIBRAS DE CELULOSE/NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO  
COMO SUPERCAPACITOR**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à  
Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso  
de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de  
Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade  
Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elaine Kikuti

**ITUIUTABA**

**2022**

**MAYCON JULIO DOS SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO OBTIDO A PARTIR DE  
NANOFIBRAS DE CELULOSE/NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO  
COMO SUPERCAPACITOR**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

**DATA DA APROVAÇÃO**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

---

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

---

Profa. Dra. Elaine Kikuti (Orientadora)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa monografia aos meus pais, Adair e Dirlene, e aos meus irmãos, Marco Aurélio e Natália, por todo carinho e apoio. Amo vocês incondicionalmente.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por essa vitória alcançada.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio, incentivo e torcida.

A Profa Dra. Elaine Kikuti pela orientação e dedicação que tornaram possível a realização e conclusão deste trabalho. Agradeço também por toda paciência, conselhos e ensinamentos que levarei para vida.

A vó Marta, vô Chico (*in memoriam*) e Cristiano. Me faltam palavras para agradecer por tudo que fizeram por mim. Serei eternamente grato a vocês.

Aos meus amigos da graduação João, Evelyn, Ana Laura, Ellen. Em especial Ana Maria, Mirela, Larissa, Mirian, Adrielle e Thais. Essa jornada foi menos árdua porque tinha vocês. Obrigado por todos os momentos que vivemos e vivenciamos juntos.

Aos integrantes do LAMEP por toda ajuda na realização desse trabalho.

A todo corpo docente do Curso de Química do ICENP-UFU. Muito obrigado pelos conhecimentos a mim transmitido.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito e Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção. Obrigado por aceitaram esse convite e pelas imensas contribuições.

A UFU e CNPq pelos auxílios financeiros.

## RESUMO

Os supercapacitores são dispositivos avançados na área de armazenamento de energia, capazes de armazenar e fornecer energia a taxas relativamente mais altas em comparação com as baterias. Eles apresentam como características uma taxa de carga-descarga rápida, longa vida útil e alta densidade de potência, desta forma possui características fundamentais para diversas aplicações, como em telefones celulares, computadores portáteis, câmeras digitais, terminais de dados, sistemas automotivos de partida e veículos híbridos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar compósitos obtidos a partir de nanofibras de celulose e nanotubos de carbono, visando a aplicação como eletrodos de supercapacitores. Os compósitos foram obtidos a partir de suspensão de nanofibras de celulose a 4,3% (m/v) acrescida de suspensão de nanotubos de carbono 50, 75 e 100% (m/m) em relação a massa de nanofibras de celulose. Eles foram avaliados com relação a fragilidade durante o manuseio e, além disso, foram caracterizados por medidas de espessura e resistência elétrica, e pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia raman, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e carga/descarga galvanostática (GCD). O compósito de 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose apresentou propriedades eletroquímicas favoráveis à aplicação como supercapacitores com pseudocapacitância.

**Palavras-chave:** Supercapacitores, compósitos, nanofibras de celulose, nanotubos de carbono

## ABSTRACT

Supercapacitors are advanced devices in the field of energy storage, capable of storing and delivering energy at relatively higher rates compared to batteries. They feature a fast charge-discharge rate, long service life and high power density, thus having fundamental characteristics for various applications, such as cell phones, portable computers, digital cameras, data terminals, automotive starting and hybrid vehicles. In this sense, the present work aimed to prepare and characterize composites obtained from cellulose nanofibers and carbon nanotubes, aiming at application as supercapacitor electrodes. The composites were obtained from a suspension of cellulose nanofibers at 4.3% (w/v) plus a suspension of carbon nanotubes 50, 75 and 100% (w/w) in relation to the mass of cellulose nanofibers. They were evaluated for brittleness during handling and, in addition, were characterized by measurements of thickness and electrical resistance, and by the techniques of cyclic voltammetry (VC), Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA) and galvanostatic charge/discharge (GCD). The composite of 50% (m/m) of NTC in relation to cellulose nanofibers presented electrochemical properties favorable to the application as supercapacitors with pseudocapacitance.

Keywords: Supercapacitors, composites, cellulose nanofibers, carbon nanotubes

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura simplificada da celulose .....	12
Figura 2 – Estrutura para NTC (a) de parede simples e (b) de parede múltiplas .....	13
Figura 3 – Representação esquemática de um supercapacitor no estado carregado .....	16
Figura 4 – Compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono: a) 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose; b) 75% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose; c) 100% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose .....	22
Figura 5 – Voltamograma cíclico dos compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono, em solução de KCl 1 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura a 100 mV s <sup>-1</sup> e potencial variando de -0,20 a 0,80V .....	24
Figura 6 – Voltamograma cíclico do compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L <sup>-1</sup> , em diferentes velocidades de varredura e potencial variando de 0 a 0,80V.....	25
Figura 7 – Voltamograma cíclico do compósito 75% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L <sup>-1</sup> , em diferentes velocidades de varredura e potencial variando de 0 a 0,80V.....	26
Figura 8 – Voltamograma cíclico do compósito 100% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L <sup>-1</sup> , em diferentes velocidades de varredura e potencial variando de 0 a 0,80V.....	26
Figura 9 – Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica (50 ciclos a 50 mVs <sup>-1</sup> ) para o compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L <sup>-1</sup> , e potencial variando de 0 a 0,80V .....	28
Figura 10 – Espectro de FTIR do filme branco de NFC e do compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose .....	29
Figura 11 – Espectro de Raman para o compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose. $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	30
Figura 12 – Curva TGA para o compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose .....	32
Figura 13 – Difratoograma de raios-X do filme branco de NFC e do compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose .....	33
Figura 14 – Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes densidades de corrente para compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose .....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Média das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono .....	23
Tabela 2 – Média das medidas de resistência dos cortes dos compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono .....	23
Tabela 3 – Atribuições das principais bandas no FTIR do compósito NFCs/NTCs .....	30

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

NTCs	Nanotubos de Carbono
NFC	Nanofibras de Celulose
EDLC	Capacitor elétrico de dupla camada
VC	Voltametria Cíclica
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
DRX	Difração de raios-X
TGA	Análise Termogravimétrica
GCD	Carga/Descarga Galvanostática

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
1.1 Celulose e Nanofibras de Celulose .....	11
1.2 Nanotubos de Carbono .....	13
1.3 Compósitos .....	14
1.4 Supercapacitores .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	19
3.1 Preparação do compósito .....	19
3.2 Caracterizações do compósito .....	19
3.2.1 Aspectos Gerais, Medidas de Espessura e de Resistência .....	19
3.2.2 Medidas Eletroquímica: Voltametria Cíclica .....	19
3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	20
3.2.4 Espectroscopia Raman .....	20
3.2.5 Difração de raios-X (DRX) .....	20
3.2.6 Termogravimetria (TGA) .....	20
3.2.7 Carga e Descarga Galvanostática .....	21
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	22
4.1 Caracterizações do compósito .....	22
4.1.1 Aspectos Gerais, Medidas de Espessura e de Resistência .....	22
4.1.2 Medidas Eletroquímica: Voltametria Cíclica .....	24
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	28
4.1.4 Espectroscopia Raman .....	30
4.1.5 Termogravimetria (TGA) .....	31
4.1.6 Difração de raios-X (DRX) .....	33
4.1.6 Carga e Descarga Galvanostática .....	34
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	36
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas um esforço considerável tem sido feito para pesquisar e desenvolver dispositivos e sistemas de armazenamento de energia cada vez mais eficientes (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013).

Devido ao fato de apresentarem alta densidade de potência, capacidade de carga-descarga rápida e uma longa vida útil, os supercapacitores (também chamados de capacitores eletroquímicos), surgiram como dispositivos de armazenamento de energia promissores com possibilidade de aplicações em diversas áreas (YANG, Z., et al, 2018).

A eficiência e a versatilidade faz do supercapacitor um dispositivo fundamental em equipamentos digitais que vão desde computadores, câmeras, telefones, até dispositivos híbridos de potência. Além disso, a aplicabilidade dos supercapacitores encontra-se em evidência em carros elétricos e sistemas de recuperação de energia em veículos automotivos (PAN; LI; FENG, 2010).

A capacidade de armazenar energia e potência dos supercapacitores depende dos materiais empregados na sua produção (PAN; LI; FENG, 2010). Os materiais carbonosos e seus compósitos, têm sido frequentemente utilizados como materiais de eletrodos na fabricação de supercapacitores, em razão da sua elevada área de superfície, baixo custo, disponibilidade e tecnologias de produção de eletrodos já estabelecidas (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016).

