



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21d/2021/12.02.16.23-TDI

ANÁLISE DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO TÉRMICA E CARBONIZAÇÃO DE FELTROS DE FIBRA DE CARBONO DE PAN TÊXTIL E SUA INFLUÊNCIA NA PERFORMANCE DOS ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR

Aline Castilho Rodrigues Siqueli

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, e Jossano Saldanha Marcuzzo, aprovada em 03 de dezembro de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/45T4M3E>>

INPE
São José dos Campos
2021

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21d/2021/12.02.16.23-TDI

ANÁLISE DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO TÉRMICA E CARBONIZAÇÃO DE FELTROS DE FIBRA DE CARBONO DE PAN TÊXTIL E SUA INFLUÊNCIA NA PERFORMANCE DOS ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR

Aline Castilho Rodrigues Siqueli

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, e Jossano Saldanha Marcuzzo, aprovada em 03 de dezembro de 2021.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/45T4M3E>>

INPE
São José dos Campos
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Siqueli, Aline Castilho Rodrigues.

Si75a Análise dos processos de oxidação térmica e carbonização de feltros de fibra de carbono de PAN têxtil e sua influência na performance dos eletrodos de supercapacitor / Aline Castilho Rodrigues Siqueli. – São José dos Campos : INPE, 2021.
xxii + 102 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2021/12.02.16.23-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2021.

Orientadores : Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, e Jossano Saldanha Marcuzzo.

1. Oxidação térmica. 2. Carbonização. 3. Química de superfície. 4. Supercapacitor. 5. Propriedades eletroquímicas. I.Título.

CDU 66.094.3+662.741



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

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

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEFESA FINAL DE TESE DE ALINE CASTILHO RODRIGUES SIQUELI
BANCA Nº 298/2021, REG 135143/2018.

No dia 03 de dezembro de 2021, as 14h, por teleconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: “Análise dos processos de oxidação térmica e carbonização de feltros de fibra de carbono de PAN têxtil e sua influência na performance dos eletrodos de supercapacitor”.

Membros da Banca:

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan – Presidente/Orientador – INPE

Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo - Orientador - JMHP

Dr. Isaias de Oliveira - Membro Interno - INPE

Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat - Membro Interno - INPE

Dr. Jorge Tadao Matsushima -Membro Externo - FATEC

Dra. Rita de Cassia Mendonça Sales Contini - Membro Externo - FATEC



Documento assinado eletronicamente por **Rita de Cássia Mendonça Sales Contini (E), Usuário Externo**, em 27/01/2022, às 14:29 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **jossano saldanha marcuzzo (E), Usuário Externo**, em 28/01/2022, às 13:58 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gisele aparecida amaral labat (E), Usuário Externo**, em 28/01/2022, às 17:09 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Ribeiro Baldan, Pesquisador**, em 29/01/2022, às 09:30 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jorge Tadao Matsushima (E), Usuário Externo**, em 31/01/2022, às 11:17 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Isaías de Oliveira, Tecnologista em Ciência e Tecnologia**, em 31/01/2022, às 17:05 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **9293863** e o código CRC **DDC7141D**.

Referência: Processo nº 01340.008440/2021-50

SEI nº 9293863

“Criador inefável, que, no meio dos tesouros da vossa Sabedoria, elegestes três hierarquias de Anjos e as dispusestes numa ordem admirável acima dos Céus, que dispusestes com tanta beleza as partes do universo, Vós, a Quem chamamos a verdadeira Fonte de Luz e de Sabedoria, e o Princípio supereminente, dignai-Vos derramar sobre as trevas da minha inteligência um raio da vossa clareza. Afastai para longe de mim a dupla obscuridade na qual nasci: o pecado e a ignorância. Vós, que tornais eloquente a língua das criancinhas, modelai a minha palavra e derramai nos meus lábios a graça de vossa bênção. Dai-me a penetração da inteligência, a faculdade de lembrar-me, o método e a facilidade do estudo a profundidade na interpretação e uma graça abundante de expressão. Fortificai o meu estudo, dirigi o seu curso, aperfeiçoai o seu fim, Vós que sois o verdadeiro Deus e verdadeiro homem, e que viveis nos séculos dos séculos, amém”.

São Tomás de Aquino, doutor da Igreja

“Nada te perturbe, nada te amedronte. Tudo passa, a paciência tudo alcança. A quem tem Deus nada falta. Só Deus basta!”.

Santa Teresa D’Ávila, doutora da Igreja

“Aufer a nobis, quæsumus, Dómine, iniquitates nostras: ut ad Sancta sanctorum puris mereámur méntibus intróire”.

“Pedimos-vos, Senhor, afasteis de nós as nossas iniquidades, para que, com almas puras, mereçamos entrar no Santo dos Santos”.

Ordinário da Missa – Missal Romano de 1962

À *Deus*, aos meus pais *Jaime e Luiza*, aos meus irmãos *Erica e Otávio* e ao meu esposo *Guilherme*.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao bom Deus por minha vida e por sempre me conceder as graças necessárias para seguir adiante e a Sua mãe Maria Santíssima.

A meus pais Jaime e Luiza, pelo apoio e incentivo incondicional ao longo de toda minha vida, assim como meus irmãos Erica e Otávio e minha cunhada Pamela. Todos são grandes exemplos de força, determinação, comprometimento e responsabilidade para mim.

Ao Dr. Mauricio Ribeiro Baldan, meu orientador e mentor, pelo apoio incondicional, incentivo, conselhos, amizade e por todo conhecimento compartilhado durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo, também meu orientador, por todo apoio, conhecimento compartilhado e incentivo desempenhado durante este trabalho.

À Dra. Heide Heloisa Bernardi, minha primeira orientadora, primeira pessoa a acreditar no meu potencial e a me introduzir no mundo da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de doutorado.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE pela oportunidade de estudo e crescimento intelectual, bem como pela utilização de suas instalações.

Ao antigo Laboratório Associado de Materiais e Sensores – LABAS pela disponibilização dos equipamentos.

Aos amigos do SEEMA por sempre estarem dispostos a ajudar e dar forma aos projetos que contribuiriam diretamente nesta conquista.

Aos amigos do grupo Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais Aplicados a Aeronáutica e Aeroespacial – P&DM3A, pela disponibilização dos laboratórios e infraestrutura necessárias para a realização desse trabalho e por todos os momentos de crescimento e de feliz convívio.

Aos Drs. Jorge, Gisele e Alan, pela amizade e discussões enriquecedoras.

Aos amigos da sala 27, Blanco, Manuella, Ariane, Ana Paula e Aline Fontana, pela amizade, incentivo e apoio, e principalmente pelos momentos de intensa alegria e diversão.

Aos meus amigos Cynthia, Thomas Chu, Luís Otávio, Gabriela, Alexandre, Alisson, Vanessa, Grazielle e Gabriel e a todos os amigos da Associação Sursum Corda, que

sempre me apoiaram e incentivaram em todos os momentos, principalmente ao Padre José Henrique do Carmo, por ser meu confessor, amigo e grande incentivador.

Ao meu esposo Guilherme, pelo incentivo, pela ajuda na correção deste trabalho, pelo apoio e pelas dicas e opiniões sempre construtivas, e enfim por todo amor que me proporcionou para que eu pudesse realizar tal sonho.

E finalmente, agradeço a todos que de forma direta ou indireta ajudaram e contribuíram para a realização dessa conquista.

RESUMO

Fibra de carbono é um termo genérico utilizado para designar materiais fibrilares constituídos essencialmente de carbono que pode ser produzida, em princípio, a partir de qualquer material filamentar com alto teor de carbono fixo. O precursor inicialmente utilizado para o desenvolvimento da tecnologia de produção de Fibras de Carbono foi a fibra Rayon, porém atualmente 90% das fibras produzidas em nível internacional são a partir da poliacrilonitrila (PAN) precursora. Já a matéria prima de fibras de carbono de PAN têxtil é de origem não precursora, porém torna o material barato e com grandes possibilidades de aplicação. Quando ativadas possuem alto teor de microporos ($> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), são autossustentáveis e de elevada cinética de adsorção. As fibras de carbono (FC) têm sido muito estudadas nos últimos anos, com aplicação principalmente estruturais, já as fibras de carbono de origem têxtil ainda não são tão estudadas, mas possuem grande potencial de aplicação como eletrodos de supercapacitor. Neste trabalho, para entender a química e a física de superfície da fibra de carbono de PAN têxtil para produção de eletrodos de alta eficiência para supercapacitores, foi realizada uma minuciosa caracterização tanto em fibras de carbono quanto em fibras de carbono ativadas. Inicialmente, foi realizada a conversão de feltros de fibra PAN têxtil oxidadas em feltros de fibra de carbono por diferentes rotas, com alterações nas condições de processamento, desde o feltro oxidado até o carbonizado, gerando tipos diferentes de amostras para FC. Após diversas análises em relação as suas características morfológicas e de química superficial, bem como sua aplicação como eletrodo de supercapacitor, foi realizado um estudo parecido da FCA com diferentes tempos de oxidação. Desta forma foi possível identificar que o tempo ideal de oxidação térmica é 140 min e as melhores temperaturas de carbonização foram 800 e 900 °C, para a fabricação de eletrodos de supercapacitor com melhor desempenho. A amostra com melhor desempenho eletroquímico foi a FCA140 com 230 F g^{-1} , com somente $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área específica superficial, provavelmente devido aos grupos nitrogenados presentes na estrutura de carbono.

Palavras-chave: Oxidação térmica. Carbonização. Química de superfície. Supercapacitor. Propriedades eletroquímicas.

**ANALYSIS OF THERMAL OXIDATION AND CARBONIZATION
PROCESSES OF TEXTILE PAN CARBON FIBER FELT AND THEIR
INFLUENCE ON THE PERFORMANCE OF SUPERCAPACITOR
ELECTRODES**

ABSTRACT

Carbon fiber is a generic term used to designate fibrillar materials consisting essentially of carbon that can be produced, in principle, from any filament material with a high fixed carbon content. The precursor initially used for the development of the carbon fiber production technology was the Rayon fiber, but currently 90% of the fibers produced internationally are from polyacrylonitrile (PAN). On the other hand, the carbon fiber precursor from textile PAN is of less noble origin, but it makes the material cheap and with great application possibilities. When activated, the carbon fibers have a high content of micropores ($> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) are self-sustaining and have high adsorption kinetics. Carbon fibers (CF) have been extensively studied in recent years, with mainly structural applications, while carbon fibers of textile origin are not so studied yet, but it has great potential for application as supercapacitor electrodes. In this work, to understand the chemistry and surface physics of carbon fiber from textile PAN to produce high-efficiency electrodes for supercapacitors, a detailed characterization was carried out in both, carbon fibers and activated carbon fibers. Initially, the conversion of oxidized PAN textile fiber felts into carbon fiber felts was performed by different routes, with changes in processing conditions, from oxidized to carbonized felt, generating different types of samples for CF. After several analyzes regarding its morphological and surface chemistry characteristics, as well as its application as a supercapacitor electrode, a similar study of FCA with different oxidation times was carried out. Thus, it was possible to identify that the ideal thermal oxidation time is 140 min and the best carbonization temperatures were 800 and 900 °C, for the manufacture of supercapacitor electrodes with better performance. The sample with the best electrochemical performance was FCA140 with 230 F g^{-1} , with only $177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ of superficial area, probably due to the nitrogenous groups present in the carbon structure.

Keywords: Thermal oxidation. Carbonization. Chemical surface. Supercapacitor. Electrochemical properties.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Esquema de operação de uma célula a combustível.	8
Figura 2.2 – Esquema de operação de uma bateria.....	9
Figura 2.3 – Esquema de um supercapacitor de dupla camada elétrica e pseudocapacitor.	10
Figura 2.4 – Diagrama de Ragone de dispositivos de armazenamento de energia.....	11
Figura 2.5 – Estrutura de uma unidade repetitiva de poliacrilonitrila.	13
Figura 2.6 – Mecanismo de transformação na etapa de estabilização da PAN.....	15
Figura 2.7 – Estrutura molecular tridimensional de uma fibra PAN oxidada.	16
Figura 2.8 – Linha de processamento contínua de FC a partir de PAN.....	17
Figura 2.9 – Estrutura após completado o processo de ciclização.	18
Figura 2.10 – Estrutura organizada após a degradação dos anéis de piridina.	18
Figura 2.11 – Imagem ilustrativa de diferentes tipos e formas de poros em materiais sólidos.	20
Figura 3.1 – Classificação das classes de isotermas pela IUPAC.	24
Figura 3.2 – Diferentes Lasers utilizados dentro da janela espectral Raman.....	26
Figura 3.3 – Comparação entre voltamogramas de um supercapacitor com dupla camada elétrica, supercapacitor com pseudocapacitância e um capacitor ideal.	28
Figura 3.4 – Gráfico esquemático de curvas galvanostáticas de carga e descarga de uma célula eletroquímica.....	29
Figura 4.1 – Fluxograma de atividades para o estudo da FC.	31
Figura 4.2 – Fluxograma de atividades para o estudo da FCA.	33
Figura 5.1 – Densidade real e umidade adsorvida vs. tempo de oxidação.....	37
Figura 5.2 – Espectros completos <i>survey</i> XPS para a) Ox50 e b) Ox140, em todas as temperaturas de carbonização.	39
Figura 5.3 – a) O/C e b) N/C vs. temperatura de carbonização.....	41
Figura 5.4 – Espectros de nível central de XPS das amostras para a) C1s, b) O1s e c) N1s.	43

Figura 5.5 – Concentração de a) e b) grupos carbônicos, c) e d) grupos oxigenados e e) e f) grupos nitrogenados, para ambos tempos de oxidação (esquerda Ox50 e direita Ox140) em todas as temperaturas.....	46
Figura 5.6 – Espectro de deslocamento Raman de todas as amostras.	48
Figura 5.7 – Voltametria cíclica em 2 M H ₂ SO ₄ , em 10 mV/s para as amostras de oxidação de a) 50 min e b) 140 min.	50
Figura 5.8 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga em 0,05 A/g para as amostras de oxidação de a) 50 min e b) 140 min.	52
Figura 5.9 – <i>CS</i> versus densidade de corrente para as amostras de oxidação de a) 50 min e b) 140 min.	54
Figura 6.1 – a) Isotermas de N ₂ a 77K e b) distribuição de tamanhos de poro por NLDFT.	58
Figura 6.2 – Espectro completo <i>survey</i> XPS.....	58
Figura 6.3 – Espectros de nível central de XPS das amostras com tempos de oxidação diferentes para C1s, O1s e N1s.	60
Figura 6.4 – Desenho esquemático de diferentes espécies de nitrogênio em uma estrutura gráfica.	63
Figura 6.5 – a) espectro de deslocamento Raman de todas as amostras e a relação I _D /I _G e b) espectro deconvoluído da amostra FCA140.	64
Figura 6.6 – a) voltametria cíclica em 2 M H ₂ SO ₄ a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e b) curvas galvanostáticas de carga/descarga em corrente contínua de 10 mA.....	67
Figura 6.7 – a) capacitância específica <i>vs.</i> densidade de corrente e b) densidade de potência gravimétrica <i>vs.</i> densidade de energia gravimétrica.....	69
Figura 6.8 – Diagrama de Nyquist das amostras de FCA, inserido: imagem completa.	71

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 5.1 – Cálculo de área específica superficial por amostra.....	39
Tabela 5.2 – Concentração elementar por amostra.....	40
Tabela 5.3 – Concentração de grupos funcionais por amostra.	44
Tabela 5.4 – Valores de carga catódica e carga anódica das amostras a 10 mV/s.	51
Tabela 5.5 – Valores de RES calculados a partir da densidade de corrente de 0,05 A/g.	53
Tabela 6.1 – Medidas de densidade real por técnica de gravimetria.	55
Tabela 6.2 – Características texturais.	57
Tabela 6.3 – Concentração de grupos funcionais por amostra.	61
Tabela 6.4 – Dados extraídos da deconvolução dos espectros Raman referente a banda D ₃	65
Tabela 6.5 – Valores de <i>CS</i> , <i>WS</i> e <i>PS</i> para todas as amostras.	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACF	<i>Activated Carbon Fiber</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior
CF	Carbon Fiber
DCE	Dupla Camada Elétrica
DMF	Dimetilformamida
dTex	Deci-Tex
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
eV	Elétron-Volt
FC	Fibra de Carbono
FCA	Fibra de Carbono Ativada
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LABAS	Laboratório Associado de Materiais e Sensores
LUMO	<i>Lower Unoccupied Molecular Orbital</i>
min	Minutos
NLDFT	<i>Non-Local Density Functional Theory</i>
OX	Oxidado
P&DM3 A	Pesquisa & Desenvolvimento de Materiais Aplicados à Aeronáutica e Aeroespacial
PAN	Poliacrilonitrila
RES	Resistência Equivalente em Série
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas
URL	<i>Uniform Resource Locators</i>
VC	Voltametria Cíclica
vs	<i>Versus</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo.....	3
1.2 Organização da Tese.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Dispositivos de armazenamento de energia	7
2.1.1 Supercapacitores.....	9
2.2 Fibra de carbono	12
2.3 Fibras de carbono a partir da poliacrilonitrila	13
2.3.1 Processo de oxidação	14
2.3.2 Processo de carbonização.....	17
2.3.3 Processo de ativação	19
2.3.4 Características de superfície.....	19
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	23
3.1 Determinação de massa específica	23
3.2 Análise e determinação de área específica superficial e poros.....	23
3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	25
3.4 Raman	26
3.5 Eletroquímica	27
3.5.1 Voltametria cíclica.....	27
3.5.2 Cronopotenciometria/curvas galvanostáticas de carga/descarga.....	28
3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	29
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.1 Feltro de fibra PAN oxidada	31
4.2 Fibra de carbono	31
4.3 Fibra de carbono ativada	33
5 ESTUDO DA FC.....	37
5.1 Características texturais e química de superfície.....	37

5.1.1	Medida de densidade real.....	37
5.1.2	Análise de área específica superficial.....	38
5.1.3	Química superficial – XPS.....	39
5.2	Estrutura e morfologia.....	48
5.2.1	Espectroscopia Raman.....	48
5.3	Estudo eletroquímico do eletrodo FC.....	49
6	ESTUDO DA FCA.....	55
6.1	Características texturais e química de superfície.....	55
6.1.1	Medida de densidade real.....	55
6.1.2	Análise de área específica superficial e cálculo da distribuição de poros.....	56
6.1.3	Química superficial – XPS.....	58
6.2	Estrutura e morfologia.....	63
6.2.1	Espectroscopia Raman.....	63
6.3	Estudo eletroquímico do eletrodo FCA.....	65
7	CONCLUSÕES.....	73
8	TRABALHOS FUTUROS.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	92
A.1	Artigos completos publicados em periódicos.....	92
A.2	Capítulo de livro.....	94
A.3	Trabalhos apresentados em congressos.....	94
A.4	Organização de eventos/congressos.....	101

1 INTRODUÇÃO

Os materiais de carbono têm sido objeto de interesse de muitos pesquisadores devido a sua grande disponibilidade de matéria prima, polimorfia e aplicações. Dentre os materiais carbonosos porosos destacam-se o carvão e a fibra de carbono entre os mais estudados. Um dos principais motivos dessas pesquisas é que algumas das propriedades melhoram consideravelmente com a ativação. Quando o material de carbono (carvão ou fibra de carbono) é ativado, são formados poros, que podem ser macro, meso ou microporos. No caso do carvão ativado esses poros são interligados, fazendo a partícula percorrer um longo caminho até ser adsorvida. Nas fibras de carbono ativadas (FCA), os microporos estão na superfície externa da fibra, o que favorece o processo de adsorção de moléculas (MOCHIDA *et al.*, 2000).

Fibras de carbono são materiais filamentosas que contêm mais que 90% de carbono fixo. Quanto a sua forma existem divergências, alguns pesquisadores afirmam de que se trata de uma estrutura atômica planar distribuída na forma hexagonal. Já outros pesquisadores afirmam de que se trata de uma estrutura turbostrática (JAMES, 1983; RAHAMAN; ISMAIL; MUSTAFA, 2007). A performance da fibra de carbono depende diretamente do material precursor e tipo de aplicação. Diversos materiais são utilizados como matéria prima para fabricação de fibras de carbono, mas a maioria das fibras hoje estudadas são provenientes da poliacrilonitrila (PAN), devido às suas características e propriedades (KHAYYAM *et al.*, 2020; KOPEĆ *et al.*, 2019; MAO, Q. *et al.*, 2020). Além das aplicações que são amplamente conhecidas, como reforço para compósitos estruturais, as fibras de carbono PAN tem sido muito estudadas em diversas outras áreas como filtro antimicrobico (SIM *et al.*, 2014), adsorção gasosa (FOURNEL *et al.*, 2005), eletrodos de supercapacitor (MATSUSHIMA *et al.*, 2020), biosensores (WANG; LI; RU, 2010), proteção contra radiação eletromagnética (DO AMARAL JUNIOR *et al.*, 2019), degradação fotocatalítica de contaminantes (GONG *et al.*, 2016) e tratamento de águas (LI *et al.*, 2015). Além dessas aplicações, podem ser utilizadas em sistemas que requerem alta densidade de potência, como veículos elétricos ou em sistemas de captação de energia como turbinas eólicas e painéis solares (MILLER, 2018). A última, pode ser de grande vantagem para a área aeroespacial, já que em satélites é comum o uso de baterias, o que deixa seu o peso mais elevado. Este estudo, sobretudo, tem o objetivo de apresentar

alternativas de dispositivos para os sistemas de energias utilizados atualmente nos satélites do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

Para se obter a fibra de carbono de PAN, são necessárias algumas etapas de preparação. Essas etapas consistem em três principais tratamentos térmicos, conhecidos como oxidação/estabilização, carbonização e ativação ou grafitação (YUSOF; ISMAIL, 2012). Cada tratamento é responsável por uma parte do processo de transformação do polímero em material carbonoso. A oxidação/estabilização cria ligações cruzadas nas cadeias da PAN e ocorre a transformação de material termoplástico para material termofixo. A carbonização é um processo de pirólise em atmosfera inerte que tem como função a gaseificação da fração volátil presente no material e a formação da estrutura carbonosa aromática. A superfície pode ainda ser ativada utilizando agentes químicos e temperatura (ativação termoquímica) ou gás oxidante e temperatura (ativação física), para promover poros ou aderir grupos funcionais à superfície (YUSOF; ISMAIL, 2012). Já a última pode ser realizada ou não, uma vez que já se tem um material carbonoso da etapa anterior, mas a estrutura carbônica ainda não está completamente organizada e refinada. Com isso, pode ser realizada a grafitação, que ordena a estrutura carbônica tornando-a mais organizada.

Além dos tratamentos térmicos, existem alguns tratamentos químicos sendo utilizados para modificar a superfície de materiais carbonosos, como por exemplo a funcionalização com determinados elementos como nitrogênio, oxigênio etc. As características de superfície, como a química de superfície (grupos funcionais), área de superfície e energia de superfície influenciam na performance da fibra de carbono, principalmente quando se trata de dispositivos de armazenamento de energia (PAMULA; ROUXHET, 2003). Especialmente nos supercapacitores, a química de superfície e os grupos funcionais químicos, como os grupos nitrogenados, possuem uma grande contribuição para o aumento da capacidade de armazenamento desses dispositivos (FRACKOWIAK, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2020).

Supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica que permitem fornecer e recarregar energia de forma rápida e eficiente, além de possuir uma alta ciclabilidade. Há muitas aplicações para supercapacitores, o que estimula o contínuo e crescente interesse no conhecimento do dispositivo. Os supercapacitores, em sua

composição básica, se assemelham a um capacitor de placas paralelas pois são constituídos por dois eletrodos, separados por um material isolante, e um eletrólito iônico (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2013; GONZÁLEZ *et al.*, 2016).

O objetivo de muitos estudos tem sido alcançar o aumento da energia acumulada no supercapacitor através do desenvolvimento de materiais de eletrodo com elevada capacidade elétrica específica e baixa resistência elétrica (BARZEGAR *et al.*, 2016; SAHA; JAISWAL; GOSWAMI, 2016; WANG *et al.*, 2016; XIE; GÉLINAS; ROCHEFORT, 2016). Para isso, é desejável que os eletrodos desenvolvidos possuam elevada ciclabilidade, que sejam amigáveis ao meio ambiente, tenham alta disponibilidade de matéria-prima, sejam de fácil fabricação e de baixo custo (MAO; HATTON; RUTLEDGE, 2013). Entre os materiais mais estudados estão os materiais carbonosos, que apresentam boas características para a aplicação como eletrodos de supercapacitor como alta porosidade, boa área superficial, boa capacidade de adsorção, alta condutividade e baixa resistência elétrica (MAO; HATTON; RUTLEDGE, 2013; WANG *et al.*, 2016).

Os principais desafios no desenvolvimento de supercapacitores se concentram em aumentar a densidade de energia do dispositivo, visando atingir valores iguais ou superiores aos das baterias. Para alcançar esse objetivo muitos estudos trabalham no desenvolvimento de novos materiais, em que se pode aumentar a área de superfície do material, proporcionando maior capacidade devido ao efeito de dupla camada elétrica, que sejam amigáveis ao meio ambiente e permitam uma fabricação em escala industrial de baixo custo (HU *et al.*, 2014; MAO; HATTON; RUTLEDGE, 2013).

1.1 Objetivo

O presente estudo tem como finalidade principal entender a química e a física de superfície da fibra de carbono de PAN têxtil para produção de eletrodos de alta eficiência para supercapacitores. O trabalho baseia-se na conversão de feltros de fibra PAN têxtil oxidadas em feltros de fibra de carbono por diferentes rotas. Com alterações nas condições de processamento, desde o feltro oxidado até o carbonizado, busca-se as melhores condições de processo em vista da: química de superfície, área específica de superfície específica e capacitância específica dos eletrodos.

O trabalho possui ainda as seguintes metas intermediárias:

- a) estudo da química de superfície e área por influência do grau de oxidação do feltro de PAN têxtil;
- b) estudo da química de superfície e área por influência da temperatura de carbonização;
- c) análise da capacitância em função de cada rota de produção da fibra de carbono;
- d) identificar a melhor rota de produção da fibra de carbono a partir da PAN têxtil para desenvolver um dispositivo com desempenho capacitivo máximo.

1.2 Organização da Tese

Os capítulos desta tese estão organizados da seguinte maneira:

- Capítulo 2: **Revisão Bibliográfica** que apresenta uma revisão sucinta do estado da arte sobre supercapacitores, materiais de carbono, fibra de carbono como eletrodo e processos de armazenamento de energia.
- Capítulo 3: **Procedimentos Experimentais** em que são descritas as metodologias utilizadas em cada técnica.
- Capítulo 4: **Técnicas de Caracterização** em que são explicadas as técnicas de caracterização utilizadas.
- Capítulo 5: **Estudo da FC** com apresentação de resultados e discussões relacionadas aos ensaios e análises realizados durante este estudo.
- Capítulo 6: **Estudo da FCA** com apresentação de resultados e discussões relacionadas aos ensaios e análises realizados durante este estudo.
- Capítulo 7: **Conclusões** e considerações finais relacionadas à tese, bem como a proposição de trabalhos futuros.

- Capítulo 8: **Trabalhos futuros** com sugestões de possíveis continuidades de estudos a serem realizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mundo enfrenta hoje a era da tecnologia. Nas últimas décadas a internet vêm abrindo muitas possibilidades e com isso trouxe consigo uma grande evolução tecnológica. Portanto, os dispositivos eletrônicos como notebooks, tablets e celulares exercem hoje papel de destaque na vida da maioria da população mundial, tornando as baterias um elemento muito importante.

Com o conseqüente aumento no uso de dispositivos eletrônicos, há uma demanda cada vez maior por energia elétrica. No entanto, a preocupação com questões ambientais, fontes de energias finitas, como o petróleo, e a crescente preocupação pelo uso sustentável dos materiais e recursos naturais vêm de encontro com o desenvolvimento de materiais ecologicamente amigáveis, recursos reutilizáveis e processos que demandem menor consumo de energia elétrica.

2.1 Dispositivos de armazenamento de energia

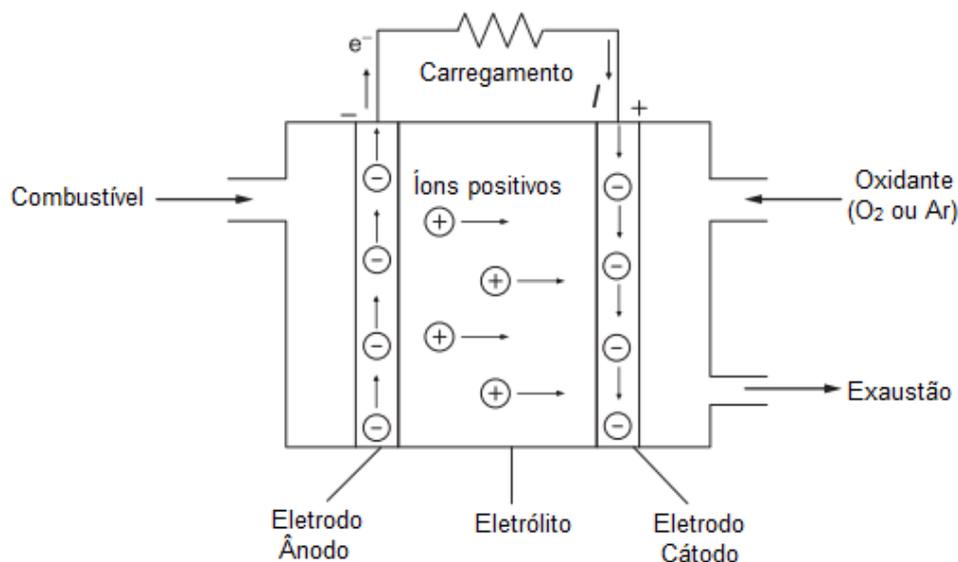
Visando tal preocupação com o meio ambiente e esgotamento de recursos naturais, os dispositivos de armazenamento de energia podem ser uma solução alternativa, quando construídos de forma a atender tais requisitos. Baterias, células a combustíveis, capacitores e supercapacitores são exemplos de dispositivos muito utilizados na atualidade. Muitos desses dispositivos (baterias e capacitores) foram inventados há alguns séculos e utilizam materiais tóxicos e metais pesados. Contudo, ainda há um interesse altíssimo nessas tecnologias e com o avanço das pesquisas na área de dispositivos de armazenamento de energia, existem diversas pesquisas que utilizam materiais e processos mais amigáveis ao meio ambiente e que possibilitam um melhor desempenho.

A principal diferença entre os dispositivos existentes está no mecanismo de conversão ou armazenamento da energia, sendo a montagem física de todos os dispositivos muito parecida, baseada no conceito clássico de duas placas paralelas separadas por um dielétrico (GONZÁLEZ *et al.*, 2016).

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico galvânico de conversão de energia que se baseia na transformação de energia de uma reação química em energia elétrica. A Figura 2.1 apresenta um esquema de funcionamento da célula a combustível. O

funcionamento da célula consiste no fornecimento contínuo de um combustível e um agente oxidante que são separados por dois eletrodos. Pois, uma vez que se encontram ocorre a reação química. Todo esse sistema é preenchido por um eletrólito, que permite a mobilidade das cargas. Quando o combustível entra em contato com o ânodo, elétrons são liberados do combustível sob influência do catalisador. Com a diferença de potencial entre os eletrodos, os elétrons fluem através do circuito externo para o cátodo, no qual são gerados produtos de reação ou exaustão (combinação de íons positivos e oxigênio). Para o processo ocorrer é necessário o fornecimento do combustível e do oxidante à célula a combustível, produzindo, portanto, elétrons que fluem para o circuito externo (KULARATNA, 2015).

Figura 2.1 – Esquema de operação de uma célula a combustível.

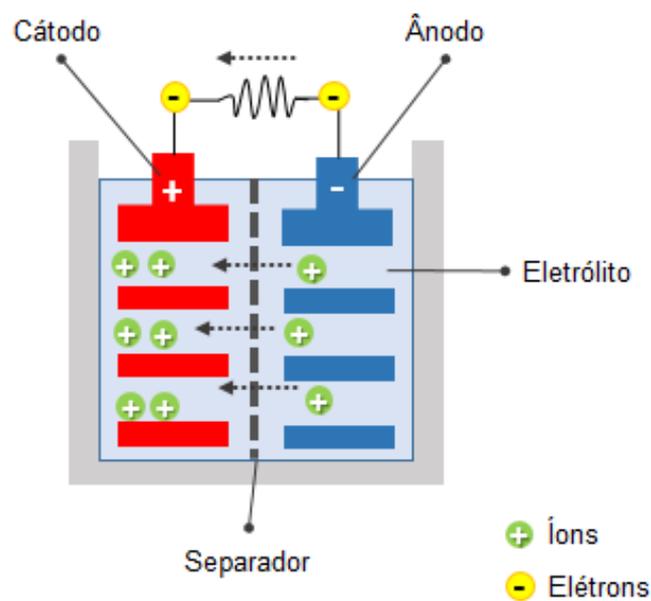


Fonte: Adaptado de Kularatna (2015).

As baterias por sua vez, possuem um princípio de funcionamento parecido e uma montagem similar às células a combustível. No entanto, as células a combustível são um sistema aberto, e enquanto houver combustível e agente oxidante ocorrerá o processo de conversão de energia. Já as baterias são um sistema fechado, ou seja, uma vez esgotada a fonte das reações químicas não há mais a geração de energia. A montagem das baterias consiste em um ânodo e um cátodo, separados por uma membrana separadora permeável

a íons e um eletrólito (normalmente uma solução ácida). A partir da diferença de potencial entre os dois diferentes eletrodos imersos no eletrólito, ocorrem reações químicas conhecidas como reações de oxirredução, que geram energia. Essas reações são reversíveis e a cada ciclo de carga e descarga se renovam. Quando os polos positivos e negativos da bateria são conectados à um circuito elétrico, são capazes de alimentar diversos tipos de dispositivos eletrônicos (CONWAY, 1999; KULARATNA, 2015).

Figura 2.2 – Esquema de operação de uma bateria.



Fonte: Adaptado de H2SYS (2020).

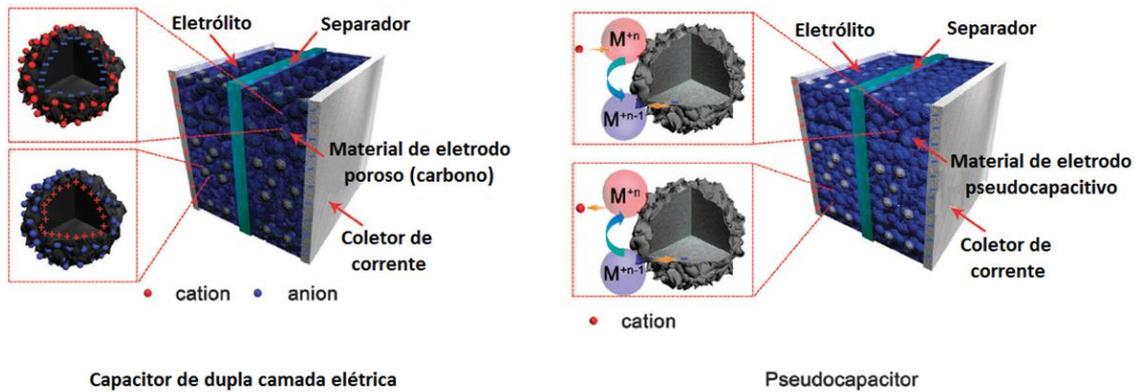
2.1.1 Supercapacitores

Supercapacitores são conhecidos também como capacitores eletroquímicos, ultra capacitores ou supercapacitores de dupla camada. São dispositivos de alto desempenho, pois permitem o fornecimento de energia de forma rápida e eficiente, sendo recarregados também rapidamente.

O conceito atual do supercapacitor se baseia em utilizar dois eletrodos porosos (normalmente de carbono), separados por um separador permeável a íons, imerso em um eletrólito condutor de cargas e em cada extremidade um coletor de corrente, normalmente metálico. Ao se aplicar uma diferença de potencial através dos coletores de corrente

ocorre uma polarização de cargas em cada eletrodo, tornando um eletrodo positivo e o outro eletrodo negativo, que por sua vez atrairão cargas contrárias. A Figura 2.3, mostra como ocorre esse fenômeno. A quantidade de cargas posicionadas eletrostaticamente na superfície dos eletrodos corresponde à quantidade de energia armazenada (CONWAY, 1999).

Figura 2.3 – Esquema de um supercapacitor de dupla camada elétrica e pseudocapacitor.

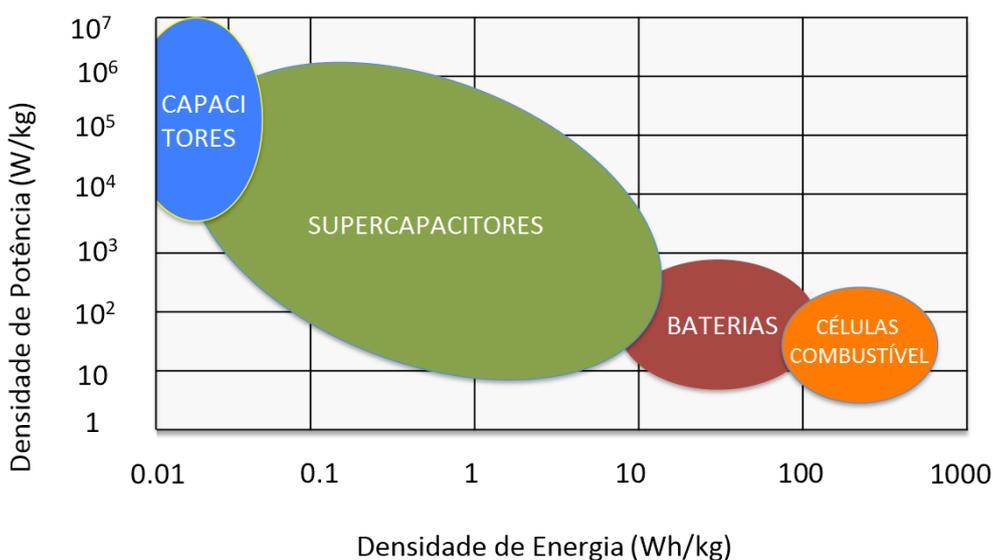


Fonte: Adaptado de Zhong *et al.* (2015).