Segundo Zarbin e Oliveira (2013), a introdução de quantidades variadas de nanotubos de carbono em polímeros, gera compósitos com aumento significativo da resistência mecânica e química, aumento de condutividade e melhora nas propriedades térmicas.

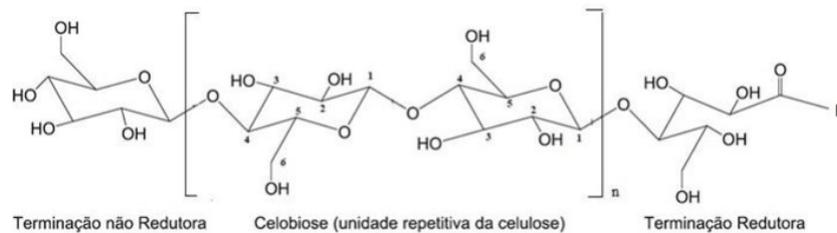
Diante do que foi exposto, o objetivo do presente trabalho é preparar e caracterizar compósitos obtidos a partir de nanofibras de celulose e nanotubos de carbono, visando a aplicação como eletrodos de supercapacitores.

### 1.1 Celulose e Nanofibras de Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na terra. Ela pode ser extraída de diversas fontes de materiais renováveis, tais como: madeira, cânhamo, algas, bactérias etc. Sua hidrofiliabilidade inerente, sua flexibilidade mecânica e as estruturas hierárquicas tridimensionais formadas por suas fibras, podem ser utilizadas para formar estruturas moleculares fortes, estáveis e de cadeia rígida com características que variam de filmes compactos para hidrogéis (WANG, Z., et al, 2007).

Quimicamente, a celulose é um homopolissacarídeo linear formado por unidades de D-glicopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  entre os carbonos 1 e 4, cuja unidade repetitiva é conhecida como celobiose (OLIVEIRA, 2013). A estrutura simplificada da celulose está apresentada na Figura 1. Os grupos hidroxilas presentes na macromolécula de celulose estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. As interações intramoleculares acontecem entre unidades de glicose da mesma molécula, enquanto as interações intermoleculares ocorrem entre unidades de glicose de moléculas adjacentes. Estas interações supramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, pela formação de fibras retas e estáveis, que levam a elevada resistência à tensão, e que fazem com que a celulose seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (LIMA, 2017; SANTOS, 2012).

**Figura 1.** Estrutura da simplificada da celulose.



Fonte: Adaptado de KLEMM, DIETER *et al.* 2005

Segundo SOUZA (2020) a celulose vem sendo modificada através de processos mecânicos, químicos e biológicos, com o intuito de aperfeiçoar algumas características e melhorar o aproveitamento deste polímero natural. Com isso, seus derivados como as nanoceluloses e a nanofibra de celulose, vem ganhando espaço em diversas áreas da pesquisa e da indústria por serem obtidos de fontes renováveis e possuírem propriedades mecânicas e térmicas promissoras.

As nanofibras de celulose são fibras de celuloses com diâmetro compreendido entre 5 e 20 nm e comprimento variável entre 2 e 10  $\mu\text{m}$ . Elas podem ser obtidas a partir de diferentes fontes ou fibras lignocelulósicas, podendo apresentar diversas estruturas e dimensões para sua célula unitária, originando diferentes polimorfos de celulose (CORRÊA, 2010).

Devido a suas excelentes propriedades, as nanofibras podem ser aplicadas em diversos campos, como por exemplo na produção de filtros de alta performance, em materiais fibrosos absorventes, compósitos reforçados por fibras, materiais fibrosos para curativos, materiais para liberação controlada de fármacos, dispositivos nano e microeletrônicos, blindagem

eletromagnética, dispositivos fotovoltaicos, eletrodos de alta performance, bem como uma gama de sensores baseados em nanofibras (NUNES, 2013).

De acordo com Wang e colaboradores (2017), quando cargas condutoras são adicionadas as nanofibras de celulose, compósitos condutores podem ser formados e estes podem ser usados como eletrodos eficientes e flexíveis no campo de armazenamento de energia. Assim, a geometria única, biocompatibilidade, ampla disponibilidade, resistência mecânica intrínseca e flexibilidade das nanofibras de celulose pode ser aplicada ao desenvolvimento de baterias e supercapacitores.

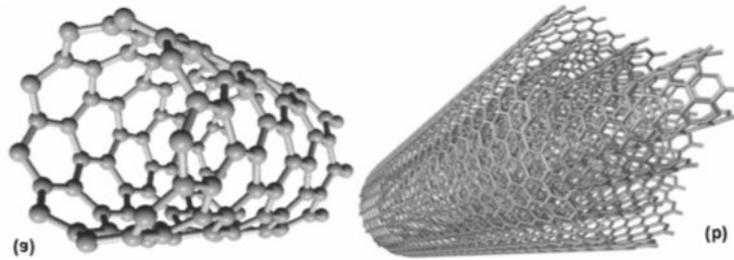
## **1.2 Nanotubos de Carbono**

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram observados pela primeira vez pelo físico japonês S. Iijima em 1991 e, desde então, as suas propriedades têm sido intensivamente estudadas, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental para o desenvolvimento de novas tecnologias (TRIGUEIRO, 2014; TRINDADE, 2011).

NTCs são estruturas cilíndricas constituídas por átomos de carbono ligados em hibridização  $sp^2$  (ALVES, 2017). Eles são formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno e podem ser classificados com base em sua formação estrutural em nanotubos de carbono de paredes simples ou de paredes múltiplas. Os nanotubos de carbono de paredes simples possuem uma única folha de grafeno na sua estrutura; enquanto os de paredes múltiplas são formados por várias folhas de grafeno que se enrolam de forma concêntrica (BALANDRAN-QUINTANA, R. R., et al, 2008; ANDRADE GUEL, M. L.; LOPEZ LOPEZ, L. I.; SAENZ GALINDO, A., 2012).

Em geral, os nanotubos de carbono apresentam diâmetros que variam entre 1 – 10 nm para os de paredes simples e de 5 – 200 nm para os de paredes múltiplas e comprimentos de até vários micrômetros (CORAZZA, M. Z., et al, 2020). A Figura 2 mostra a estrutura de nanotubos de carbono de ambas as paredes.

**Figura 2.** Estrutura para o (a) nanotubo de carbono de parede simples e (b) de parede múltiplas.



Fonte: Silva (2018).

Os nanotubos de carbono de paredes simples apresentam propriedades mecânicas e elétricas excepcionais. Eles podem ser metálicos ou semicondutores, possuem módulo de Young entre 640 GPa e 1 TPa, resistência a tração de 150-180 GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/mK. Em contrapartida, os de paredes múltiplas apresentam características elétricas entre metal e semicondutor, módulo de Young de 0,27-0,95 TPa, resistência a tração de 11-63 GPa e condutividade térmica entre 200 e 3000 W/mK. Adicionalmente, os nanotubos de carbono tanto de paredes simples quanto de paredes múltiplas, possuem alta flexibilidade, baixa densidade mássica e alta razão comprimento/diâmetro (TRIGUEIRO, 2014).

Devido a suas excelentes propriedades físicas e químicas, os NTCs têm atraído grande interesse da comunidade científica, e vem sendo utilizados em diversas aplicações, incluindo a obtenção de compósitos condutores, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica e entre outras (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Segundo Zarkin e Oliveira (2013), a maior possibilidade de aplicação dos nanotubos de carbono, do tipo multi-paredes, está na área de materiais compósitos, principalmente com polímeros. A alta razão comprimento/diâmetro dos NTCs faz com que seu limite de percolação quando dispersos em matrizes poliméricas seja relativamente baixo, o que acaba por gerar materiais com aumento da resistência mecânica, química, aumento de condutividade elétrica e melhora nas propriedades térmicas (NUNES, 2013).

No campo de armazenamento, conversão e transmissão de energia elétrica os NTCs também vêm sendo amplamente utilizados. Com o intuito de aumentar a condutividade elétrica e a resistência mecânica e, conseqüentemente o ciclo de vida das baterias, os nanotubos de carbono estão sendo frequentemente usados em baterias de íons lítio em combinação com os materiais do cátodo e do ânodo. Eles também têm sido aplicados tanto puros quanto em

compósitos como materiais de eletrodos para supercapacitores, incluindo dispositivos flexíveis de altíssimo desempenho (TRIGUEIRO, 2014).

### 1.3 Compósitos

Os materiais compósitos são obtidos pela combinação de duas ou mais fases insolúveis e distintas quimicamente. É esperado que essa combinação resulte numa melhoria das propriedades do produto final, apresentando características que não são possíveis de se obter a partir de seus constituintes individuais (ALMEIDA, 2013; GUTIÉRREZ, J. C. H., *et al*, 2014). Esses materiais vêm ganhando maior importância tecnológica e, de um modo geral, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a possibilidade de se combinar as vantagens de diferentes materiais (GIL, 2010).

A grande maioria dos compósitos são formados por apenas duas fases: uma denominada matriz, que é contínua e envolve a outra nomeada de reforço (LIGOWSKI; SANTOS; FUJIWARA, 2015). A matriz tem o papel de ligar o elemento de reforço e dar a forma desejada ao produto. Já o reforço é responsável por realçar as propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo. Vale ressaltar que cada fase mantém suas características individuais, mas a combinação produz novas características físicas, químicas e/ou biológicas (HSISSOU, R., *et al.*, 2014; LIGOWSKI; SANTOS; FUJIWARA, 2015).

Dentro da definição de compósitos podemos encontrar também os nanocompósitos, que são materiais híbridos em que pelo menos um dos seus componentes tem dimensão nanométrica. Estes materiais apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais que são estabelecidas no processo de síntese (ESTEVEZ, A. C. C., *et al*, 2004). Dentre elas destacam-se: melhores propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e menor densidade (CÉSAR, 2020).

Atualmente, vários trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de avaliar a utilização dos compósitos e dos nanocompósitos em diferentes áreas.

Segundo Oliveira (2011), nanocompósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como por exemplo, na produção de plásticos que retardam a chama, materiais mais resistentes e leves, e vem sendo utilizados também em dispositivos eletroquímicos, fotovoltaicos, eletrônicos etc. Dentre os vários nanocompósitos, podemos destacar aqueles formados por nanopartículas metálicas e polímeros condutores, e ainda os formados por nanotubos de carbono encapsulados por polímeros condutores.

Em seu trabalho, Toledo (2006) afirma que a utilização de compósitos baseados na fase condutora dispersa em matrizes poliméricas, tem levado a um importante avanço em análises eletroquímicas. Esse avanço está associado as propriedades elétricas do material condutor e com a facilidade no manuseio dos polímeros, apresentando algumas vantagens quando comparados aos eletrodos clássicos, dentre elas, o baixo sinal para o ruído, alta resistência mecânica, relativa simplicidade na preparação e baixo custo de fabricação.

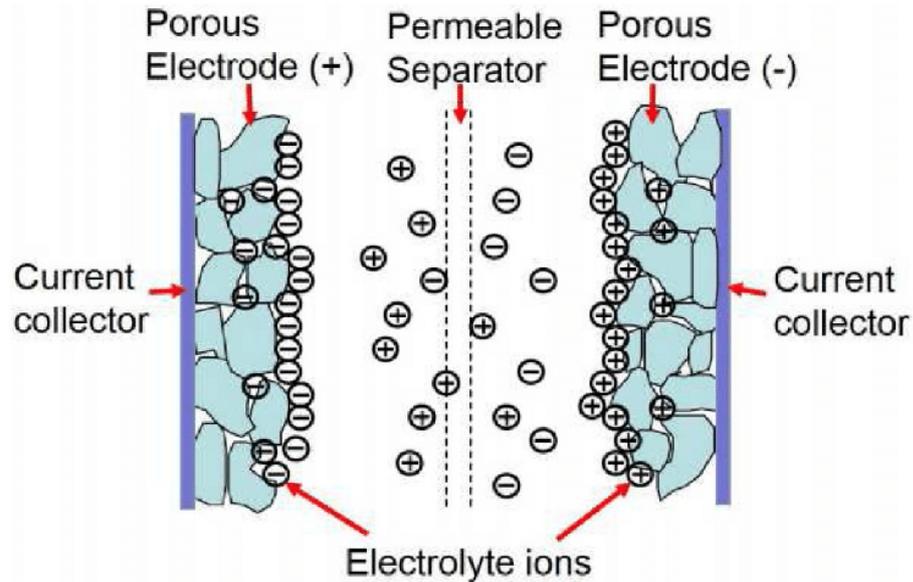
Já Vangari e colaboradores (2013), afirma que materiais compósitos estão sendo frequentemente utilizados no desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores do tipo híbrido.

#### **1.4 Supercapacitor**

Os supercapacitores surgiram como dispositivos avançados na área de armazenamento de energia, capazes de armazenar e fornecer energia a taxas relativamente mais altas em comparação com as baterias (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016). Eles apresentam uma série de vantagens que os tornam particularmente adequados para trabalhar individualmente ou em conjunto com outros aparelhos de alta energia para dissipação/fonte de energia em plantas reais. Dentre elas destacam-se a sua alta flexibilidade, carga-descarga rápida, longa vida útil, alta densidade de potência, respeito ao meio ambiente, alta segurança e baixo custo (ZHANG, L., *et al*, 2018)

Estruturalmente, os supercapacitores são constituídos por dois eletrodos, um eletrólito, um coletor de corrente e um separador que isola os dois eletrodos eletricamente (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016). Os eletrodos são os componentes mais importante, uma vez que é neles que ocorrem o armazenamento e a retenção de carga. O eletrólito permite o fluxo de corrente iônica entre eletrodos. Por outro lado, o coletor de corrente transfere a corrente de uma fonte externa durante o carregamento e fornece energia para o dispositivo durante a descarga (IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016; VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013). O modelo esquemático de um supercapacitor no estado carregado está representado na Figura 3.

**Figura 3.** Representação esquemática de um supercapacitor no estado carregado



Fonte: Drummond e colaboradores (2021).

Com base no mecanismo de armazenamento de carga, os supercapacitores podem ser classificados em três diferentes categorias: pseudocapacitor, capacitor elétrico de dupla camada (EDLC) e híbrido (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013). Os pseudocapacitores armazenam cargas através de reações redox faradaicas, isto é, o armazenamento de carga ocorre mediante a transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito. Por outro lado, o processo de armazenamento de cargas nos capacitores elétricos de dupla camada não é faradaico, ou seja, idealmente nenhuma transferência de elétrons ocorre através da interface do eletrodo e o armazenamento de carga é eletrostático. Já os híbridos, combinam as propriedades dos EDLC com as do pseudocapacitores (PAN; LI; FENG, 2010).

De acordo com Gopi e colaboradores (2020), os EDLCs fornecem alta densidade de potência e excelente estabilidade, mas uma baixa capacitância, enquanto os pseudocapacitores possuem o comportamento oposto.

Diversas aplicações têm sido propostas para o uso dos supercapacitores. Eles estão sendo frequentemente utilizados em telefones celulares, computadores portáteis, câmeras digitais, terminais de dados, sistemas automotivos de partida e veículos híbridos. Cada tipo de aplicação exige diferentes otimizações dos supercapacitores, por exemplo, para a partida de um automóvel é necessária uma alta capacidade de fornecer corrente por um período de alguns segundos, enquanto para aplicações em dispositivos eletrônicos em geral eles devem fornecer pulsos de potência de duração de 0,5 a 5 ms. As características dos supercapacitores estão entre

aquelas dos capacitores convencionais e das baterias. Estes dispositivos fornecem capacitâncias da ordem de dezenas, podendo atingir até mesmo centenas de Farad, ou seja, várias ordens de grandeza mais elevadas que os capacitores convencionais (TRIGUEIRO, 2014).

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo:

- ✓ Preparar compósitos a partir de nanofibras de celulose e nanotubos de carbono visando a aplicação como eletrodo de supercapacitor;
- ✓ Avaliar o compósito quanto ao seu aspecto físico;
- ✓ Realizar medidas de espessura e resistência elétrica dos compósitos;
- ✓ Caracterizar os compósitos pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA);
- ✓ Testar a eficiência do compósito como eletrodo de supercapacitor através do teste de carga/descarga galvanostática.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparação dos compósitos

Os materiais compósitos à base de nanofibras de celulose, com incorporação de nanotubos de carbono foram preparados baseado na metodologia de NIZAM, P.A., *et al*, 2020.

Nanofibras de celulose (CNFs) foram adquiridas da SUZANO, com diâmetro na faixa de 20 a 30 nm. O nanotubo de carbono foi sintetizado em laboratório e cedido ao nosso grupo por colaboradores.

Os compósitos foram preparados utilizando uma suspensão de CNFs a 4,3 % (m/m) acrescida de nanotubos de carbono 50, 75 e 100% (m/m).

Cada mistura foi homogeneizada a 3000 rpm usando um homogeneizador ultra turrax por 1 minuto a fim de garantir a dispersão uniforme e posteriormente foi filtrada à vácuo e seca na prensa térmica a pressão de 1 tonelada, 80°C durante 20 minutos.