Existem dois tipos de mecanismos pelos quais se dá o armazenamento de energia e que classifica os supercapacitores, são eles: capacitor de dupla camada elétrica e pseudocapacitor ou de efeito redox (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006). O mecanismo de dupla camada elétrica (DCE) ocorre devido ao acúmulo de cargas presentes no eletrólito na interface do material do eletrodo, formando uma dupla camada de cargas solvatadas, classificada como armazenamento de energia não faradaico. Por depender do acúmulo de cargas na forma eletrostática, a DCE depende diretamente do tamanho do eletrodo, ou seja, quanto maior a área do eletrodo maior será a quantidade de cargas acumuladas e conseqüentemente, maior a capacitância (ZHANG *et al.*, 2018). Já o mecanismo de pseudocapacitância, está relacionado à um efeito faradaico presente na transferência reversível de cargas entre o eletrólito e os componentes eletroativos do material do eletrodo. Por se tratar de reações de oxirredução, depende diretamente da difusão das espécies eletroativas do meio (MILLER; HUA; TEZEL, 2018).

Dentre os dispositivos atuais, os supercapacitores vem ganhando destaque por apresentarem uma alta densidade de energia ($> 10 \text{ Wh kg}^{-1}$), mantendo uma alta densidade de potência ($> 10 \text{ kW kg}^{-1}$). Quando comparados com capacitores convencionais, apresentam valores de densidade de energia muito superiores. Já quando comparados com dispositivos que possuem elevada densidade de energia, ganham em valores de densidade de potência, como pode-se ver no diagrama de Ragone, apresentado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Diagrama de Ragone de dispositivos de armazenamento de energia.



Fonte: Adaptado de Aslani (2012).

Desta forma, os supercapacitores são capazes de serem empregados em sistemas que exigem alta densidade de potência, até então uma demanda não atendida por outros dispositivos (GOODENOUGH; ABRUNA; BUCHANAN, 2007).

Tais características dos supercapacitores estão diretamente ligadas aos materiais utilizados na montagem do dispositivo, principalmente ao material dos eletrodos. Por se tratar de um dispositivo com interações eletroquímicas rápidas e reversíveis, é necessário eletrodos com alta área superficial ativa e caminhos acessíveis aos íons (material altamente poroso) (WU *et al.*, 2018). Com isso, a escolha do material para confeccionar os eletrodos é essencial, sendo necessário pensar em várias características para atingir o objetivo dos dispositivos de armazenamento de energia que é a alta capacidade de

armazenamento de cargas. As principais características dos materiais de eletrodo, além da alta fração de poros e elevada área superficial, são compatibilidade química com os outros materiais e meios utilizados (como eletrólitos), condutividade elétrica, baixa resistência elétrica, boa capacidade de adsorção, além de ser amigável ao meio ambiente, ter alta disponibilidade e de fácil fabricação. Por combinarem todas as características citadas, ou maioria delas, os materiais de carbono (carvões ativados, fibras de carbono ativadas, grafeno e nanotubos de carbono) são muito estudados atualmente e empregados em larga escala na indústria de supercapacitores (BATES *et al.*, 2021; MA *et al.*, 2021; MORENO-FERNÁNDEZ *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2016).

2.2 Fibra de carbono

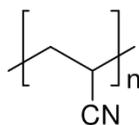
A fibra de carbono (FC) é um material amplamente conhecido e utilizado em diversas aplicações na indústria, principalmente na indústria aeronáutica como reforço de materiais compósitos. No entanto, por conta de sua grande disponibilidade de matéria prima, formas e ampla gama de aplicações, os materiais de carbono estão ganhando cada vez mais espaço, tanto na indústria quanto no desenvolvimento e pesquisas de novos produtos ou aplicações. Entre as diversas aplicações podemos destacar seu uso como peneiras moleculares (GINEYS *et al.*, 2016), eletrodos diversos (DIEZ *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2019), materiais absorvedores de radiação eletromagnética (AMARAL JUNIOR, 2018), aplicações farmacêuticas (FALLOU *et al.*, 2016), limpeza e purificação de águas (MARCUIZZO, 2012; MARQUES *et al.*, 2017), suporte para catalisar (CUÑA *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2015) e suporte para síntese de polímeros e óxidos metálicos (BATISTA; RODRIGUES; BALDAN, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2018). O fator importante que motiva essa grande variedade de aplicações são suas propriedades. No geral, as FC, quando ativadas, possuem alta área superficial (> 1000 m²/g), boa condutividade elétrica, alta estabilidade química e resistência à corrosão, boas propriedades de adsorção, porosidade controlável, entre outras (ALMEIDA, 2013; XU *et al.*, 2010). Tais propriedades podem variar de acordo com o tipo e qualidade do polímero utilizado em sua fabricação (MELLI, 2011). Além disso, os tratamentos térmicos e de superfície exercem uma grande contribuição nas propriedades finais da fibra de carbono (MARCUIZZO *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2019). Desta forma, a natureza química

de polímero precursor escolhido e os processos de produção, como a oxidação e a carbonização, vão determinar se a FC poderá ser utilizada em aplicações estruturais ou não, após isso os tratamentos de superfície e outros tratamentos térmicos, como por exemplo a ativação, podem agregar outras características ao material. Tais características serão abordadas mais adiante no texto de forma detalhada.

2.3 Fibras de carbono a partir da poliacrilonitrila

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero de cadeia linear, polar, atátil (com estrutura amorfa), e com uma estrutura baseada em grupos $C\equiv N$, proveniente da reação de polimerização da acrilonitrila, cuja fórmula é apresentada na Figura 2.5. As fibras provenientes desse polímero, são denominadas fibras acrílicas e são muito utilizadas no setor têxtil para produção de roupas (SANTOS, 2015).

Figura 2.5 – Estrutura de uma unidade repetitiva de poliacrilonitrila.



Fonte: Adaptado de Santos (2015).

A utilização da PAN como precursor de FC teve início nos anos 60, quando foi descoberto que o polímero podia ser estabilizado por meio de um processo de oxidação térmica (THOMAS, 1993). A partir daí, tornou-se um dos precursores mais utilizados na indústria de produção de FC (INTELLIGENCE, 2020).

A maioria das fibras acrílicas possuem 85 % de acrilonitrila e aproximadamente 50 % de carbono fixo em suas composições, o que concede algumas propriedades comuns a todas elas, como resistência à tração e módulo de elasticidade. No entanto, essas propriedades são maiores nas fibras produzidas com fiações por via úmida do que nas fibras produzidas com fiação por via seca (DEL'ARCO JUNIOR, 1997). No processo de fabricação das FC, a primeira etapa consiste na dissolução do polímero em um determinado solvente (Dope, DMF, acetonitrila) para então ser feita a fiação. A etapa da fiação pode ser feita

por diferentes métodos. Os mais conhecidos são a fiação por via úmida, muito usada em plantas comerciais, via seca, jato seco molhado e fusão (MORGAN, 2005). A concentração de polímero/solvente, temperatura, composição e concertação dos banhos, razão e velocidade de estiramento são parâmetros que devem ser controlados e que determinam propriedades físicas e mecânicas finais da fibra PAN (DEL'ARCO JUNIOR, 1997).

Além das aplicações estruturais, que necessitam de um precursor de qualidade e um processo de fabricação cuidadoso (o que acaba aumentando o custo final do material), as FC menos nobres podem servir à outras aplicações. A baixa qualidade do polímero precursor e os processos de fabricação subsequentes dão à FC defeitos estruturais, o que aliado a outros tratamentos propiciam a formação de porosidade (~0,5 a 3,5 nm). Característica que pode ser controlada, o que aumenta ainda mais a gama de aplicações (CARROTT; RIBEIRO CARROTT; CORREIA, 2018).

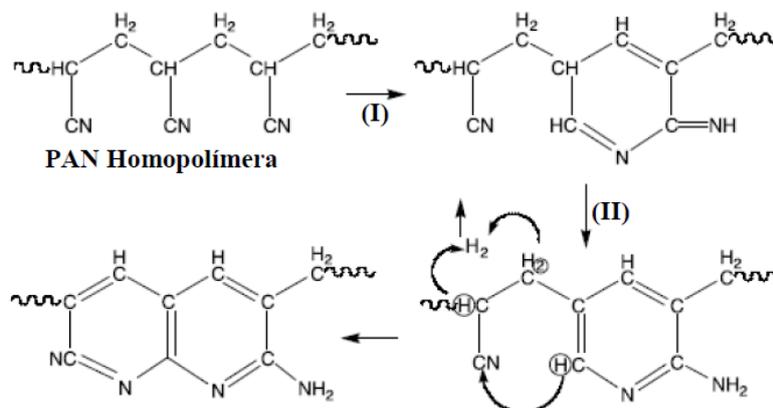
2.3.1 Processo de oxidação

Por se tratar de um termoplástico, a PAN é fusível. Portanto, para se obter uma FC é necessário realizar uma etapa de estabilização com estiramento (90 a 190 °C) e uma oxidação térmica, cuja temperatura pode variar de 200 a 300 °C. No momento da oxidação térmica ocorre a conversão do polímero termoplástico em um material de cadeia termorrígida cíclica, em consequência da incorporação de oxigênio na estrutura. Essa etapa é crucial no processamento do material, pois preparam a fibra para suportar as etapas seguintes (MORGAN, 2005).

As transformações de desidrogenação e ciclização ocorrem simultaneamente na etapa de estabilização da PAN. A desidrogenação é basicamente a saída de hidrogênio das ligações saturadas C-C, tornando essas em ligações C=C (I) e a ciclização é o rompimento das cadeias C≡N, tornando-as em C=N (II). As transformações são responsáveis pelo início das aromatizações intramoleculares e formação das cadeias de piridina, o que torna a fibra lamelar. Na Figura 2.6 é apresentado os mecanismos de desidrogenação e ciclização (GRIBANOV; SAZANOV, 2008; MELLI, 2011; NABAIS; CARROTT; RIBEIRO CARROTT, 2005; PEREPALKIN, 2003). Durante esses processos são gerados diversos produtos. Na desidrogenação são gerados basicamente vapor d'água e cianeto de

hidrogênio. Já na ciclização são liberados amônia, monóxidos e dióxidos de carbono (PEREPELKIN, 2003).

Figura 2.6 – Mecanismo de transformação na etapa de estabilização da PAN.



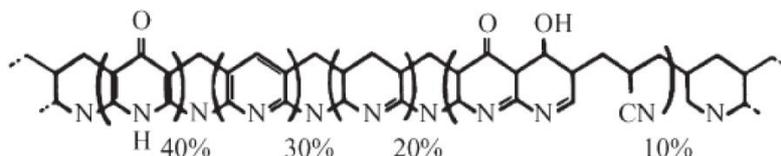
Fonte: Adaptado de Melli (2011).

Segundo Perepelkin, a cinética envolvida nessas transformações é determinada pela dependência da difusão na raiz quadrada do tempo (PEREPELKIN, 2003). O tempo dessas reações dependem do tipo de composição e do diâmetro da fibra, que pode ser controlado/modificado, bem como a temperatura e energia liberadas na termoconversão, pela adição de comonômeros (MELLI, 2011). Outros fatores podem influenciar a estabilização das fibras PAN como impurezas, particulados, resquícios de solução polimérica ou de banhos de coagulação, que podem limitar as características físicas e mecânicas das FC (MORGAN, 2005).

Já na oxidação, ocorre a adsorção de moléculas de oxigênio (aproximadamente 2,5 %) que faz a ligação entre as cadeias paralelas, finalizando o processo de estabilização e tornando o material lamelar. Isso ocorre, pois em atmosfera oxidante, o oxigênio se difunde pela estrutura do material e se arranja entre as cadeias, formando então ligações cruzadas. Esta etapa é de extrema importância para a formação de uma rede molecular tridimensional, em que o tempo e a temperatura são fatores determinantes (CHUNG, 1994; DEL'ARCO JUNIOR, 1997; INAGAKI, 2000; WARNER; PEEBLES; UHLMANN, 1979). Segundo Melli, a concentração de oxigênio na fibra PAN pode ser usada como indicativo do grau de oxidação do material, já que os precursores apresentam

baixo teor de oxigênio (CHUNG, 1994; MELLI, 2011). Na Figura 2.7 é apresentada a estrutura molecular final de uma fibra PAN oxidada.

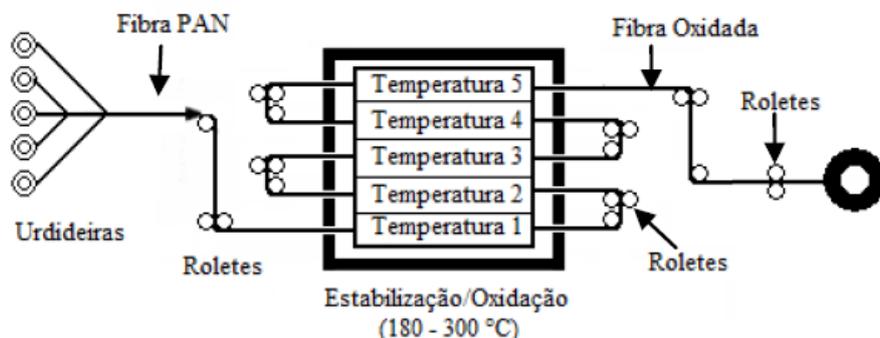
Figura 2.7 – Estrutura molecular tridimensional de uma fibra PAN oxidada.



Fonte: Adaptado de Melli (2011) e Warner, Peebles e Uhlmann (1979).

Após a etapa de oxidação, a PAN passa a ser chamada de PAN oxidada ou PANOX®. Essa etapa é importante pois evita a ocorrência de processos exotérmicos, o que possibilita posteriormente tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas sem que o polímero derreta ou se funda (MORGAN, 2005). Normalmente o processo de estabilização e oxidação são realizados ainda na linha de produção da fibra PAN. Após o processo de fiação, em uma linha contínua de processamento, as fibras passam por fornos com temperaturas diferentes, assim o aumento de temperatura é gradual. Cada temperatura irá exercer uma função diferente sobre os filamentos das fibras (MELLI, 2011). O processamento em linha de produção permite a aplicação de tensão durante todo o processo de fabricação da fibra. O tracionamento durante o processo da oxidação é importante pois impede a relaxação das cadeias e perda de orientação durante a formação das ligações cruzadas (JAIN *et al.*, 1987). A Figura 2.8 apresenta uma linha de processamento contínua de fibra PAN. Algumas plantas comerciais incluem ainda a carbonização e a ativação nas etapas de processamento.

Figura 2.8 – Linha de processamento contínua de FC a partir de PAN.



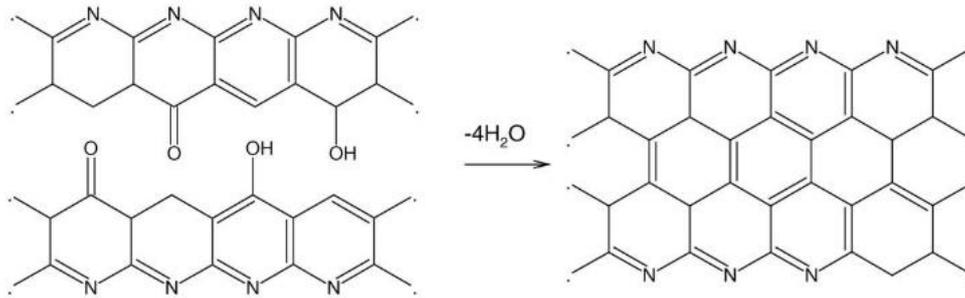
Fonte: Adaptado de Melli (2011).

2.3.2 Processo de carbonização

A etapa de carbonização consiste no aquecimento da fibra até uma temperatura, aproximadamente 1000 °C, em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio). Conforme a temperatura aumenta, ocorrem reações químicas que continuam a modificar a estrutura do material, iniciada nas etapas anteriores, chamadas de gaseificação ou degradação térmica (MORGAN, 2005; PEREPELKIN, 2003).

Até 600 °C, pode haver o rearranjo das ligações cruzadas tridimensionais, iniciadas na etapa de oxidação. Com isso, há a liberação de voláteis, vapor d'água e subprodutos de hidrogênio, conforme é apresentado na Figura 2.9. Nessa etapa ocorre a maior perda de massa do material, que pode ser de até 50 % em peso (KALASHNIK, 2002; MORGAN, 2005). A taxa de aquecimento no processo de carbonização exerce uma importante função para a formação final do material. Quanto menor a taxa de aquecimento, mais tempo há para que ocorram todos os processos de volatilização, tornando o material mais homogêneo e com menos defeitos estruturais (CHUNG, 1994).

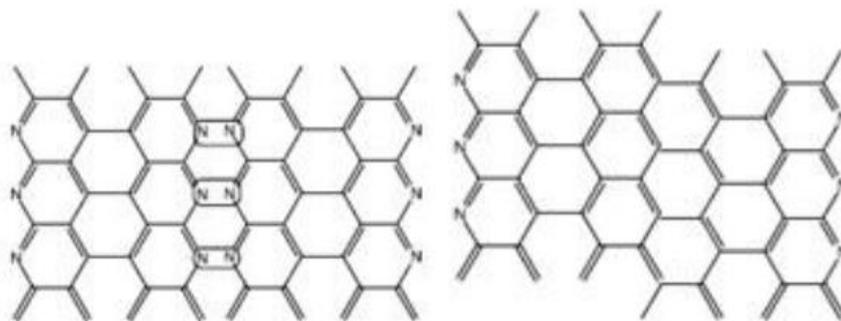
Figura 2.9 – Estrutura após completado o processo de ciclização.



Fonte: Adaptado de Nabais, Carrott e Ribeiro Carrott (2005).