#### 3.2 Caracterização dos compósitos

##### 3.2.1 Aspectos Visuais, Medidas de Espessura e de Resistência Elétrica

Os compósitos produzidos foram recortados em pedaços de 2x1 cm e avaliados quanto aos seus aspectos visuais e se quebravam durante a manipulação.

Com o auxílio do micrômetro digital IP40 0 a 25mm x 0,001mm Digimes© 110.284-NEW, foi realizada a medida de espessura de cada corte para o cálculo das médias e desvios padrões da média de cada compósito condutor produzido.

As medidas de resistência elétricas de cada corte foram feitas utilizando um multímetro digital Hikari HM-1001.

##### 3.2.2 Medidas Eletroquímicas: Voltametria cíclica

As caracterizações eletroquímicas do compósito foram realizadas por voltametria cíclica. Para isso, foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204© acoplado a um microcomputador e interfaceado pelo software NOVA 2.1©, e uma célula eletroquímica contendo um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (compósito), um eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>) e contra eletrodo (platina).

### **3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com cristal de ATR (do inglês “Attenuated Total Reflectance”), no intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR13 01.13.0371.00).

### **3.2.4 Espectroscopia Raman**

As medidas experimentais de Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro acoplado a um microscópio. O equipamento utilizado foi o LabRAM HR Evolution, da Horiba, que conta com 4 linhas de laser: 325, 532, 633 e 785 nm. O microscópio é um BX41, da Olympus, que conta com três opções de objetivas: x10Vis, x40UV e x100Vis. No que diz respeito ao espectrômetro, o equipamento conta com grades de difração com diferentes resoluções, sendo elas: 600 gr/mm, 1800 gr/mm e 2400 gr/mm. Os parâmetros estabelecidos para realização das medidas foram: laser de excitação 633 nm, objetiva x100Vis e grade de difração 600gr/mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

### **3.2.5 Difração de raios-X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD6000. Os parâmetros estabelecidos para realização das medidas foram:  $2\theta = 5$  a  $70^\circ$ ,  $4^\circ\text{C min}^{-1}$  e resolução de  $0,02^\circ$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### **3.2.6 Termogravimetria (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico, modelo TGA 55, da TA Instruments. Em cada ensaio, cerca de 6 mg do composto foi aquecido em porta amostra de alumínio de 25 até  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , na razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de  $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório

de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

### **3.2.7 Carga e Descarga Galvanostática**

As medidas de carga-descarga foram realizadas em temperatura ambiente em soluções de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando densidades de corrente de 0,25; 0,50; 1,00 e 1,50 mA.cm<sup>-2</sup>, na faixa de potencial de 0 a 0,80 V.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

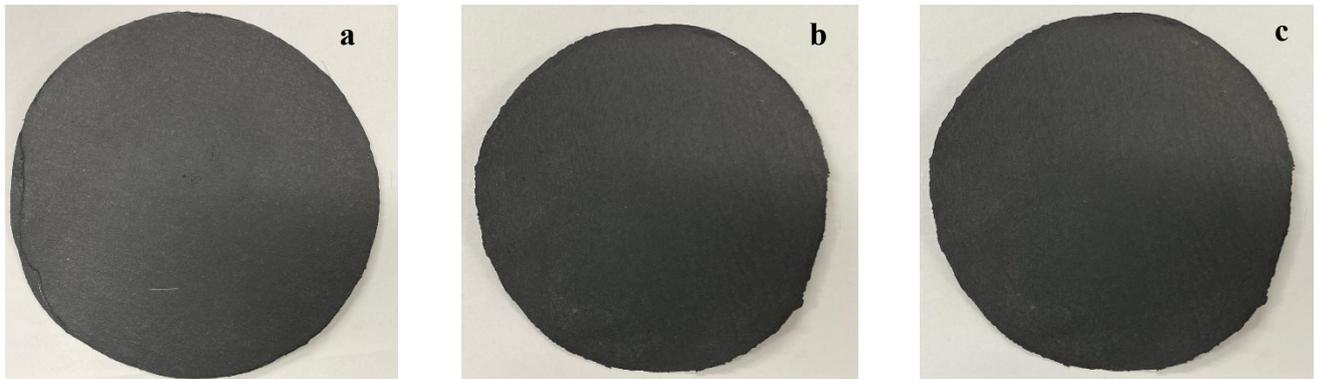
### 4.1 Caracterização dos compósitos

Nesse tópico serão apresentadas as caracterizações dos compósito obtidos, quanto ao seu aspecto físico, bem como a sua espessura e resistência. Além disso, as técnicas de voltametria cíclica, a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, a espectroscopia Raman, difração de raios X, a termogravimetria e testes de carga-descarga galvanostática.

#### 4.1.1 Aspectos Gerais, Medidas de Espessura e de Resistência

A primeira caracterização com relação aos aspectos físicos foi a análise visual dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono. As imagens dos compósitos obtidos estão apresentadas na Figura 4.

**Figura 4.** Compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono: a) 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose; b) 75% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose; c) 100% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose.



Fonte: Aatoria Própria.

Analisando os aspectos visuais de cada compósito, notou-se que ambos apresentaram uma superfície sem rugosidades. Além disso, observou-se que durante a sua manipulação, todos possuíam um aspecto flexível e resistente a quebra independentemente da quantidade de nanotubos de carbono.

### Medidas de Espessura

A medida de espessura pode nos dar uma noção sobre a uniformidade do material depois da sua preparação. Nesse sentido, com o intuito de verificar se os compósitos preparados ficaram uniformes, realizou-se a medida de espessura em 5 cortes aleatórios. A média das espessuras obtidas está apresentada na Tabela 1, junto ao desvio padrão e o coeficiente de variação (RSD).

**Tabela 1.** Média das medidas de espessuras dos cortes dos compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono.

Código	Espessura média/mm	Desvio Padrão	RSD%
50% NTC	0,147	0,002	1,27
75% NTC	0,163	0,005	3,18
100% NTC	0,222	0,005	2,12

A partir da análise da Tabela 1, verifica-se um aumento da espessura média a medida que a porcentagem do NTC é aumentada, conforme esperado, uma vez que a quantidade da NFC é mantida fixa e só o material condutor é variado. Além disso, o coeficiente de variação (RSD) relativamente baixo dos compósitos indicam a formação de um filme uniforme.

### Medidas de Resistência

As medidas de resistência podem nos dar uma noção da condutividade dos materiais produzidos, sendo assim, com auxílio de um multímetro foi realizada a medida de resistência de cada corte dos compósitos produzidos com diferentes porcentagens de nanotubo de carbono, e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Média das medidas de resistência dos cortes dos compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubo de carbono.

Código	Resistência média/ $K\Omega$	Desvio Padrão	RSD%
50% NTC	0,052	0,0002	0,417
75% NTC	0,035	0,0009	2,512
100% NTC	0,024	0,0004	1,564

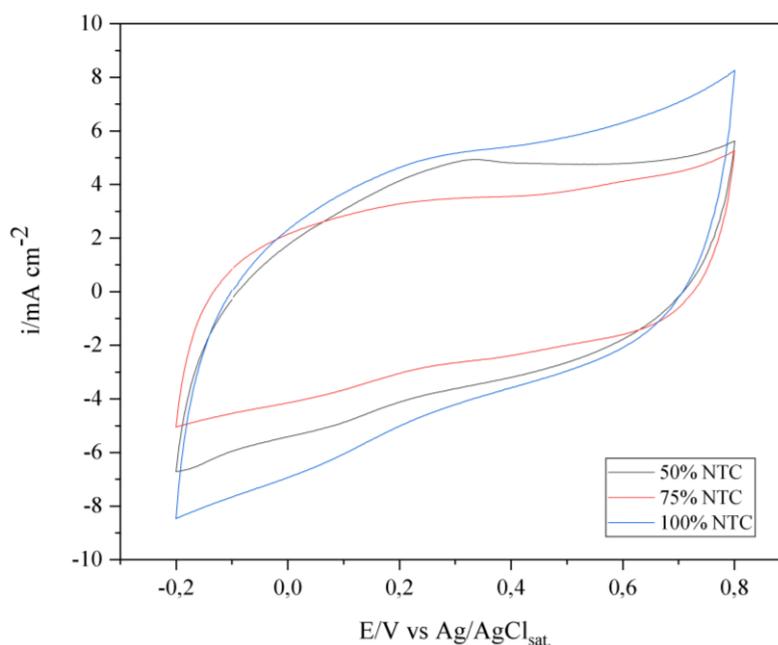
Analisando a Tabela 2, nota-se que a resistência dos compósitos diminui à medida que aumenta a concentração do material condutor, indicando um aumento da condutividade. Para analisar as propriedades eletroquímicas conferida a estes novos compósitos e seu potencial para aplicação no desenvolvimento de supercapacitor foi realizada a caracterização eletroquímica.

#### 4.2 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas para obtenção de informações qualitativas e/ou quantitativas sobre reações eletroquímica (FERNANDES, K. H. A. A., *et al*, 2015). A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos.

Neste sentido, para a obtenção do perfil voltamétrico dos compósitos, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e as medidas foram realizadas a 100 mV s<sup>-1</sup> (velocidade de varredura) e janela de potencial variando de -0,20 V a +0,80V. Os perfis obtidos para os compósitos de nanotubos de carbono estão apresentados na Figura 5.

**Figura 5.** Voltamograma cíclico dos compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono, em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura a 100 mV s<sup>-1</sup> e potencial variando de -0,20 a 0,80V.

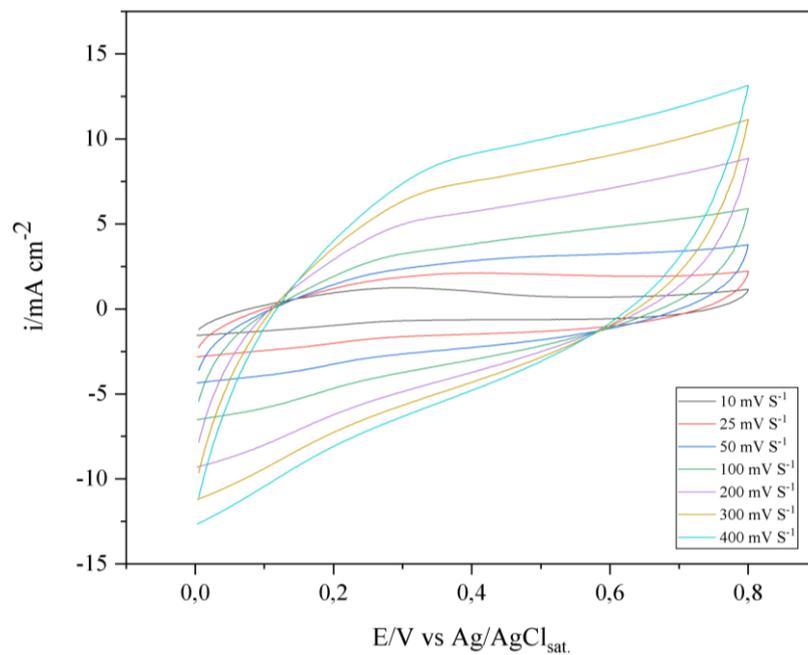


Fonte: Autoria Própria.

Analisando o voltamograma apresentado na Figura 5, observa-se que ambos os compósitos de nanotubos de carbono apresentaram perfil voltamétrico capacitivo, sendo a maior corrente atingida pelo compósito de NTC 100%. Ademais, o perfil voltamétrico apresentado pelo compósito de NTC 50% são característicos de supercapacitores com pseudocapacitância (SCARABELOT, 2016).

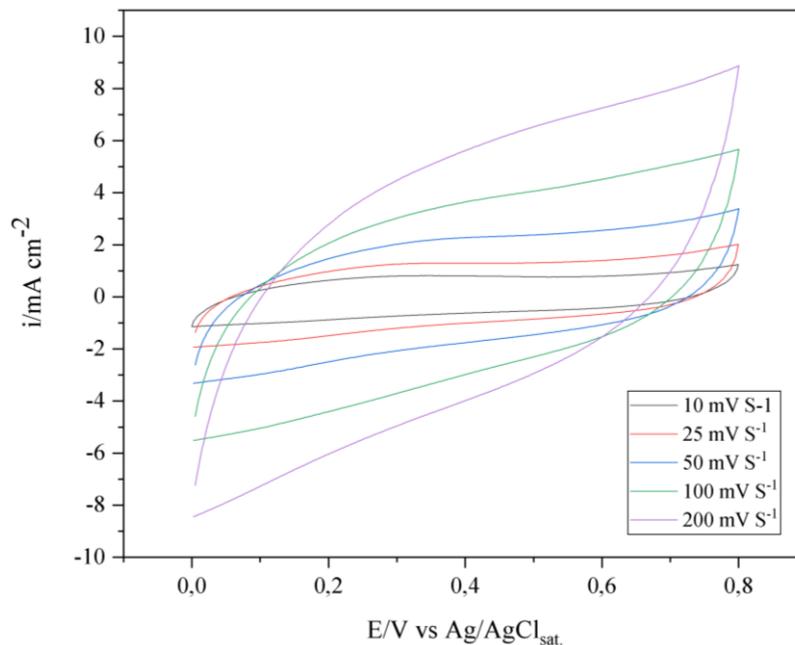
Para analisar o comportamento dos compósitos mediante a variação da velocidade de varredura, foram realizadas voltametrias cíclicas com velocidades de varredura entre 10 e 500 mV/s. As Figuras 6, 7 e 8 mostram estes voltamogramas para o compósito 50%, 75% e 100% (m/m) de NTC, respectivamente.

**Figura 6.** Voltamograma cíclico do compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes velocidades de varredura e potencial variando de 0 a 0,80V.



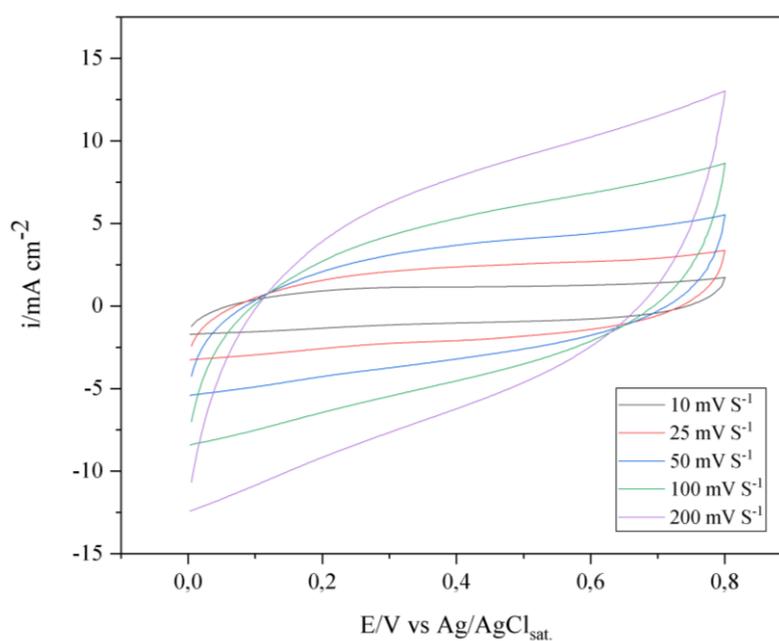
Fonte: Aatoria Própria.

**Figura 7.** Voltamograma cíclico do composto 75% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes velocidades de varredura e potencial variando de 0 a 0,80V.



Fonte: Autoria Própria.

**Figura 8.** Voltamograma cíclico do composto 100% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes velocidades de varredura e potencial variando de 0 a 0,80V.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando os voltamogramas apresentados nas Figuras 6, 7 e 8, observa-se que o aumento na taxa de varredura resultou em um aumento na intensidade de corrente de ambos os compósitos preparados. Esse fato ocorre devido ao aumento da resistência dos íons a serem transportados e intercalados na estrutura do compósito, à medida que a velocidade é aumentada (ROCHA, 2019).

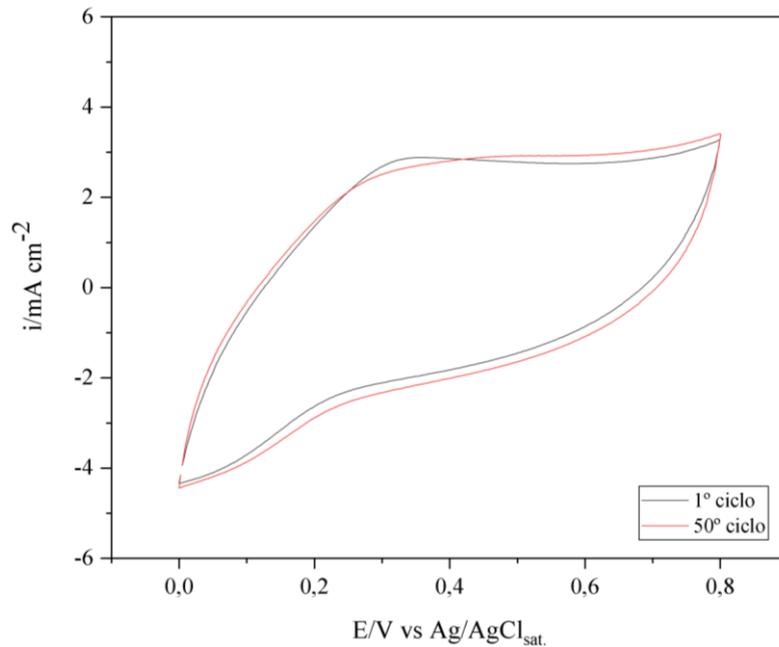
Além disso, verifica-se também uma alteração no perfil voltamétrico dos compósitos em relação ao aumento da velocidade de varredura, principalmente a taxas acima de 25 mV/s. Uma possível explicação para a alteração do perfil voltamétrico é que quando a velocidade de varredura aumenta, a resistência à transferência de carga se torna mais presente, isso faz com que a curvatura usual mais semelhante a um retângulo de um supercapacitor se altere (ROCHA, 2019).