De 600 a 1000 °C, se inicia a liberação de elementos na forma gasosa, principalmente produtos nitrogenados. A partir dessa temperatura, as regiões ciclizadas se unem por ligações cruzadas intermoleculares, devido ao processo de degradação dos anéis de piridina, apresentada na Figura 2.10. Segundo Chung, esse é um processo que tende a ser mais lento deixando o material com uma concentração em peso maior que > 92 % de carbono e aproximadamente 6 % de nitrogênio (CHUNG, 1994). Nessa etapa, são liberados principalmente hidróxido de amônia e cianeto de hidrogênio (MORGAN, 2005). A temperatura final da carbonização, juntamente com a taxa de temperatura, vai determinar a quantidade e tipo de heteroátomos tanto na estrutura quanto na superfície do material. Temperaturas de 1000 a 1500 °C, são aplicadas para remover o nitrogênio residual da FC e acima disso se inicia o processo de grafitização que tem por objetivo apenas o alinhamento de sua estrutura grafítica (cristalina) (CHUNG, 1994).

Figura 2.10 – Estrutura organizada após a degradação dos anéis de piridina.



Fonte: Adaptado de Melli (2011).

2.3.3 Processo de ativação

Segundo Morgan, ativação define-se como um processo de oxidação térmica que aumenta a área superficial do carbono, visando a melhora do processo de adsorção (MORGAN, 2005). Ou seja, é um tratamento de superfície que aumenta a porosidade e, conseqüentemente, aumenta a área superficial do carbono. Existem vários tipos de ativação, mas o que todos tem em comum é a combinação de uma temperatura acima de 900 °C e uma atmosfera oxidante (LINARES-SOLANO; CAZORLA-AMORÓS, 2008). Os tipos mais comuns de ativação são:

- a) **Ativação térmica seca** – Este processo se baseia na utilização apenas de gás oxidante, como CO₂, O₂ e ar atmosférico (LINARES-SOLANO; CAZORLA-AMORÓS, 2008; RUOWEN; HANMIN; YUN, 1993).
- b) **Ativação térmica úmida** – Semelhante ao processo anterior, pode utilizar gás oxidante (ou não) e vapor de água. Quando o vapor de água entra no forno, se dissocia o que aumenta a velocidade da reação em até 8 vezes (SOARES, 2001).
- c) **Ativação química** – Na ativação é adicionado um aditivo químico durante o processo de carbonização da fibra. Os aditivos podem ser HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, KOH e NaOH (MUNHOZ, 2020).

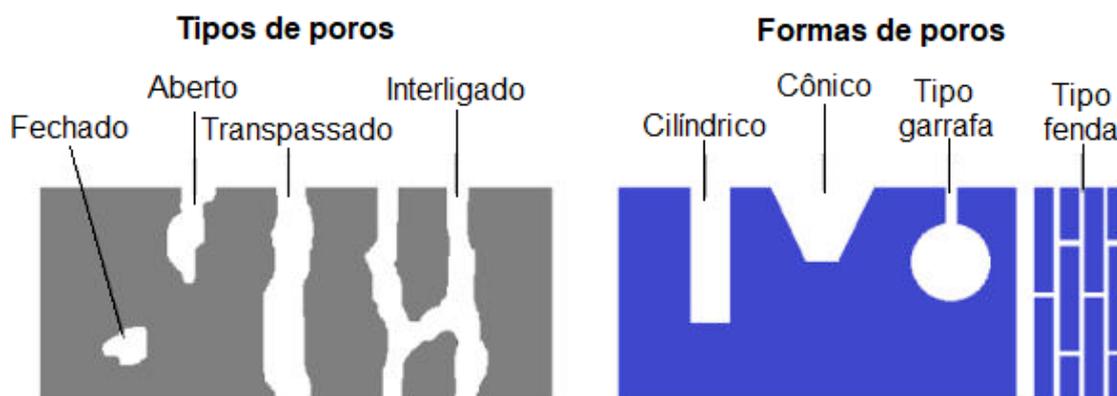
Além de promover o aumento da porosidade e da área superficial, a ativação pode conferir aumento ou criação de grupos funcionais na superfície do material. Esses processos de ativação ainda podem ser realizados de forma combinada, ou seja, mais de um processo ao mesmo tempo, a fim de potencializar os resultados. A reatividade dos elementos utilizados nos processos de ativação, vai conferir tipo e quantidade de poros diferentes à fibra (MARCUIZZO, 2012). Por este motivo, é extremamente importante conhecer a finalidade de aplicação do material, para que os processos de fabricação e modificação do material sejam mais assertivos.

2.3.4 Características de superfície

De acordo com Chung, os processos térmicos aplicados na fabricação das FC influenciam a porosidade do material até a temperatura de 600 °C (CHUNG, 1994), ou seja, a porosidade é formada pelo processo de ciclização e rearranjo intermolecular da fibra. É

importante destacar que a porosidade interna do material, bem como a externa, se origine dos defeitos de empilhamento durante o processo de ciclização (FERREIRA, 2000). Portanto, é possível obter uma FC porosa apenas com o processo de carbonização, em temperaturas mais baixas 700-900 °C. No entanto, a quantidade de poros e a área superficial pode ser menor nessas temperaturas, e por isso é comum a utilização de tratamentos de ativação, podendo-se alcançar valores $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (MARCUSO, 2012). A IUPAC classifica os poros por tamanho, sendo macroporos $> 50 \text{ nm}$, mesoporos $< 50 \text{ nm}$ e $> 2 \text{ nm}$ e microporos $< 2 \text{ nm}$. Além da classificação de tamanho, pode-se classificar os poros por tipo, fechado, aberto, transpassado, interligado ou rugosidade superficial, e por forma, cilíndrico, cônico, poro do tipo garrafa ou poro do tipo fenda, como mostra a Figura 2.11 (FERREIRA *et al.*, 2007; LINGLING *et al.*, 2017; MCA, 2021).

Figura 2.11 – Imagem ilustrativa de diferentes tipos e formas de poros em materiais sólidos.



Fonte: Adaptado de MCA (2021).

Os polímeros precursores, o processo de confecção, bem como a forma da extrusão do filamento da fibra, e os tratamentos térmicos/químicos empregados na fabricação das FC influenciam diretamente no tipo, forma e quantidade de poros do material. Para cada tipo de aplicação existe uma FC mais adequada. Para aplicações como reforço de matriz estrutural, por exemplo, o ideal é uma FC mecanicamente resistente, portanto é necessário que o material tenha baixo volume e tamanho de poros (FERREIRA, 2000). Já para aplicações que necessitam de um material adsorativo, é necessário que a FC seja extremamente porosa, porém o tamanho ou forma do poro dependerá do tipo de

adsorbato. Outra aplicação em que a porosidade do material é muito importante é como eletrodo de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica. Estudos mostram que um alto volume de microporosidade pode aumentar a eficiência desses dispositivos (CAO *et al.*, 2016; RAYMUNDO-PIÑERO *et al.*, 2006; SHI, 1996).

Além da porosidade, outro fator importante para a utilização de FC são os grupos funcionais. Pouco se fala na literatura sobre grupos funcionais superficiais em fibras de carbono, principalmente sobre grupos nitrogenados. Isso se dá pelo fato de que a maioria das fibras de carbono são carbonizadas em altas temperaturas com o objetivo de retirar os heteroátomos do material, eliminando grande parte dos grupos funcionais superficiais (PAMULA; ROUXHET, 2003; PELS *et al.*, 1995; STAŃCZYK *et al.*, 1995). No entanto, estudos mostram que os grupos funcionais nitrogenados e oxigenados exercem um papel muito importante, quando se refere a utilização de materiais carbonosos como eletrodos de supercapacitor (FRACKOWIAK; ABBAS; BÉGUIN, 2013).

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são abordadas as técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as propriedades das amostras produzidas. Portanto, serão apresentadas as técnicas de picnometria de Hélio, analisador de área superficial, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Raman e caracterizações eletroquímicas.

3.1 Determinação de massa específica

A técnica de determinação de massa específica ou densidade real por picnometria gasosa é uma técnica muito utilizada em materiais porosos. O gás utilizado, Hélio, é capaz de penetrar facilmente nos poros abertos do material, de diâmetro maior que sua molécula, permitindo uma determinação precisa (KARATHANOS; KANELLOPOULOS; BELESSIOTIS, 1996).

O princípio da técnica consiste na determinação do volume da amostra, por meio da mudança de pressão do gás. O equipamento contém duas câmaras de volume conhecido. Em uma delas é colocado o material de interesse com massa conhecida. A câmara de referência (sem a amostra) é inundada pelo gás. Com volume e pressão conhecida, o gás se expande também para a câmara com a amostra. A variação da pressão permite o cálculo do volume da amostra. A determinação da densidade real consiste, portanto, na razão entre a massa e o volume da amostra (SANTANA JÚNIOR, 2013).

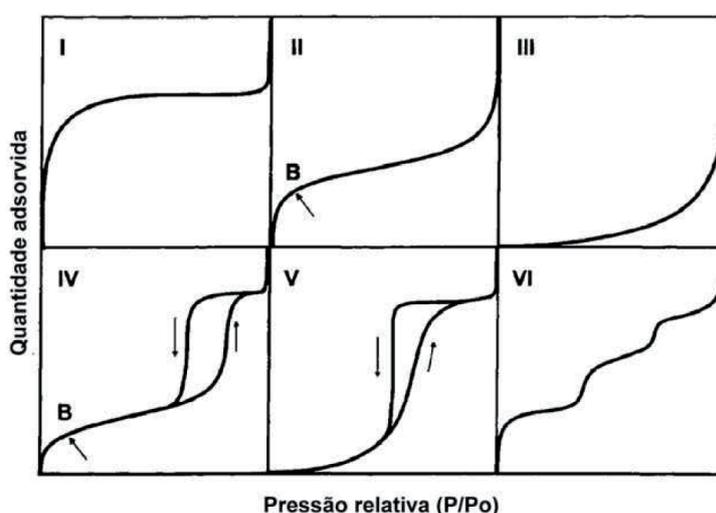
3.2 Análise e determinação de área específica superficial e poros

A caracterização textural de análise e determinação de área superficial e poros é uma das técnicas mais utilizadas em materiais carbonosos e é realizada por meio de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K e/ou CO₂ a 273 K. Com ela é possível determinar o volume total dos poros, área superficial e o diâmetro médio dos poros. O princípio da análise se dá ao colocar em contato com a amostra a ser caracterizada um determinado gás (N₂ ou CO₂) em temperatura constante. O gás é adsorvido na superfície sólida até que atinja um volume de equilíbrio e tal volume é mensurado para diversos valores de pressão relativa de gás (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Ou seja, a variação de pressão,

causada pela estrutura do material, pressão ou temperatura, é o que origina a curva chamada isoterma de adsorção/dessorção (MENEZES, 2017).

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é uma organização não governamental internacional que se dedica à regulamentação e normatização de parâmetros da química e ela classifica seis tipos diferentes de classes de isotermas, conforme mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Classificação das classes de isotermas pela IUPAC.



Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982).

Na Figura 3.1 é possível identificar e entender de forma geral o material de acordo com cada isoterma. Cada tipo de curva corresponde a uma tendência de porosidade conforme o seguinte: a curva do Tipo I é característica de adsorventes microporosos; Tipo II se refere a sólidos não porosos ou também pode ser aplicada para materiais mesoporosos; a Tipo III, assim como a classificação anterior, também pode ser aplicada para sólidos não porosos ou materiais mesoporos, mas correspondem à materiais com ligações entre adsorvente e adsorbato fracas; Tipo IV são relacionadas a materiais com características de adsorventes mesoporosos, como ocorre nas isotermas do Tipo II; as do Tipo V referem-se a adsorventes com interações fracas entre adsorventes e adsorbatos; e por fim, as do Tipo VI correspondem a adsorções do tipo criptônio ou argônio em negro de fumo grafitizado (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). A IUPAC classifica os tamanhos

de porosidades conforme o que segue: macroporos: diâmetro superior a 500 Å; mesoporos: diâmetro entre 20 e 500 Å; microporos: diâmetro inferior a 20 Å (GREGG; SING, 1982).

Existem vários formalismos de ajuste de dados para o tratamento dos dados experimentais para o cálculo de área superficial e tamanho de microporos a partir das isotermas. Os mais utilizados para carbonos porosos são o Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o Dubinin-Radushkevich. As equações BET e Dubinin-Radushkevich permitem uma visão geral das características de textura da amostra, sendo a equação de BET aplicada a materiais mesoporosos e a de Dubinin mais aplicada em materiais microporosos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Outro formalismo muito utilizado é a *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT). Essa ferramenta matemática permite prever o preenchimento de microporosidade, o que possibilita determinar o perfil de distribuição de microporos (DUBININ, 1989).

3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

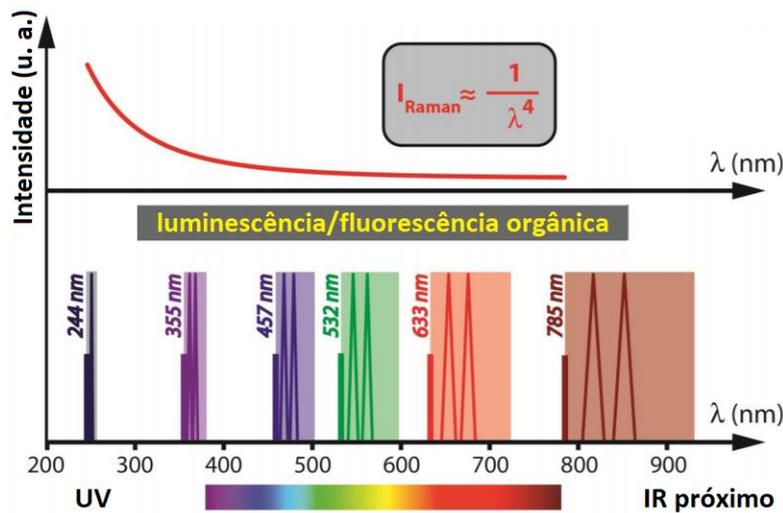
A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X é uma técnica que vem sendo cada vez mais utilizada para obter informações sobre a composição elementar das estruturas das camadas superficiais dos materiais. É muito utilizada na caracterização de superfícies de vários tipos de amostras como metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes (NASCENTE, 2010).

A técnica se baseia em fótons, provenientes de fontes de raios-X Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,5 eV), cuja profundidade de penetração é da ordem de 1 a 10 nm. Os fótons interagem com os átomos da superfície, pelo efeito fotoelétrico, que causam a emissão de fotoelétrons. A distribuição de energia cinética dos fotoelétrons gera picos discretos que são associados aos níveis de energia dos elétrons do átomo fotoionizado. A energia de ligação de um elétron é obtida pela medida de sua energia cinética, permitindo a identificação dos elementos presentes na superfície da amostra. A intensidade do pico fotoelétrico é diretamente proporcional a quantidade dos átomos detectados, o que permite uma análise semiquantitativa dos elementos (NASCENTE, 2010).

3.4 Raman

A técnica de espectroscopia por deslocamento Raman é muito utilizada na caracterização estrutural e para o entendimento das propriedades de materiais, especialmente materiais carbonosos. A espectroscopia Raman é caracterizada por diversas bandas de intensidade de energia, que estão associadas à estrutura eletrônica e vibracional dos materiais. Dentro da faixa de frequência é necessário a utilização de lasers que atende a uma pequena faixa de frequência do espectro, conforme é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Diferentes Lasers utilizados dentro da janela espectral Raman.



Fonte: Adaptado de Beysac (2020).

Apesar de ser uma técnica de análise de superfície, o laser pode penetrar até 5 μm de profundidade, o que permite uma análise de superfícies, filmes e interfaces filme/substrato. Quando a radiação incidente interage com a matéria em nível molecular, ocorrem processos de absorção ou de espalhamento, que pode ser elástico e inelástico, respectivamente. O espalhamento elástico é denominado de espalhamento Rayleigh e não fornece informações vibracionais da molécula; no espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman, a diferença de energia entre a radiação incidida e a espalhada é chamada de deslocamento Raman e é tipicamente descrita como número de onda (*wave number*) (AMARAL JUNIOR; BALDAN, 2017; SADEZKY *et al.*, 2005).

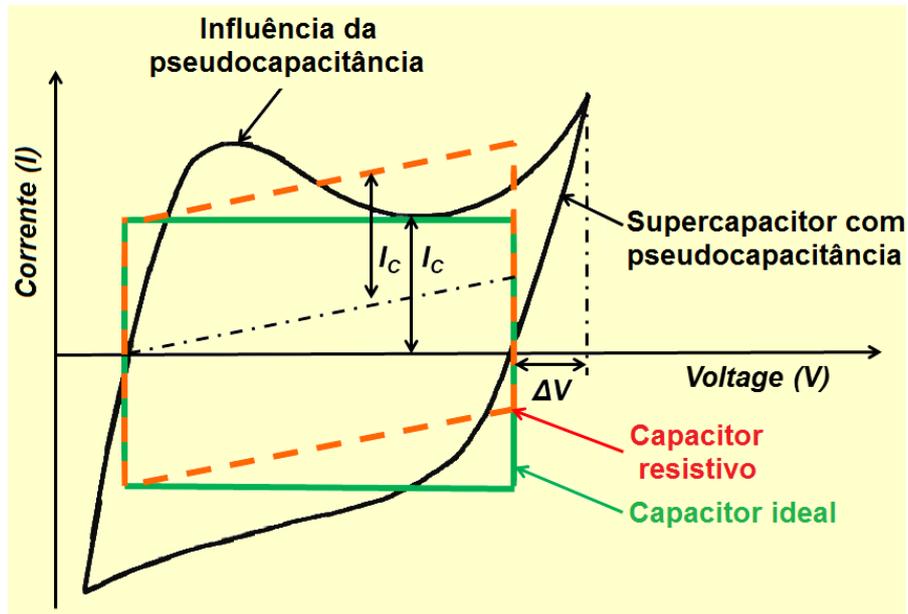
3.5 Eletroquímica

Nos dispositivos de armazenamento de energia ocorrem diversos processos eletroquímicos e para avaliar esses processos é necessário a utilização de ferramentas de diagnóstico. O potenciostato/galvanostato permite, por meio de diversos tipos de análises, caracterizar os materiais e fornece dados que permitem a avaliação desses processos eletroquímicos (ALMEIDA, 2013). A seguir serão descritas as ferramentas de análises que forma utilizadas.

3.5.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica de varredura de potencial elétrico, em que se aplica uma tensão variável como onda triangular entre o eletrodo de trabalho e o de referência, dentro de uma janela de potencial, e a resposta é a corrente que transita do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. A Figura 3.3 apresenta três modelos de voltamogramas possíveis para supercapacitores. Essa resposta é o conjunto de uma série de fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo de trabalho e a camada de moléculas que estão adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho. Portanto, trata-se de uma análise da densidade de corrente quando aplicada uma diferença de potencial. A diferença de potencial aplicada causa uma perturbação no sistema gerando reações de oxidação e redução de espécies eletroativas da solução iônica e/ou acúmulo de cargas na superfície da interface eletrodo/eletrólito, chamada de dupla camada elétrica. A resposta da corrente que transita entre os eletrodos pelo potencial aplicado é denominada voltamograma (SUÁREZ, 2014a).