Em seu trabalho, Ehsani e colaboradores (2018) observaram o mesmo comportamento dos voltamogramas apresentados nas Figuras 6, 7 e 8 para o compósito MnO<sub>2</sub>/PPy/rGO. O formato retangular e simétrico dos voltamogramas que podem ser vistos em baixas taxas de varredura, indica a ocorrência de reações faradaicas reversíveis rápidas.

Como os compósitos preparados apresentaram praticamente o mesmo comportamento mediante a variação da velocidade de varredura e pensando na questão econômica relacionada ao NTC, as próximas caracterizações serão realizadas somente para o compósito de 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose.

Verificou-se a estabilidade eletroquímica do compósito através de testes de ciclabilidade, com 50 voltamogramas cíclicos no intervalo de 0 a 0,80 V à taxa de varredura de 50 mV/s. A Figura 9 mostra os resultados deste teste para o compósito 50% (m/m) de NTC.

**Figura 9.** Teste de ciclabilidade por voltametria cíclica (50 ciclos a 50 mV/s) para o compósito 50% (m/m) de NTC.



Fonte: Autoria Própria.

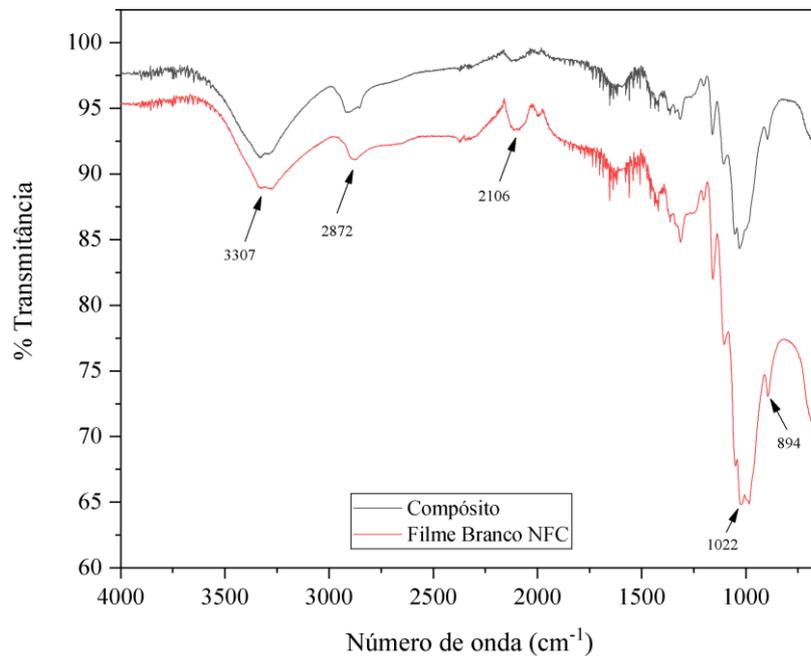
A aplicação de varreduras sucessivas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  mostrou que o perfil voltamétrico quase não sofreu alteração significativa durante de 50 ciclos, indicando alta estabilidade.

### 4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, pode ser utilizada para identificar compostos ou para investigar a composição de uma amostra. É uma técnica de espectroscopia vibracional que analisa os diferentes tipos de vibrações entre os átomos de acordo com suas ligações interatômicas, visto que cada grupo funcional absorve em diferentes frequências características da radiação do infravermelho (FERREIRA, 2008).

Sendo assim, para determinar os grupos funcionais presentes no compósito produzido, realizou-se a análise de FTIR. O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido na região compreendida entre  $4000$  e  $650 \text{ cm}^{-1}$ , sendo apresentado na Figura 10.

**Figura 10.** Espectro de FTIR do filme branco de NFC e do compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando o espectro de infravermelho do filme de nanofibras de celulose (branco), pode-se observar uma banda larga de baixa intensidade em  $3307\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração típica do estiramento O-H. Uma banda de absorção em  $2872\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento C<sub>sp3</sub>-H. As bandas em  $1022\text{ cm}^{-1}$  e  $894\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações do estiramento C-O-C e alongamento da ligação glucosídica  $\beta$ -(1 - 4), respectivamente (NUNES, 2014; ZHANG, *et. al*, 2019).

No espectro de infravermelho do compósito não foram observadas bandas adicionais ou deslocamentos consideráveis em relação ao espectro da nanofibras de celulose. Entretanto, observou-se uma diminuição da intensidade das bandas.

As atribuições das principais bandas presentes no espectro da Figura 10 estão apresentadas na Tabela 3.

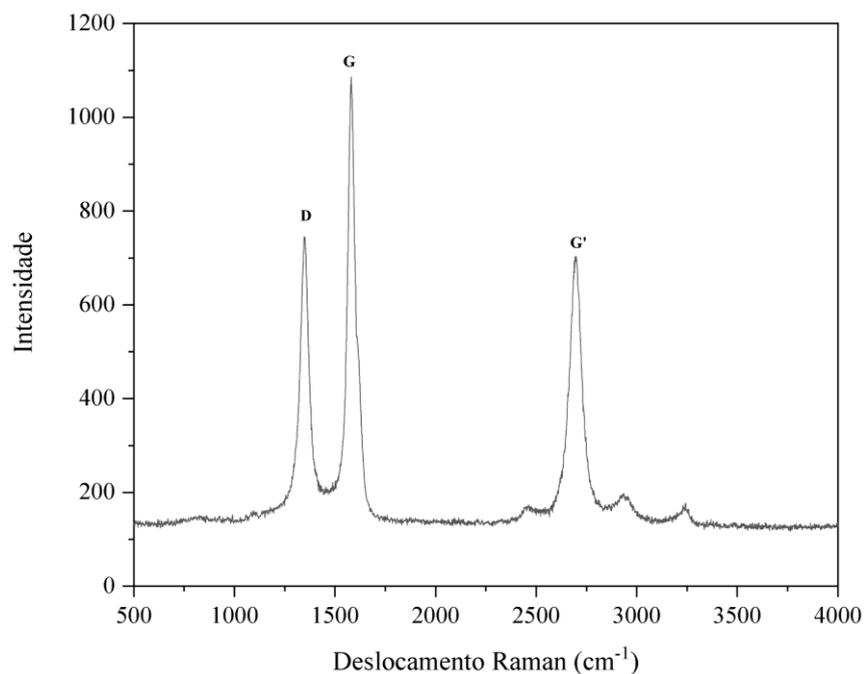
**Tabela 3.** Atribuições das principais bandas presentes no FTIR.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3307	Estiramento O-H
2872	Estiramento C <sub>sp3</sub> -H
2106	CO <sub>2</sub>
1022	Estiramento C-O-C
894	Estiramento da ligação glucosídica β-(1 - 4)

#### 4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise rápida e não destrutiva, amplamente utilizada na caracterização de compósitos formados por nanotubos de carbono e polímero. Ela tem sido usada tanto para obter informações sobre as propriedades vibracionais e eletrônicas dos nanotubos, quanto para identificação qualitativa de diversos compostos através da análise das frequências características e da intensidade Raman (INOUE, 2013).

Nesse sentido, com o intuito de estudar o comportamento do compósito obtido, obteve-se o espectro Raman, sendo apresentado na Figura 11.

**Figura 11.** Espectro de Raman para o compósito 50% (m/m) de NTC.  $\lambda_{exc} = 633$  nm

Fonte: Aatoria Própria.

De acordo com OCARIS (2019), os espectros Raman de materiais carbonosos como grafite, grafeno, nanotubos de carbono, fulerenos, carvão, negro de fumo (carbon black) e carbono amorfo, exibem bandas características na região entre 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são denominadas D e G, e encontram-se localizadas na região próxima de 1350 e 1575  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

No espectro representado pela Figura 8, além das bandas D e G foi possível observar também a presença da banda G'.

A banda G (em torno de 1585  $\text{cm}^{-1}$ ) é originada de um processo de primeira ordem (LOBO, A. O., *et al*, 2005) e está associada com os modos tangenciais dos nanotubos, ou seja, dos estiramentos C-C (no carbono  $\text{sp}^2$ ) (INOUE, 2013). Em seu trabalho, Domingo e Santoro (2007) afirmam que a partir do perfil espectral da banda G pode ser deduzido o caráter semiconductor ou metálico dos NTCs.

Já a banda D, observada em 1348  $\text{cm}^{-1}$ , é originada de um processo de espalhamento de segunda ordem (INOUE, 2013) sendo atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Por outro lado, a banda G' não está relacionada a defeitos e sim à cristalinidade da parede.

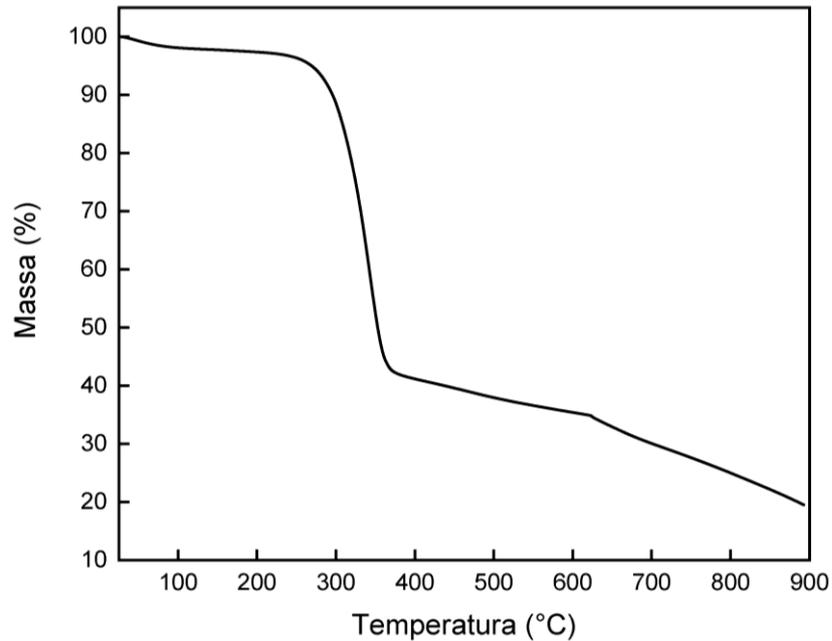
Segundo Jauris e colaboradores, a razão entre as intensidades das bandas D e G permite inferir sobre o grau de grafitação do material, que reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra. Quanto menor for essa razão maior o grau de grafitação do material é, portanto, melhor a qualidade dos nanotubos formados. A partir da análise do espectro representado pela Figura 11, observa-se que  $I_D/I_G$  é 0,69.

#### **4.5 Termogravimetria (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas de análise térmica que envolve o estudo da variação de massa em função da temperatura/tempo. Ela vem sendo amplamente utilizada como um método para investigar a decomposição térmica dos materiais e para determinar a sua estabilidade térmica (NUNES, 2013).

A estabilidade térmica do compósito produzido pode ser verificada através da curva TGA apresentada na Figura 12.

**Figura 12.** Curva TGA para o compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose.



Fonte: Autoria Própria.

Na curva de TGA apresentada na Figura 12, podem ser observados 4 eventos de perda de massa.

O primeiro evento térmico, em aproximadamente 100 °C, corresponde a evaporação da água adsorvida na estrutura da celulose, no qual ocorre uma queda de massa de cerca de 2% (SOUZA, E. E., *et al*, 2015).

Entre 230 e 370 °C ocorre o segundo evento térmico, com uma perda de massa de aproximadamente 54%. Esse evento está relacionado a degradação majoritária da celulose (LIMA, 2020).

O evento térmico observado na faixa de temperatura entre 370 e 620 °C e com perda de massa de aproximadamente 8%, pode ser atribuído a dois fatores, são eles: degradação do material carbonáceo residual presente na NFC e degradação da estrutura dos NTC. Uma vez que em seu trabalho, SANTOS (2020) observou que a degradação da estrutura dos NTC de parede múltiplas ocorreu entre 400 e 650 °C, com máximo em 600 °C.

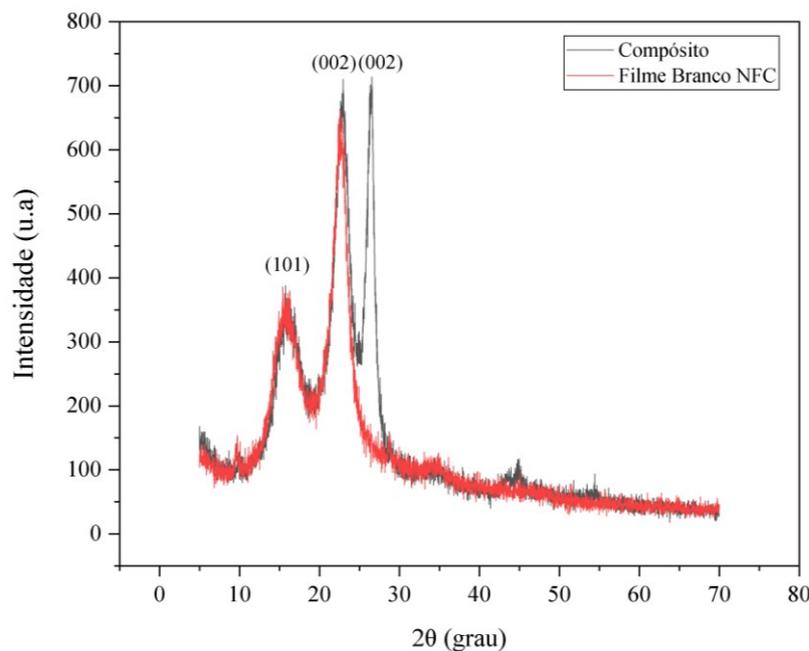
Por fim, observa-se um último evento térmico com início em 620 °C e término em 900 °C, com uma perda de massa de 17% e uma porcentagem residual dos compósitos de 19% em massa.

#### 4.6 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva que tem sido frequentemente utilizada para obter informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica, composição química e propriedades físicas dos materiais, como por exemplo, o reconhecimento das fases cristalinas (LIMA, 2020).

Com a intenção de verificar o comportamento da estrutura do compósito, realizou-se a análise de difração de raios-X. O difratograma obtido encontra-se apresentado na Figura 13.

**Figura 13.** Difratograma de raios-X do filme branco de NFC e do compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando o difratograma do filme de nanofibras de celulose (branco) é possível observar a presença de dois picos intensos próximos aos valores de  $2\theta = 16^\circ$  e  $22^\circ$ . Esses picos são característicos da estrutura da celulose nativa, denominada celulose I (TEIXEIRA, E. M., *et al*, 2010). O pico em  $2\theta = 16^\circ$  corresponde ao plano cristalográfico (101), já o pico em  $2\theta = 22^\circ$  é atribuído a região cristalina e corresponde ao plano (002) (SPINACÉ, M. A. S., *et al*, 2009).