Figura 3.3 – Comparação entre voltamogramas de um supercapacitor com dupla camada elétrica, supercapacitor com pseudocapacitância e um capacitor ideal.

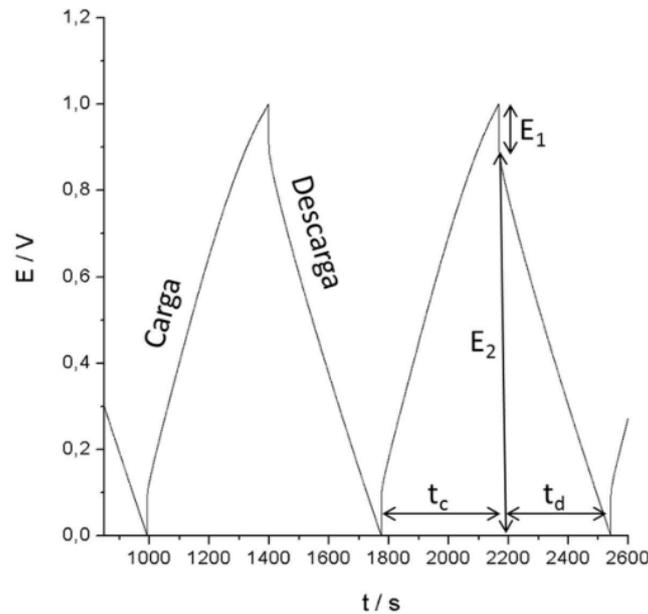


Fonte: Adaptado de ELCAP (2013).

3.5.2 Cronopotenciometria/curvas galvanostáticas de carga/descarga

Cronoamperometria ou Curvas galvanostáticas de carga e descarga é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar baterias e supercapacitores, pois se aproxima muito das condições de uso desses dispositivos. A técnica consiste em se aplicar uma corrente contínua, obtendo assim uma variação de tensão no tempo, dentro de uma janela de potencial. Com isso é possível fazer análises de ciclos de carga e descarga do conjunto eletrodo (BARD, 1980), extraindo uma curva conforme apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Gráfico esquemático de curvas galvanostáticas de carga e descarga de uma célula eletroquímica.



Fonte: Adaptado de Suárez (2014b).

Com os dados obtidos da curva de carga e descarga é possível calcular a capacidade específica da célula, pela Equação 3.1,

$$C_S = \frac{It_d}{E_2 m} \quad (3.1)$$

onde C_S é a capacitância específica da célula, I é a corrente aplicada, t_d é o tempo de descarga, E_2 é o potencial do início da descarga e m é a massa do eletrodo.

É possível ainda realizar outros cálculos como densidade de potência e densidade de energia.

3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Outra técnica muito utilizada para caracterização de supercapacitores é a espectroscopia de impedância eletroquímica, que consiste na análise da resposta do material mediante

aplicação de uma corrente alternada em diferentes frequências. Ou seja, aplica-se um sinal senoidal de amplitude conhecida, geralmente entre 5 e 10 mV, variando a frequência de 10 mHz à 100 kHz (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Com a voltagem fixa, a corrente é analisada em função do tempo com uma defasagem de φ . A partir disso, a razão entre o sinal da voltagem e da corrente aplicados resultam em uma impedância complexa. A forma mais conhecida de se apresentar essa impedância complexa é pelo gráfico de Nyquist (CONWAY, 1999). Nele são representados os valores da parte imaginária da impedância (Z') em função da parte real da impedância (Z''). A partir da análise EIE é possível portanto, obter os valores do módulo do fasor de impedância $|Z|$ e θ e com isso calcular a parte real e imaginária do vetor de impedância (TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003).

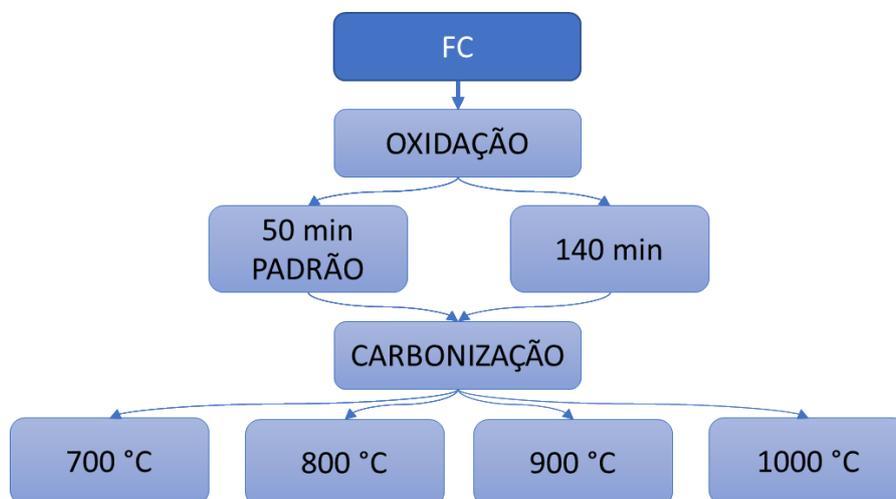
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Feltro de fibra PAN oxidada

As amostras base foram preparadas pela JMHP Consultoria em Materiais Ltda. Inicialmente um cabo têxtil contendo 200 mil filamentos de fibra PAN 5.0 dtex (sessão transversal do tipo feijão) foram oxidadas. Utilizou-se um forno laboratorial onde processo de oxidação foi realizado em duas etapas que incluem a pré-oxidação a 245 °C, seguida da oxidação a 250 °C, todo o processo de oxidação foi realizado em 50 min. Após a oxidação o cabo têxtil foi climpado, cortado e levado a produção de feltro por processo têxtil de agulhamento. Ao final obteve-se um feltro de pura PAN oxidada com 100 g/m². Este material foi denominado, como recebido, de material de oxidação padrão. Para a segunda etapa o feltro foi oxidado em estufa laboratorial padrão de secagem. A temperatura de oxidação foi fixada em 250°C e variou-se o tempo. Tendo o material inicial, como recebido, nomeado como tempo zero, as amostras foram oxidadas de 15 em 15 minutos até o limite de 150 min, gerando 13 amostras. As amostras produzidas foram caracterizadas por picnometria de Hélio. A capacidade de adsorção máxima de água, das amostras, foi avaliada secando-se as amostras em estufa até peso constante seguido exposição em ambiente fechado saturado durante 24h

4.2 Fibra de carbono

Figura 4.1 – Fluxograma de atividades para o estudo da FC.



Das 13 amostras preparadas, foram escolhidas amostras de 0 a 90 min para a continuidade do estudo. Para a nomenclatura, foi considerado o tempo de oxidação padrão, portanto 50 e 140 min. A carbonização foi realizada em atmosfera de argônio (industrial) em diferentes temperaturas (700, 800 900 e 1000 °C) durante 40 min (taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹). Todas as amostras foram lavadas em solução de ácido nítrico 1:1, à 60 °C, por 25 min, depois imersas em água deionizada e ultrassonificadas por 30 min, e então secas em estufa à 100 °C, por pelo menos 4 h, para retirada de qualquer resíduo proveniente do processo de fabricação. As amostras produzidas foram denominadas com base no tempo de oxidação e temperatura de carbonização (ex. FC50_700).

As medidas de densidade real foram realizadas em um picnômetro da Accupyc 300 Micromeritics, em atmosfera de hélio (5.0). As propriedades vibracionais/estruturais foram analisadas por Espectroscopia de Deslocamento Raman, utilizando-se um equipamento Horiba Scientific modelo Labram Hr Evolution, com laser de 514,6 nm.

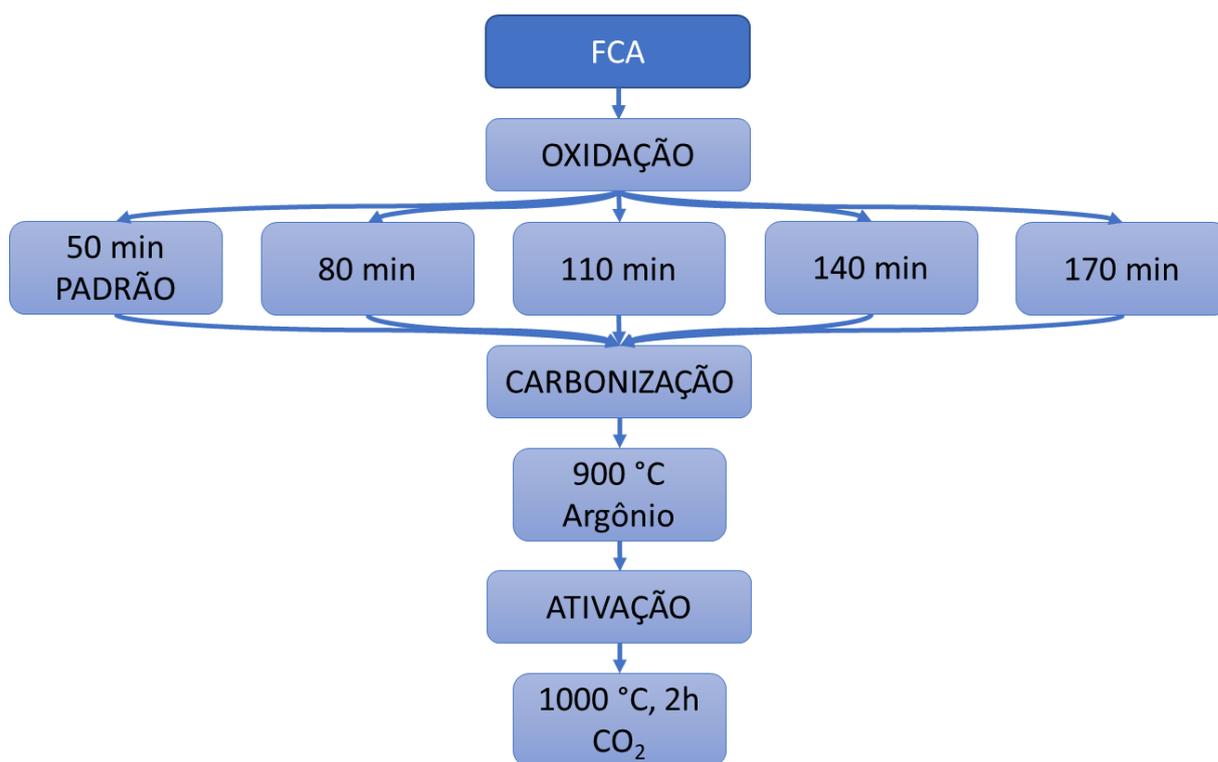
Isotermas de nitrogênio (ultrapuro) a 77 K foram obtidas usando um adsortômetro Beckman Coulter, modelo SA3100. A teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) foram usadas para determinar a área superficial (S_{BET}). A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi utilizada para analisar os grupos funcionais de superfície usando um analisador da Kratos Axis Ultra XPS, com radiação de raios-X monocromática Al-K α (1486,5 eV), e o vácuo foi estabilizado em 10⁻⁷ Pa. Os espectros completos de alta resolução foram coletados de 0 a 1200 eV com 160 eV de energia de passagem e passo de 1 eV. As varreduras de alta resolução foram realizadas com energia de passagem de 40 eV e passo de 1 eV. O programa CASA XPS foi usado para analisar os dados XPS.

Voltametrias cíclica e curvas galvanostáticas de carga/descarga foram realizadas para caracterizar o desempenho da capacitância por meio de processos faradáico e capacitivo. Todas as medições foram realizadas em uma célula de três eletrodos conectada a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302. Uma placa de platina e um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl (saturado) foram usados como contra eletrodo e de referência, respectivamente, e o eletrólito utilizado foi H₂SO₄ na concentração de 2 mol l⁻¹. Amostras de FCA foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Essas amostras foram cortadas e pesadas (massa média na faixa de 2,0 a 4,0 mg). A voltametria cíclica

foi realizada na janela de potencial de 0,0 – 1,0 V em várias velocidades de varredura (1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mV s^{-1}). As curvas de carga/descarga foram realizadas na janela de potencial entre 0,0 e 1,0 V e foram aplicadas as densidades de corrente 0,05, 0,1, 0,2, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 A g^{-1} . Por fim, foram realizadas medidas de impedância eletroquímica. As análises foram feitas em temperatura ambiente, com um sinal senoidal de 15 mV de amplitude e uma faixa de frequência de 10^{-3} a 10^5 Hz. Todos os reagentes utilizados nas análises são de padrão analítico. Todos os equipamentos se encontram nas dependências do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

4.3 Fibra de carbono ativada

Figura 4.2 – Fluxograma de atividades para o estudo da FCA.



O mesmo feltro de fibras fiadas via úmida de 5.0 dtex, de origem PAN têxtil, com sessão transversal do tipo feijão, foi utilizada para a produção das amostras, porém de um lote diferente. O processo de oxidação foi realizado em um forno laboratorial em duas etapas

que incluem a pré-oxidação a 245 °C, seguida da oxidação a 250 °C. A primeira etapa leva 50 minutos e foi denominada FCA50, oxidação padrão. Para ocorrer a oxidação completa (duas etapas juntas) foram fixados quatro tempos de oxidação diferentes em 80, 110, 140 e 170 min. A carbonização foi realizada em atmosfera de argônio (industrial) a 900 °C durante 20 min (taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹). Finalizado o processo de carbonização, as amostras foram submetidas ao processo de ativação, no qual o fluxo de argônio foi descontinuado e um fluxo de dióxido de carbono (industrial) utilizando 200 SCCM foi iniciado e mantido a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹ por 2 horas. Todas as amostras foram lavadas em acetona, depois em água deionizada e secas em estufa à 100 °C por 4 horas. As amostras de FCA produzidas foram denominadas com base no tempo de oxidação (FCA50, FCA80, FCA110, FCA140 e FCA170).

O grau de oxidação das amostras foi avaliado por técnicas gravimétricas específicas. As medidas de densidade foram realizadas em um picnômetro da Accupyc 300 Micromeritics, em atmosfera de hélio (5.0). As propriedades vibracionais/estruturais foram analisadas por Espectroscopia de Deslocamento Raman, utilizando-se um equipamento Horiba Scientific modelo Labram Hr Evolution, com laser de 514,6 nm.

Isotermas de nitrogênio (ultrapuro) a 77 K foram obtidas usando um adsortômetro Beckman Coulter, modelo SA3100. O formalismo matemático de *Non Local Density Functional Theory* (NLDFT) (TARAZONA, 1995) e a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) foram usadas para determinar a distribuição do tamanho dos poros (V_{DR}), o volume total dos poros ($V_{0,98}$) e a área superficial (S_{BET}), respectivamente. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi utilizada para analisar os grupos funcionais de superfície usando um analisador da Kratos Axis Ultra XPS, com radiação de raios-X monocromática Al-K α (1486,5 eV), e o vácuo foi estabilizado em 10⁻⁷ Pa. Os espectros completos de alta resolução foram coletados de 0 a 1200 eV com 160 eV de energia de passagem e passo de 1 eV. As varreduras de alta resolução foram realizadas com energia de passagem de 40 eV e passo de 1 eV. O programa CASA XPS foi usado para analisar os dados XPS.

Voltametrias cíclica e curvas galvanostáticas de carga/descarga foram realizadas para caracterizar o desempenho da capacitância por meio de processos faradáico e capacitivo. Todas as medições foram realizadas em uma célula de três eletrodos conectada a um

potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302. Uma placa de platina e um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl (saturado) foram usados como contra eletrodo e de referência, respectivamente, e o eletrólito utilizado foi H₂SO₄ na concentração de 2 mol l⁻¹. Amostras de FCA foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Essas amostras foram cortadas e pesadas (massa média na faixa de 2,0 a 4,0 mg). A voltametria cíclica foi realizada na janela de potencial de 0,0 – 1,0 V nas velocidades de varredura 5, 10, 30, 50, 70, 100, 200 e 500 mV s⁻¹. As curvas de carga/descarga foram realizadas na janela de potencial entre 0,0 e 1,0 V e foram aplicadas diversas correntes (5, 10, 20, 50 e 100 mA). As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas com o objetivo de analisar as resistências do sistema, bem como os processos difusionais. Foram realizadas as medidas em temperatura ambiente, com um sinal senoidal de 15 mV de amplitude e uma faixa de frequência de 10⁻³ a 10⁵ Hz. Todos os reagentes utilizados nas análises são de padrão analítico. Todos os equipamentos se encontram nas dependências do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

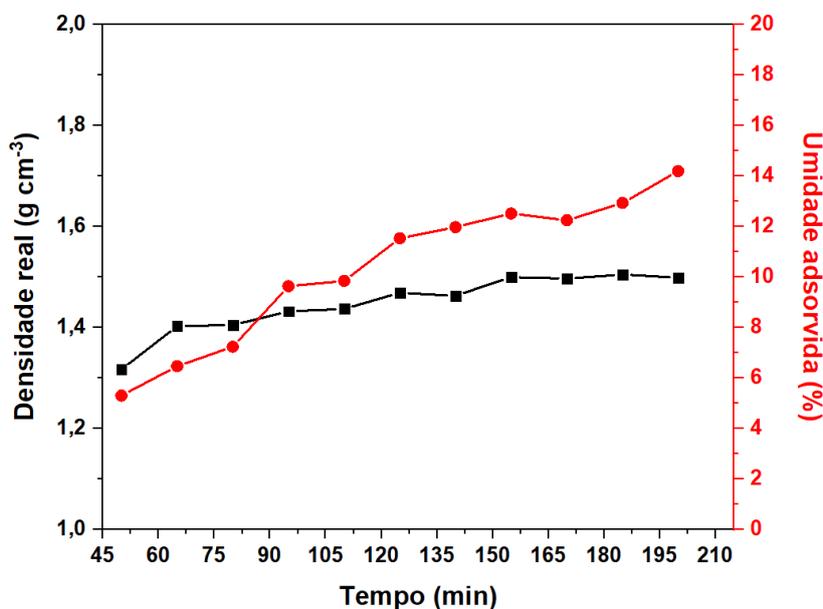
5 ESTUDO DA FC

5.1 Características texturais e química de superfície

5.1.1 Medida de densidade real

A análise de picnometria por Hélio permite determinar a densidade das amostras após o processo de oxidação. Já o estudo de umidade máxima por saturação, permite calcular o teor de água adsorvida. A Figura 5.1 apresenta os valores de densidade real e umidade adsorvida das amostras com diferentes tempos de oxidação. Observa-se um aumento linear no valor de densidade até 105 min e após esse tempo a densidade tende a se estabilizar. Segundo Morgan, o valor comumente encontrado em fibras de carbono comerciais é de $1,37 \text{ g cm}^{-3}$ (MORGAN, 2005). Portanto, pode-se concluir que é possível aumentar a densidade das FC incorporando oxigênio pelo processo de oxidação térmica. Já em relação a saturação ou adsorção de umidade, nota-se que o aumento de quantidade adsorvida de água cresce rapidamente, permanecendo na mesma tendência. Com isso, é possível traçar uma relação direta entre o grau de oxidação e a hidrofília do material.

Figura 5.1 – Densidade real e umidade adsorvida vs. tempo de oxidação.



Por outro lado, foi notado a partir de uma observação visual que as amostras acima do tempo de 165 min, perderam as características mecânicas e se desfizeram, o que não é interessante para a aplicação. Analisando, portanto, as informações da Figura 5.1 foi escolhido o tempo de 140 min, além da oxidação padrão, pois possui um bom valor de densidade real e uma adsorção de umidade maior. A seguir serão apresentados os resultados das análises das amostras a partir desses dois tempos de oxidação de 50 e 140 min.

5.1.2 Análise de área específica superficial

Foi realizado a análise e cálculo de área específica superficial das amostras, que são apresentadas na Tabela 5.1. Devido a condições adversas não foi possível obter a área específica das amostras FC50_900 e FC50_1000, bem como, o cálculo do tamanho de poros e conseqüentemente o gráfico de distribuição do tamanho de poros. No entanto, o que se nota de forma visível ao analisar os dados, é que houve um aumento progressivo de área específica nas amostras com oxidação de 140 min, até a temperatura de 900 °C. Esse aumento de área pode estar relacionado a um aumento de porosidade em consequência dos processos de produção escolhidos.

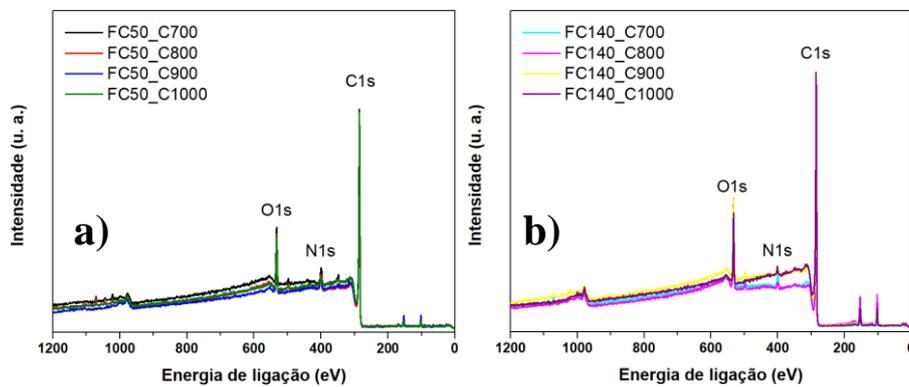
Tabela 5.1 – Cálculo de área específica superficial por amostra.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)
FC50_700	64,9
FC50_800	12,2
FC50_900	ND
FC50_1000	ND
FC140_700	36,4
FC140_800	62,9
FC140_900	77,3
FC140_1000	1,3

5.1.3 Química superficial – XPS

Os espectros completos XPS são apresentados na Figura 5.2a e 5.2b, que foram separados por oxidação e apresentam todas as temperaturas de carbonização.

Figura 5.2 – Espectros completos *survey* XPS para a) oxidação de 50 min e b) oxidação de 140 min, em todas as temperaturas de carbonização.



Pela análise completa dos espectros é possível identificar os elementos presentes na superfície das amostras. Com base nos espectros é possível calcular as concentrações de cada elemento, que é apresentado na Tabela 5.2. Nota-se a presença de C1s, O1s e N1s, e mesmo após os processos de oxidação e carbonização os feltros apresentam nitrogênio em sua superfície. A concentração de oxigênio e nitrogênio nas FC está diretamente relacionada ao processo de oxidação (MELLI, 2011). Analisando a Tabela 5.2, é possível verificar que mesmo nas temperaturas mais altas de carbonização há uma concentração de N acima de 1,2 % em todas as amostras, o que indica que as temperaturas utilizadas não foram suficientes para retirar todo o nitrogênio presente no material. Além disso, nota-se uma diminuição gradual do nitrogênio com o aumento da temperatura de carbonização, em ambas os tempos de oxidação, devido ao rearranjo da estrutura cristalina (CHUNG, 1994).

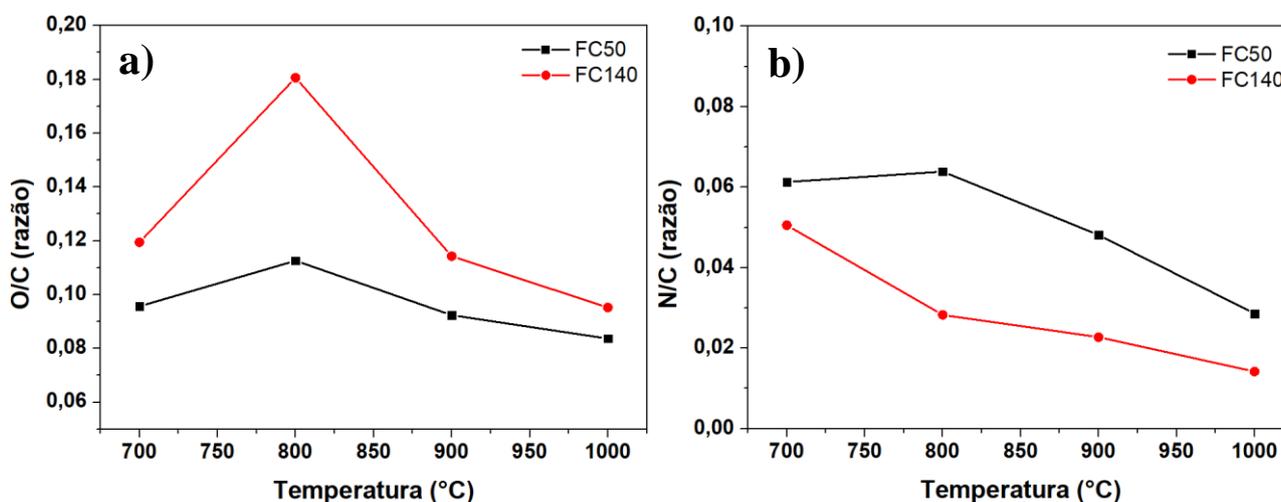
Tabela 5.2 – Concentração elementar por amostra.

	C1s	O1s	N1s
FC50_700	86,44	8,27	5,30
FC50_800	85,01	9,57	5,43
FC50_900	87,68	8,10	4,22
FC50_1000	89,91	7,52	2,57
FC140_700	85,48	10,21	4,32
FC140_800	82,72	14,94	2,34
FC140_900	87,94	10,05	2,00
FC140_1000	90,14	8,58	1,28

Segundo os dados da Tabela 5.2 foram gerados gráficos da razão de O ou N em relação a C, apresentada na Figura 5.3a e 5.3b, respectivamente. Analisando a Figura 5.3a nota-se que as amostras oxidadas com 140 min, possuem maior teor de O, no entanto, todas as amostras apresentam a tendência de diminuir o teor de oxigênio, aumentando consequentemente o teor de C a medida em que a temperatura de carbonização cresce

Além disso, nota-se que as amostras com tempo de oxidação de 140 min possuem um teor de oxigênio muito maior, isso se dá pelo fato do tempo de oxidação ser maior (CHUNG, 1994). O mesmo ocorre de forma mais visível na Figura 5.3b, com o teor de N. Há uma tendência clara em diminuir o N conforme a temperatura de carbonização aumenta. Tal fenômeno ocorre pois o aumento da temperatura propicia a saída de ligações mais fracas e instáveis, aumentando o teor de carbono (JANG; CHOI; LEE, 2019; ZHANG *et al.*, 2017).

Figura 5.3 – a) O/C e b) N/C vs. temperatura de carbonização.



Utilizando o software CASA XPS, foi realizado a deconvolução de todos os picos de cada elemento para cada amostra, a fim de obter uma visão mais completa dos espectros de alta resolução. A Figura 5.4 apresenta os espectros de nível deconvoluídos para todas as amostras, dos elementos C1s, O1s e N1s, respectivamente. A partir dos espectros deconvoluídos, para melhor visualização, foi gerada a Tabela 5.3. A Figura 5.4a apresenta os espectros de alta resolução, de todas as amostras, para o C1s. A deconvolução foi realizada utilizando de 2 a 5 picos e identificados de acordo com a literatura como sendo C-C em ~285 eV, COH/COC/C=N em ~286,3 eV, C=O/C=N em ~287,5 eV, COOH em ~289,3 eV e O-C=O em ~290,3 eV (PAMULA; ROUXHET, 2003; WANG *et al.*, 2006). De todas as amostras, somente a FCx50_C700 apresentou todos os 5 picos e a FC50_C800 apresentou 4 picos. Já o restante das amostras apresentou 3 principais picos que são C-C, COH/COC/C=N e C=O/C=N. Já a Figura 5.4b apresenta todos os espectros

de alta resolução deconvoluídos para o O1s. Os espectros foram deconvoluído em três diferentes picos sendo O-C em ~530,8 eV, C-OH/C=O em ~532,5 eV e O=C-OH em ~534 eV. Somente as amostras FC50_900, FC140_700 e FC140_900 apresentaram o pico O-C. Os espectros de alta resolução do N1s são apresentados na Figura 5.4c e não apresentaram diferenças significativas entre os tempos de oxidação e temperaturas de carbonização. Sendo assim, as amostras foram deconvoluídas em três picos e identificados conforme a literatura. Os grupos identificados foram piridina (N-6) em ~398,6 eV, N-quaternário (N-Q) em ~401 eV e piridina-N-óxido (N-X) em ~403. A maioria dos espectros apresenta os picos de N-quaternário e N-piridina e somente Ox50_700 e Ox140_700 apresentaram picos de piridina-N-óxido (LIU *et al.*, 2009; PAMULA; ROUXHET, 2003; WANG *et al.*, 2006; WEIDENTHALER *et al.*, 2006).

Figura 5.4 – Espectros de nível central de XPS das amostras para a) C1s, b) O1s e c) N1s.

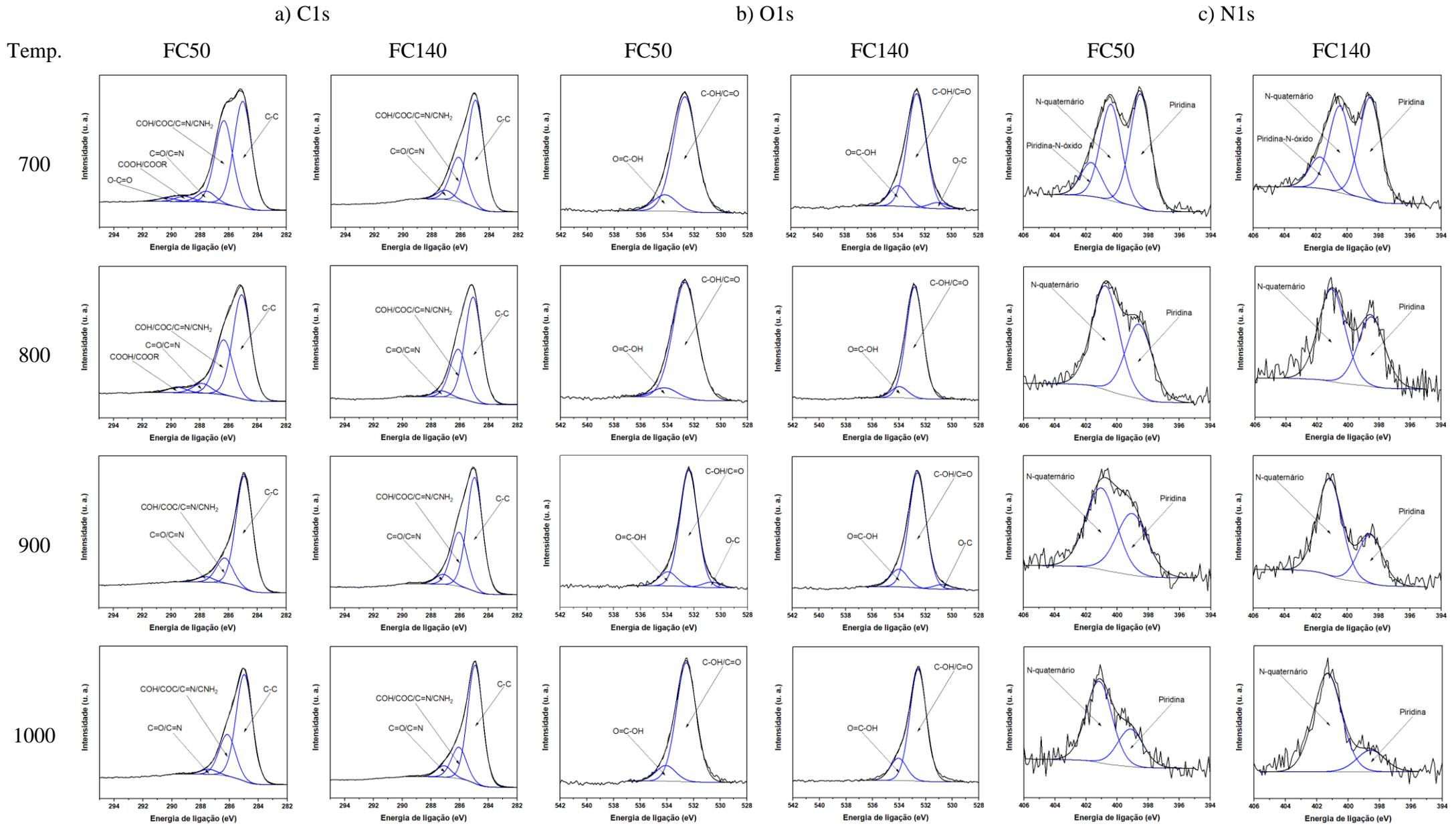


Tabela 5.3 – Concentração de grupos funcionais por amostra.

°C		%	FC50	FC140	
700	Carbono	C-C	50,8	66,6	
		COH/COC/C=N	39,8	27,6	
		C=O/C=N	5,17	5,73	
		COOH	2,55	0,00	
		O-C=O	1,68	0,00	
	Oxigênio	O-C	0,00	4,33	
		C-OH/C=O	87,7	81,1	
		O=C-OH	12,3	14,5	
	Nitrogênio	Piridina	46,7	46,4	
		N-quaternário	39,5	39,4	
		Piridina-N-óxido	13,8	14,2	
	800	Carbono	C-C	59,7	75,9
			COH/COC/C=N	39,8	24,1
			C=O/C=N	5,17	0,00
			COOH	2,55	0,00
O-C=O			1,68	0,00	
Oxigênio		O-C	0,00	0,00	
		C-OH/C=O	92,6	90,9	
		O=C-OH	7,42	9,07	
Nitrogênio		Piridina	41,7	42,9	
		N-quaternário	58,3	57,0	
		Piridina-N-óxido	0,00	0,00	
900		Carbono	C-C	78,6	75,1
			COH/COC/C=N	17,6	24,9
			C=O/C=N	3,73	0,00
			COOH	0,00	0,00
	O-C=O		0,00	0,00	

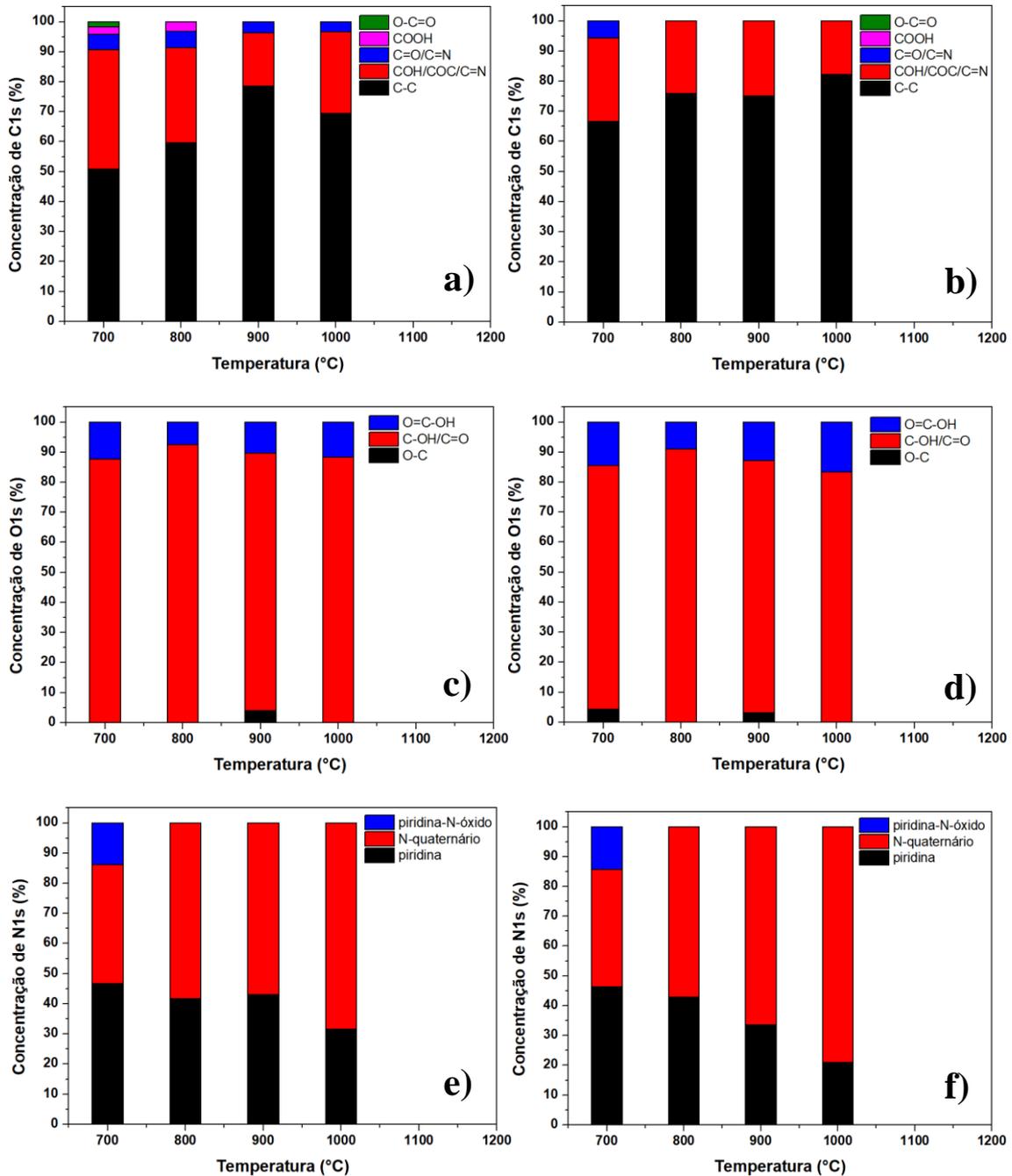
(continua)

Tabela 5.4 – Conclusão.