No difratograma do compósito, além dos picos característicos da celulose tipo I, observou-se também um pico em aproximadamente  $2\theta = 26^\circ$ . Esse pico é característico dos

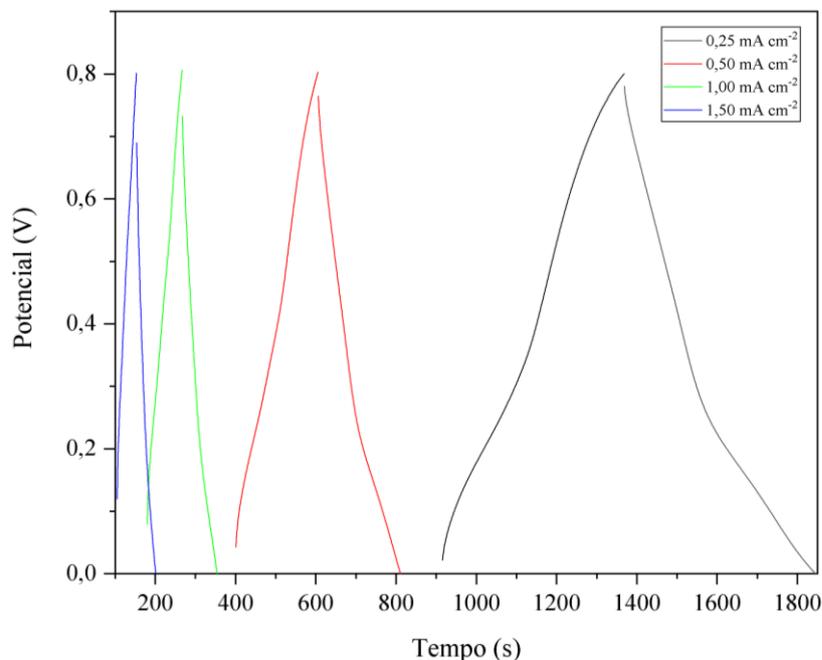
nanotubos de carbono de múltiplas camadas e, refere-se à reflexão dos planos (002) do grafite (KALINKE; ZARBIN, 2014)

#### 4.7 Teste de carga/descarga galvanostática

Através do teste carga/descarga galvanostática (GCD), é possível avaliar uma série de parâmetros de desempenho dos supercapacitores, tais como: capacitância, densidade de energia, densidade de potência e estabilidade do ciclo. A técnica GCD segue o potencial responsivo em relação ao tempo e obtém informações associadas à ocorrência de um fenômeno eletroquímico no material do eletrodo dos supercapacitores. A medição geral do processo de carga e descarga galvanostática envolve duas etapas: primeiro, o supercapacitor carrega através de uma corrente constante, e segundo, é descarregado em uma faixa de tempo ou tensão específica.

Na Figura 14, está apresentada a curva de carga/descarga galvanostática obtida para o compósito 50% (m/m) de NTC.

**Figura 14.** Curvas galvanostáticas obtidas em diferentes densidades de corrente para compósito 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando as curvas de carga e descarga apresentadas na Figura 14, nota-se uma redução no tempo de carga e descarga à medida que a densidade de corrente é aumentada.

Além disso, observa-se também que as curvas de carga/descarga apresentaram distorções dos formatos triangulares, esperados para capacitores ideais, nas densidades correntes 0,25 e 0,50 mA cm<sup>-2</sup>. Segundo Alexandre (2019), as distorções indicam, entre outros fatores, a presença de reações de oxirredução (que originam pseudocapacitâncias).

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho objetivou a produção e caracterização de compósitos de nanofibras de celulose e nanotubos de carbono. A análise dos resultados de caracterização dos compósitos obtidos permitiu se chegar às seguintes conclusões:

- Os voltamogramas cíclicos obtidos para os compósitos de nanofibras de celulose com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono apresentaram perfil capacitivo. Sendo o perfil obtido para o compósito de 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, característico de supercapacitores com pseudocapacitância;
- O formato retangular e simétrico dos voltamogramas observados em baixas taxas de varredura no estudo do comportamento eletroquímico dos compósitos mediante a alteração da velocidade de varredura, indica a ocorrência de reações faradaicas reversíveis rápidas;
- Foi possível observar através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho as bandas características da NFC e na espectroscopia Raman as bandas características do NTC;
- Através da técnica de DRX foi possível visualizar a presença das regiões amorfas e cristalina da NFC;
- Analisando a estabilidade térmica do compósito de 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, foi possível concluir que a adição de nanotubos de carbono à matriz nanofibras de celulose não acrescentou estabilidade ao material formado;
- As pequenas distorções no formato triangular das curvas obtidas durante o teste de carga/descarga do compósito de 50% (m/m) de NTC em relação a nanofibras de celulose, indica entre outros fatores, a presença de reações de oxirredução que originam a pseudocapacitância;
- Foi possível obter compósito condutor a partir de NFC/NTC com propriedades eletroquímicas promissoras para um supercapacitor com Pseudocapacitância.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, v. 139(2), p. 72-79, 2013.
- PAN, H.; LI, J.; FENG, Y. P. Carbon Nanotubes for Supercapacitor. *Nanoscale Res Lett*, v. 5, p. 654-668, 2010.
- IRO, Z. S.; SUBRAMANI, C.; DASH, S. S. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 11, p. 10628-10643, 2016.
- ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* *Química Nova*, v. 36, p. 1533-1539, 2013.
- WANG, Z.; *et al.* Cellulose-based Supercapacitors: Material and Performance Considerations. *Advanced Energy Materials*, v. 7(18), p. 1700130, 2017.
- OLIVEIRA, R. L. Preparação e caracterização de derivados celulósicos obtidos a partir da celulose bacteriana e obtenção de filmes para aplicações óticas. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- SOUZA, T. G. Preparação e caracterização de compósitos condutores a partir de acetato butirato de celulose e grafite para aplicação como sensores eletroquímicos. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2020.
- KLEMM, D.; *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p.3358-3393, 2005.
- CORRÊA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- TRIGUEIRO, J. P. C. Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- BALANDRAN-QUINTANA, R. R.; *et al.* Nanotubos de carbono y bionanotecnología. *INCI*, v. 33, p. 331-336, 2008.
- ANDRADE GUEL, M. L.; LOPEZ LOPEZ, L. I.; SAENZ GALINDO, A. Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, v. 43, p. 9-18, 2012.
- CORAZZA, M. Z.; *et al.* Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. *Química Nova*, vol. 43, p. 1086-1103, 2020.

SILVA, S. C. Síntese e caracterização de nanocompositos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. Química Nova, vol. 27, p. 986-992, 2004.

ALMEIDA, D. A. L. Estudo de compositos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

GUTIÉRREZ, J. C. H.; *et al.* Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas. Polímeros, vol. 24, p. 711-719, 2014.

GIL, C. S. B. Preparação e caracterização de bionanocompósitos de colágeno e whiskers de celulose. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. Polímeros, v. 25, p. 70-75, 2015.

HSISSOU, H.; *et al.* Polymer composite materials: A comprehensive review. Composite Structures, v. 262, p. 113640, 2021.

ESTEVEZ, A. C. C.; *et al.* Nanocompositos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. Química Nova, v. 27, p. 798-806, 2004.

ZHANG, L.; *et al.* A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/ management perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 81, p. 1868-1878, 2018.

DRUMMOND, R.; *et al.* Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes. Journal of Power Sources, v. 433, p. 126579, 2019.

GOPI, C. V. V. M.; *et al.* Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. Journal of Energy Storage, v. 27, p. 101035, 2020.

FERNANDES, K. H. A. A.; *et al.* Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada em processos absorptivos. Química Nova, v. 38, p. 431-435, 2015.

SCARABELOT, L. T. Síntese e caracterização de pseudocapacitores de aerogéis de Ni(OH)<sub>2</sub> incorporados com polipirrol. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

ROCHA, J. E. R. Síntesis y caracterización de electrodos poliméricos a base de derivados de tiofeno y nanotubos de carbono para su aplicación en supercapacitores. Tesis de Posgrado (Maestría en Ciencias Químicas) - Universidad de Guanajuato, México, 2019.

EHSANI, A.; HEIDARI, A. A.; SHIRI, H. M. Electrochemical Pseudocapacitors Based on Ternary Nanocomposite of Conductive Polymer/Graphene/Metal Oxide: An Introduction and Review to it in Recent Studies. *Chem. Rec.*, v. 18, p. 1-20, 2018.

Jauris, I.; *et al.* Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. *Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas*, v. 12, p. 125-137, 2011.

NUNES, T. F. G. N. Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

ZHANG, Y.; *et al.* Cellulose Nanofibers/Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Aerogel Electrodes for High-Capacitance Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 7, p. 11175-11185, 2019.

INOUE, F. Estudo espectroscópico de compósitos baseados em nanotubos de carbono. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

SOUZA, E. E.; *et al.* Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. *Química Nova*, v. 38, p. 202-208, 2015.

SPINACÉ, M. A. S.; *et. al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 47-53, 2009.

TEIXEIRA, E. M.; *et al.* Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros*, vol. 20, p. 264-268, 2010.

ALEXANDRE, S. A. Preparo e caracterização de materiais de eletrodos e eletrólitos para aplicação em supercapacitores flexíveis. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

FERREIRA, A. L. Propriedades vibracionais de polissacarídeos naturais. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: Preparação, caracterização e aplicação em eletrodo-oxidação de álcoois. *Química Nova*, v. 37, p.1289-1296, 2014.

LIMA, M. H. Obtenção de nanocelulose a partir da funcionalização de celulose por oxipropilação. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020.

LOBO, A. O.; *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vacúo*, v. 24, p. 98-103, 2005.

DOMINGO, C.; SANTORO, G. Espectroscopia Raman de nanotubos de carbono. *Óptica Pura Y Aplicada*, v. 40, p. 175-186, 2007.