	Oxigênio	O-C	4,05	3,29
		C-OH/C=O	85,6	83,9
		O=C-OH	10,4	12,8
	Nitrogênio	Piridina	43,1	33,5
		N-quaternário	56,9	66,4
		Piridina-N-óxido	0,00	0,00
1000	Carbono	C-C	69,5	82,3
		COH/COC/C=N	27,2	17,7
		C=O/C=N	3,29	0,00
		COOH	0,00	0,00
		O-C=O	0,00	0,00
	Oxigênio	O-C	0,00	0,00
		C-OH/C=O	88,4	83,3
		O=C-OH	11,6	16,7
	Nitrogênio	Piridina	31,6	21,1
		N-quaternário	68,4	78,9
		Piridina-N-óxido	0,00	0,00

Para facilitar a visualização da contribuição de cada grupo funcional em cada amostra, foram geradas as Figura 5.5, em que as Figuras 5.5a e 5.5b são referentes aos grupos carbônicos, 5.5c e 5.5d são referentes aos grupos oxigenados e 5.5e e 5.5f são referentes aos grupos nitrogenados para as oxidações com oxidação de 50 e 140 min, respectivamente.

Figura 5.5 – Concentração de a) e b) grupos carbônicos, c) e d) grupos oxigenados e e) e f) grupos nitrogenados, para ambos tempos de oxidação (esquerda oxidação de 50 min e direita oxidação de 140 min) em todas as temperaturas.



Grupos oxigenados estão sempre presentes em materiais carbonosos. Como regra geral uma alta concentração de grupos oxigenados resulta em alta resistividade. Particularmente, em aplicações eletroquímicas a condutividade é um parâmetro crítico

que é muito afetado pela presença de grupos oxigenados. Uma alta concentração de grupos oxigenados pode danificar as ligações sp² e diminuir a condutividade elétrica (LI *et al.*, 2020). Neste contexto, pesquisadores tem se dedicado a sintetizar materiais com grupos oxigenados com o objetivo de melhorar a capacitância. O aumento da capacitância pode estar associado a pseudocapacitancia devido a presença dos grupos oxigenados, que causa reações redox e um aumento na DCE. O aumento da DCE ocorre devido a acessibilidade dos íons aos poros com um conseqüente aumento na taxa de utilização do poro devido a presença de grupos oxigenados. É importante ressaltar que a presença de hidroxila, carbonila e quinona pode contribuir para a capacitância específica. Os estudos de Hsieh e Teng revelaram que pelo método de desabsorção por temperatura programada, a presença de gás CO originado da hidroxila, carbonila e quinona influencia na capacitância (HSIEH; TENG, 2002). Os autores ainda argumentam que em meio ácido a hidroxila, presente na superfície, tem maior influência na capacitância quando comparado com a carboxila. Entretanto, Nian and Teng argumentam que a presença de grupos oxigenados reduzem a condutividade na superfície da FC, resultando em uma contribuição negativa para a capacitância (NIAN; TENG, 2002). No entanto, outros autores como Yamashita et al e Lozano-Castelló et al defendem que a influência de grupos funcionais oxigenados tem uma maior influência na capacitância que a área superficial específica para materiais carbonosos (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2003; YAMASHITA *et al.*, 2004). Essa é a razão pela qual há um aumento na capacitância na presença de grupos oxigenados. Esse aumento está associado ao aumento da molhabilidade pelos grupos oxigenados fazendo com que os íons presentes na solução possam facilmente formar a dupla camada. A molhabilidade aumenta a taxa de migração de íons na superfície e como consequência diminui a resistência de transferência de massa, causando, com a formação da dupla camada, um aumento na capacitância. Estudos adicionais revelam que o aumento na capacitância é proporcional ao número de grupos quinona. Esse resultado obtido por Okajima et al revela a importância dos grupos quinona para a capacitância de materiais carbonosos (OKAJIMA; OHTA; SUDOH, 2005). Yi-Tao He argumenta que esse efeito pode estar associado ao caráter aceitador de elétrons do grupo quinona, que por sua vez pode ser atribuído à reação redox (HE *et al.*, 2018). Com o objeto de compreender o papel dos grupos funcionais oxigenados na melhora capacitiva Xi-ran Li et al realizaram diferentes oxidações em carbono ativado comercial

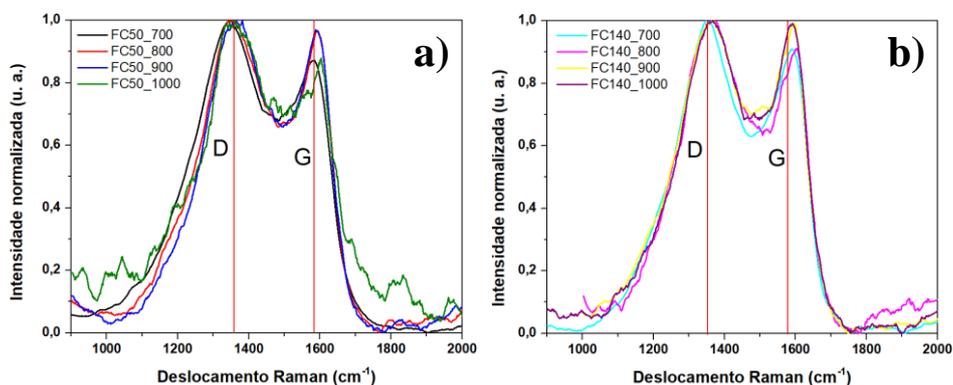
e posteriormente diferentes tratamentos térmicos (LI *et al.*, 2020). Os resultados apresentados revelam que a intensidade do pico C=O diminui. Essa diminuição das ligações C=O também é verificado no nosso experimento após o tratamento térmico ao compararmos as amostras OX50 e OX140. Os autores ainda associam que uma amostra com excessiva quantidade de grupos oxigenados é prejudicial a capacitância devido ao bloqueio dos poros e restrição na difusão de íons. Esses resultados demonstram que tanto a pseudo-capacitância quanto a DCE são influenciados por uma quantidade controlada de grupos oxigenados na superfície.

5.2 Estrutura e morfologia

5.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman normalizados das amostras de FC são apresentados na Figura 5.6a e 5.6b, referente às amostras carbonizadas a partir das oxidações de 50 e 140 min, respectivamente. Todos os espectros apresentados estão normalizados para fins de comparação e apresentam os dois picos característicos de materiais carbonosos que correspondem à banda D, em aproximadamente 1350 cm^{-1} , e a banda G, em aproximadamente 1580 cm^{-1} , ambos estão associados ao grau de desordem e ao grau de grafitação do material, respectivamente (SADEZKY *et al.*, 2005).

Figura 5.6 – Espectro de deslocamento Raman de todas as amostras.



Não há diferenças significativas entre as amostras em relação ao tempo de oxidação. Ambas mantiveram a característica de material amorfo, característica para o tipo de

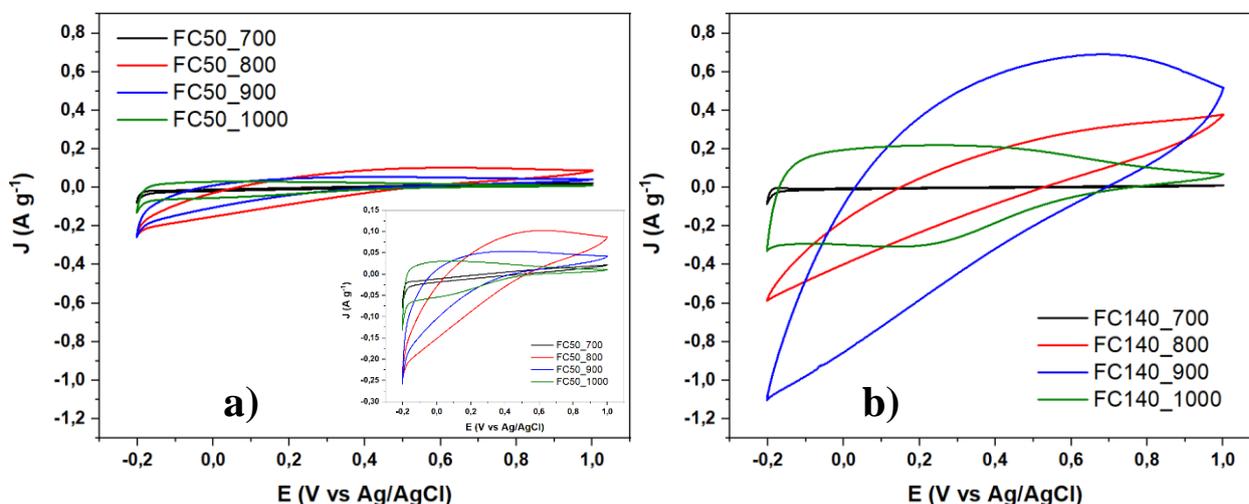
material estudado neste trabalho. Existe, no entanto, uma sutil diferença quando analisado as temperaturas de carbonização. A espectroscopia Raman é muito utilizada para caracterização de materiais carbonosos por ser uma técnica não destrutiva e muito rápida, que torna possível visualizar características de arranjo estrutural nesses materiais. O importante a se notar é que conforme a temperatura de tratamento em materiais carbonosos aumenta, há um rearranjo estrutural em que são eliminados heteroátomos (defeitos) e a estrutura fica cada vez mais organizada. Com isso, a banda D tende a diminuir ou até desaparecer e a banda G fica mais estreita (VÁZQUEZ-SANTOS *et al.*, 2012). O que é possível analisar na Figura 5.5 é que há um pequeno aumento no vale entre as duas bandas do espectro, que pode indicar aumento do grau de grafitação das amostras.

5.3 Estudo eletroquímico do eletrodo FC

Para um melhor entendimento dos grupos oxigenados foram realizadas análises da voltametria cíclica e curva de carga e descarga.

A performance capacitiva das amostras de FC, que foram oxidadas em três tempos diferentes e carbonizadas em temperaturas diferentes, foi analisada por voltametria cíclica, curvas de carga e descarga, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria. Todas as análises foram realizadas em solução aquosa de 2 M de H₂SO₄. As Figuras 5.7a e 5.7b apresentam as curvas de VC, realizadas na velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, para as oxidações de 50 e 140 minutos, respectivamente, dentro do intervalo de -0,2 e 1,0 V vs. Ag/AgCl.

Figura 5.7 – Voltametria cíclica em 2 M H₂SO₄, em 10 mV/s para as amostras de oxidação de a) 50 min e b) 140 min.



As voltametrias cíclicas apresentam um formato irregular, diferente do perfil retangular indicado na Figura 3.3. O processo de oxidação térmica altera de forma significativa a forma retangular da VC, evidenciando que os grupos oxigenados tem grande influência na capacitância e pode contribuir tanto para a dupla camada elétrica quanto para a pseudocapacitância. Uma análise comparativa das Figuras 5.7a e 5.7b evidencia o papel relevante da oxidação térmica. Essa mudança nas características do perfil voltamétrico podem estar associadas ao aumento da porosidade do material conforme pode ser observado na Tabela 5.1. Os dados mostram que a maior porosidade é obtida para a amostra FC140_900 com 77,3 (m²/g). Infelizmente não foi possível obter o gráfico da distribuição de poros para as amostras. Uma análise comparativa entre as amostra OX50 e OX140 revelam um aumento na porosidade após a oxidação. Esse aumento de porosidade, e também o tipo de poro associado (mesoporo, microporo), tem uma relação direta com o aumento da capacitância. O aumento verificado na capacitância, revelado pelo perfil voltamétrico, pode estar associado ao tipo de poro e também ao grupos funcionais oxigenados. De acordo com Jocelyn E.Zuliani et al, embora em uma escala muito inferior, e Xi-ran Li também observaram mudanças no perfil voltamétrico em função do nível de oxidação (LI *et al.*, 2020; ZULIANI *et al.*, 2018). A.Bianco et al argumentam que o aumento da capacitância, devido a pseudocapacitância, nem sempre vem acompanhada de picos o que não exclue a ocorrência de processos redox (BIANCO

et al., 2020). Outro ponto importante é que todas as VC se distinguem entre si, porém um comportamento comum entre elas é a inclinação na corrente anódica (descarregamento), que pode ser atribuída a uma resistência encontrada pelos íons do eletrólito ao deixarem o interior dos poros das fibras. Outra diferença entre as amostras com tempos diferentes de oxidação é a área da curva. Quando comparada as imagens, fica evidente a grande diferença de área (densidade de corrente) entre elas. A área na voltametria cíclica está relacionada com a capacitância dos eletrodos ou com a capacidade em armazenar cargas elétricas (CHEN *et al.*, 2010). Segundo Yitao He *et al.*, a dupla camada é formada na presença de campo elétrico (HE *et al.*, 2018). Isto também pode ser visto pela Tabela 5.4, em que foram extraídos do equipamento, durante as medidas de VC, os valores de cargas catódicas e anódicas. A razão $+Q/-Q$ está relacionada com a reversibilidade do sistema, quando próximo de 1 indica um sistema reversível (ZOPPI; MORTEAN, 2000).

Tabela 5.5 – Valores de carga catódica e carga anódica das amostras a 10 mV/s.

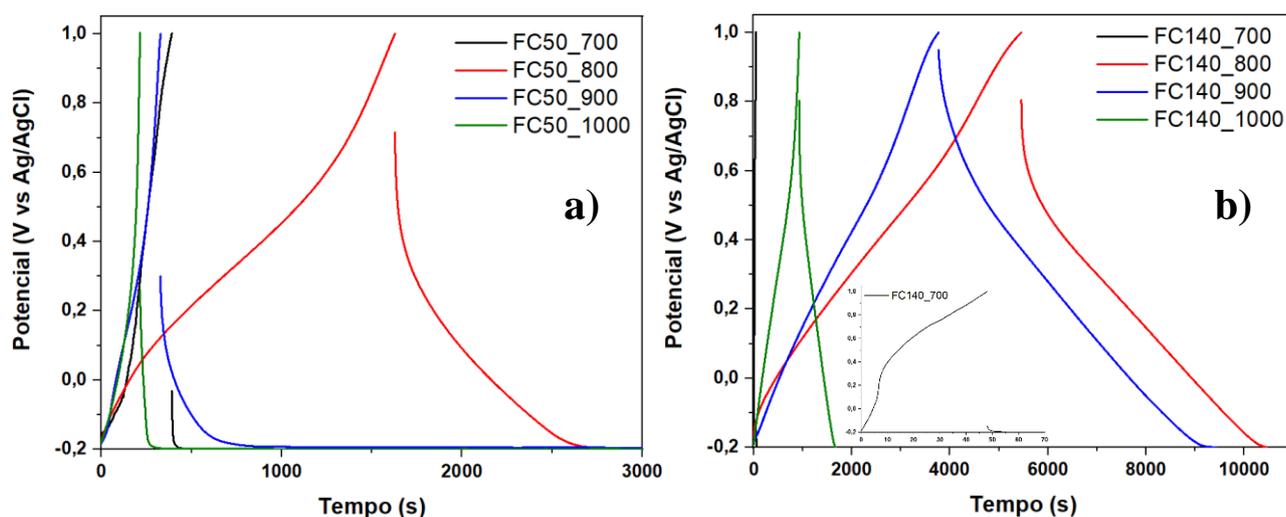
	$+Q/C$	$-Q/C$	$+Q/-Q$
FC50_700	+0,04527	-0,05188	0,87259
FC50_800	+0,32073	-0,32742	0,97957
FC50_900	+0,14606	-0,15605	0,93598
FC50_1000	+0,08273	-0,09049	0,91424
FC140_700	+0,01596	-0,02695	0,59221
FC140_800	+1,26580	-1,25556	1,00816
FC140_900	+1,82296	-1,84514	0,98798
FC140_1000	+0,57508	-0,58501	0,98303

Analisando a Tabela 5.4, nota-se que em todas as amostras com oxidação de 50 min há uma quantidade muito baixa de cargas, tanto catódica quanto anódicas, o que pode explicar a área pequena nos voltamogramas. Quando analisadas as amostras com oxidação de 140 min, apenas a FC140_700 apresentou um valor consideravelmente baixo em relação as demais, o que corrobora com o que é visto na Figura 5.7b. Por outro lado, as amostras FC140_800 e FC140_900 apresentaram valores de cargas superiores, o que também reflete na Figura 5.7b. Além da quantidade de cargas maior, elas ainda

apresentam maior reversibilidade do sistema, com valores de $+Q/-Q$ muito próximos de 1.

Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas de carga e descarga, realizadas em todas as amostras nas mesmas condições da VC. Pode-se observar que o comportamento das curvas não é 100 % governado por dupla camada elétrica. Segundo Kim et al, o formato da curva diz respeito ao processo de armazenamento do sistema, se próximo do triangular o processo tende a dupla camada elétrica, e se essa curva possuir ondas ou ombros, diz respeito a picos redox ou pseudocapacitivos (KIM *et al.*, 2017). No caso das Figuras 5.8a e b, todas as amostras apresentaram um comportamento não linear, o que indica que há a presença de processos pseudocapacitivos.

Figura 5.8 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga em 0,05 A/g para as amostras de oxidação de a) 50 min e b) 140 min.



Outro ponto evidente é o alto valor de resistência equivalente em série (RES) para algumas amostras. Para melhor análise dos resultados, foi calculado o valor de RES de todas as amostras, pela Equação 1, e apresentado na Tabela 5.5. Todas as amostras com oxidação de 50 min apresentaram altos valores de RES. Já nas amostras com maior tempo de oxidação (140 min), apenas a FC140_900 apresentou valor de RES baixo (32,31 Ω). Os valores de RES influenciam na capacitância específica dos eletrodos. O alto valor do RES pode estar atribuído ao processo de limpeza realizado nas amostras após a etapa térmica. A limpeza com HNO_3 pode auxiliar na formação de grupos carboxílicos na

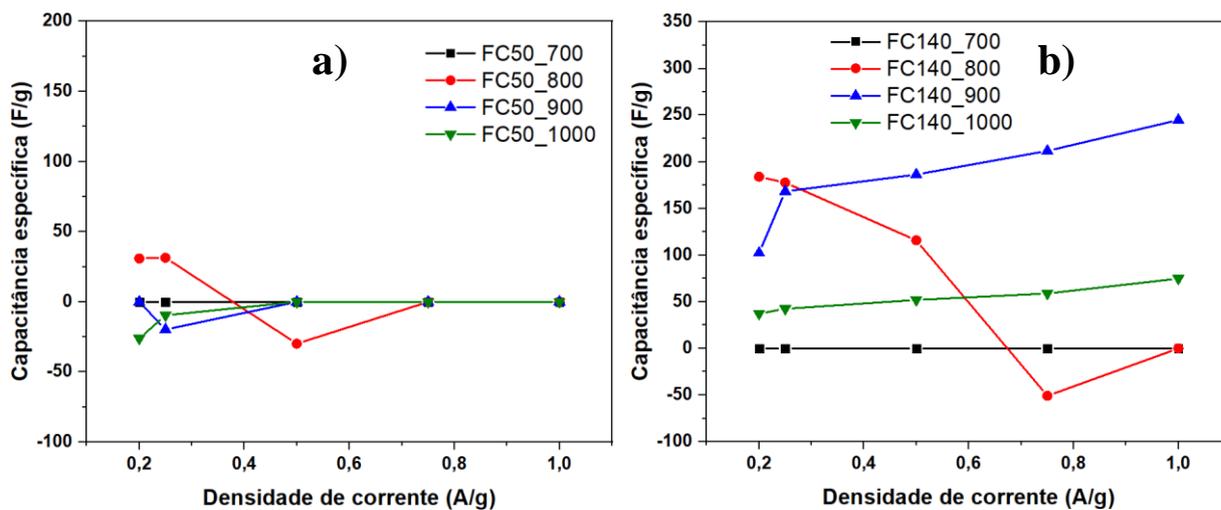
superfície do material, reduzindo a área eletroquímica e aumentando as RES (BIAN *et al.*, 2012; NIAN; TENG, 2002).

Tabela 5.6 – Valores de RES calculados a partir da densidade de corrente de 0,05 A/g.

	RES (Ω)
FC50_700	609,12
FC50_800	167,81
FC50_900	540,57
FC50_1000	477,65
FC140_700	762,07
FC140_800	87,50
FC140_900	32,31
FC140_1000	135,92

A C_S foi calculada pela Equação 3, a partir dos dados fornecidos pelas curvas de carga/descarga, e apresentada na Figura 5.9a. Todas as amostras com tempo de oxidação de 50 min apresentaram valores altos de RES, o que prejudicou consideravelmente a capacitância específica, não sendo possível avaliar de forma adequada o desempenho do dispositivo. Já as amostras com tempo de oxidação de 140 min apresentaram valores melhores de capacitância. A amostra com maior C_S foi a FC140_900 com 244 F g⁻¹. A amostra FC140_800 também apresentou bons valores de C_S com 184 F g⁻¹, porém quando a densidade de corrente aumentou, o valor de C_S caiu consideravelmente. Os altos valores de C_S estão associados aos grupos nitrogenados (piridina) presentes na superfície da FC. Segundo Hulicova-Jurcakova *et al.*, as N-espécies contribuem para a mobilidade das cargas, melhorando o comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos (HULICOVA-JURCAKOVA *et al.*, 2009b).

Figura 5.9 – C_s versus densidade de corrente para as amostras de oxidação de a) 50 min e b) 140 min.



Em suma, o que se pode abstrair dos resultados apresentados é que houve um aumento na concentração de oxigênio após o aumento do tempo de oxidação. Os grupos oxigenados e nitrogenados contribuíram na capacitância específica das amostras, principalmente nas amostras carbonizadas com 800 e 900 °C. Vale lembrar que a contribuição dada pelos grupos funcionais oxigenados e nitrogenados na capacitância dos eletrodos, é principalmente por pseudocapacitância, ainda que esses processos não sejam tão visíveis nas VC ou nas curvas de carga e descarga.

6 ESTUDO DA FCA

No estudo de Rodrigues, a FCA apresenta um bom resultado diante de materiais semelhantes na literatura (RODRIGUES, 2018). Nesse estudo ainda foram depositados prata e ferro a fim de melhorar sua resposta, o que foi feito com sucesso. No entanto, houve um interesse por entender melhor este material e para isso, foi feito um estudo utilizando este mesmo material de origem (RODRIGUES, 2018). A seguir são apresentados e discutidos alguns resultados da FCA com diferentes tempos de oxidação.

6.1 Características texturais e química de superfície

6.1.1 Medida de densidade real

Inicialmente foi realizada uma análise de picnometria por Hélio para determinar a densidade real das amostras após o processo de oxidação. A Tabela 6.1 apresenta os valores de densidade real das amostras com diferentes tempos de oxidação. É possível identificar um aumento gradual no valor de densidade conforme aumenta o tempo de oxidação. Todas as amostras, com exceção da FCA50, apresentam valores de densidade acima de $1,37 \text{ g cm}^{-3}$, valor comum de densidade para fibras de carbono comerciais (MORGAN, 2005). Tal informação é indicativo de que há uma incorporação de oxigênio na superfície e, possivelmente, na estrutura das amostras, aumentando assim o grau de oxidação das mesmas.

Tabela 6.1 – Medidas de densidade real por técnica de gravimetria.

	Densidade real (g cm^{-3})
FCA50	1,31
FCA80	1,41
FCA110	1,42
FCA140	1,44
FCA170	1,47

6.1.2 Análise de área específica superficial e cálculo da distribuição de poros

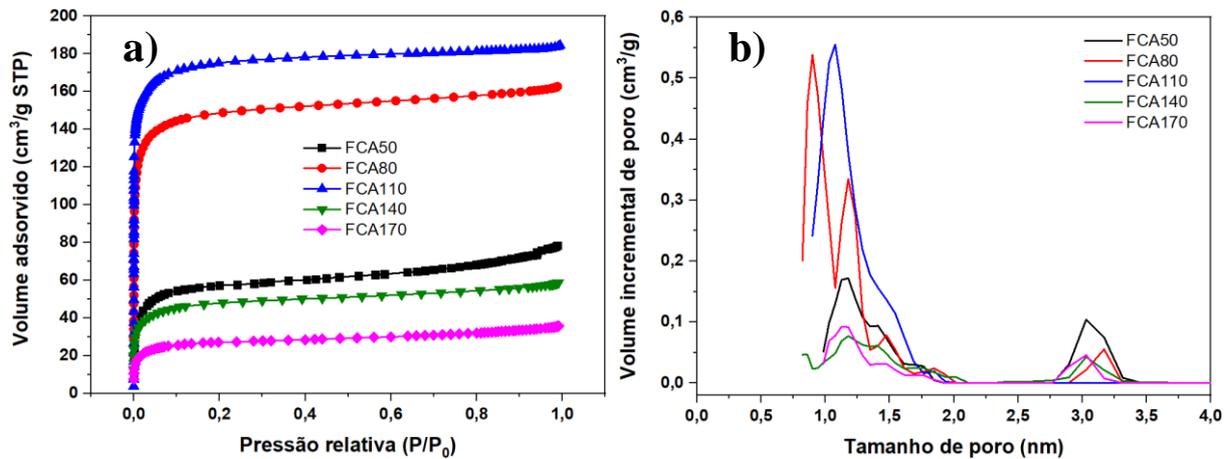
A Tabela 6.2 apresenta os dados texturais das amostras, analisados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Nessa tabela são apresentados os dados S_{BET}, que é a área específica superficial calculada pelo método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), volume de microporos calculado pelo método Dubinin–Radushkevich (V_{DR}) (DUBININ, 1989), volume total de poros à pressão relativa P/P₀ 0,98 (V_{0,98}) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e por fim V_{DR}/V_{0,98} que se refere à porcentagem de microporos. Analisando tais valores, é possível identificar uma variação significativa entre eles, possivelmente devido à diferença no tempo de oxidação. Há um aumento gradual nas áreas de superfície das amostras com tempo de oxidação até 110 minutos. Após esse tempo de oxidação, nota-se uma queda brusca (FCA140 e FCA170), que pode estar relacionada à incorporação de ligações cruzadas de oxigênio que formam diferentes arquiteturas da rede C=C, ou seja, quanto maior o tempo de oxidação, maior a incorporação de ligações cruzadas de oxigênio, modificando a estrutura e saturando os poros (MORGAN, 2005). Com isso, é possível afirmar que há um tempo ótimo de oxidação para se obter uma área superficial máxima. A amostra FCA110 foi a que apresentou maior área superficial, com 675 m²g⁻¹, é também é uma das amostras com maior porcentagem de microporos (89 %). Com isso, fica clara a relação entre o tempo de oxidação e o aumento da área superficial. Vale lembrar que, até o presente momento, não há nenhum estudo que relacione tal dependência. Além disso, o tempo de oxidação parece ser um importante parâmetro para o desenvolvimento da microporosidade. Abouelameiem et al afirma que a porosidade e a área superficial influenciam diretamente na condutividade elétrica dos materiais de carbono, pois ela está associada ao movimento dos elétrons de uma rede microcristalina a outra (IBRAHIM ABOUELAMAIEM *et al.*, 2018). Portanto, a presença de uma rede porosa, distribuição de poros adequada e uma área superficial funcional melhora a condutividade e desempenham um papel fundamental na performance eletroquímica do eletrodo. A combinação desses fatores determina a resistência a transferência de carga (R_{ct}) e a resistência da solução (R_s) na matriz porosa (REF). Ademais, a introdução de propriedades de elétron-doador e elétron-receptor dependem de funcionalidades químicas da superfície do carbono (REF).

Tabela 6.2 – Características texturais.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{DR} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{0,98}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{DR}}/ V_{0,98}$ (%)
FCA50	209	0,10	0,12	83
FCA80	463	0,22	0,25	88
FCA110	675	0,25	0,28	89
FCA140	177	0,08	0,09	89
FCA170	100	0,04	0,05	80

Além da tabela com os dados texturais, pela análise de área específica superficial foram geradas as isotermas de adsorção/dessorção, apresentadas na Figura 6.1a. A distribuição de tamanho de poros foi determinada utilizando a metodologia *Non Local Density Function Theory* (NLDFT). Com isso, foi possível gerar o gráfico de distribuição de tamanho de poro apresentado na Figura 6.1b. Todas as isotermas apresentam uma forma parecida, que é a presença de uma linha paralela ao eixo y, seguida de um platô. Tal forma é classificada pela IUPAC como sendo curvas do Tipo 1, relacionadas à materiais que apresentam poros menores que 2 nm, denominados microporos (SING *et al.*, 1985). Na Figura 6.1b as curvas de tamanho de poro são similares, apresentando picos em duas regiões de tamanho de poros. A primeira região é de 0,75 a 1,5 nm e a segunda região é em aproximadamente 3 nm. Com isso, pode-se afirmar que todas as amostras apresentam apenas microporos, segundo a tabela de tamanhos de poro da IUPAC (SING *et al.*, 1985). Todas as amostras com exceção da FCA110 possuem poros nas duas regiões de tamanhos. É importante notar que embora a amostra com 110 min de oxidação possua a maior área específica superficial, não apresenta poros na região de 3 nm, mas apenas um fino pico em 1,2 nm.

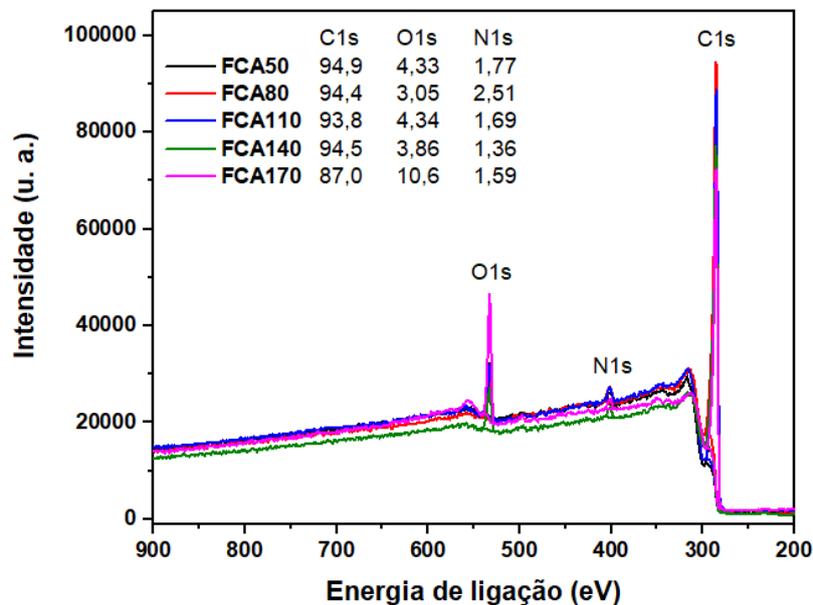
Figura 6.1 – a) Isotermas de N₂ a 77K e b) distribuição de tamanhos de poro por NLDFT.



6.1.3 Química superficial – XPS

A análise XPS foi utilizada para investigar a química de superfície e as possíveis modificações de grupos funcionais químicos em função dos diferentes tempos de oxidação térmica. Os espectros completos XPS são apresentados na Figura 6.2.

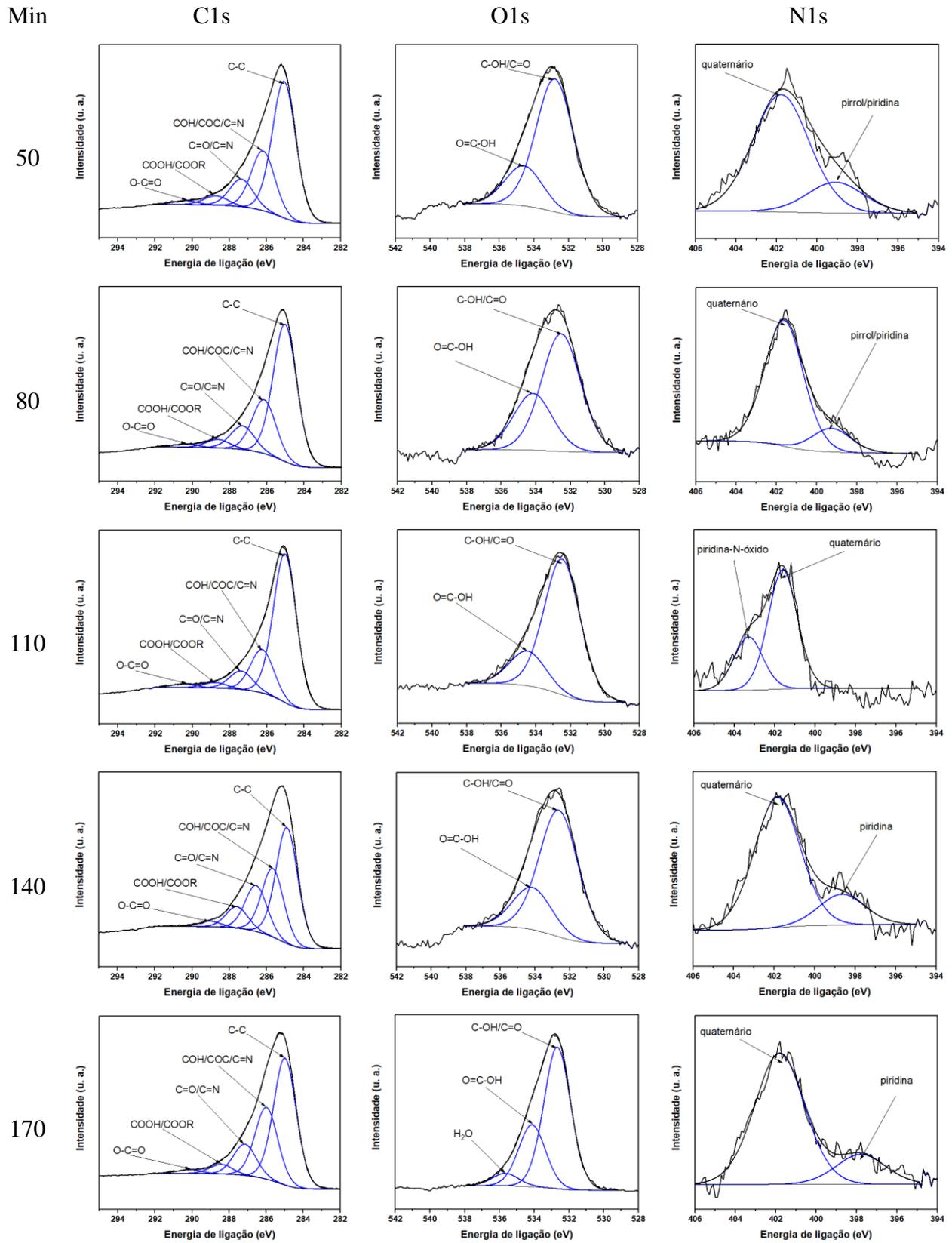
Figura 6.2 – Espectro completo *survey* XPS.



Pela análise completa dos espectros é possível identificar os elementos presentes na superfície das amostras, bem como suas concentrações. Nota-se, portanto, mesmo após a

carbonização e ativação dos feltros, que há presença de nitrogênio na superfície. Utilizando o software CASA XPS, foi possível deconvoluir os picos de cada elemento para uma análise mais completa. Sendo assim, a Figura 6.3 apresenta os espectros de nível para os elementos C1s, O1s e N1s, para todas as amostras. O espectro de alta resolução de C1s, a deconvolução foi realizada com 5 picos e identificados na literatura como sendo C-C em ~285 eV, COH/COC/C=N em ~286,3 eV, C=O/C=N em ~287,5 eV, COOH/COOR em ~289,3 eV e O-C=O em ~290,3 eV (PAMULA; ROUXHET, 2003; WANG *et al.*, 2006). Todas as diferentes amostras apresentaram os mesmos picos, variando apenas suas concentrações. O espectro de alta resolução de O1s foi deconvoluído em três diferentes picos sendo C-OH/C=O em ~532,5 eV e O=C-OH em ~534 eV em todas as amostras e apenas a amostras FCA170 apresentou o pico de H₂O em ~535,5 eV (PAMULA; ROUXHET, 2003; WANG *et al.*, 2006). Até este momento da análise não houve grandes diferenças entre as amostras, portanto, os tempos de oxidação não exercem grande influência na formação de tipos de grupos carbônicos e oxigenados, somente em suas quantidades. Já os espectros de alta resolução do N1s apresentaram diferenças significativas entre os tempos de oxidação, tendo deslocamento de picos em alguns casos. Com isso, todas as amostras foram deconvoluídas em dois picos e identificados em quatro diferentes grupos nitrogenados de acordo com a literatura (FRACKOWIAK, 2007). Os grupos identificados foram piridina (N-6) em ~398,6 eV para FCA140 e FCA170, pirrol/piridina (N-5) em ~399 eV para FCA50 e FCA80, N-quaternário (N-Q) em ~401 eV em todas as amostra e piridina-N-óxido (N-X) em ~403 para FCA110 (LIU *et al.*, 2009; PAMULA; ROUXHET, 2003; WEIDENTHALER *et al.*, 2006).

Figura 6.3 – Espectros de nível central de XPS das amostras com tempos de oxidação diferentes para C1s, O1s e N1s.



A diferença nas concentrações dos grupos funcionais pode ser visualizada na Tabela 6.3. O que pode ser observado é que a medida em que o tempo de oxidação aumenta, a ligação C-C também aumenta. Isso ocorre até o tempo de 110 min e depois há uma diminuição em 140, voltando a aumentar em 170. Tal fato pode estar associado à área específica superficial, como visto na Tabela 6.2. Conforme o tempo de oxidação aumenta, a estrutura da amostra se organiza de forma a ter mais ligações instáveis, que por sua vez volatilizam com mais facilidade na etapa de carbonização. Outras mudanças significativas são a diminuição das ligações COH/COC/C=N e C=O/C=N na amostra FCA110 e o aumento da ligação COOH/COOR na amostra FCA140.

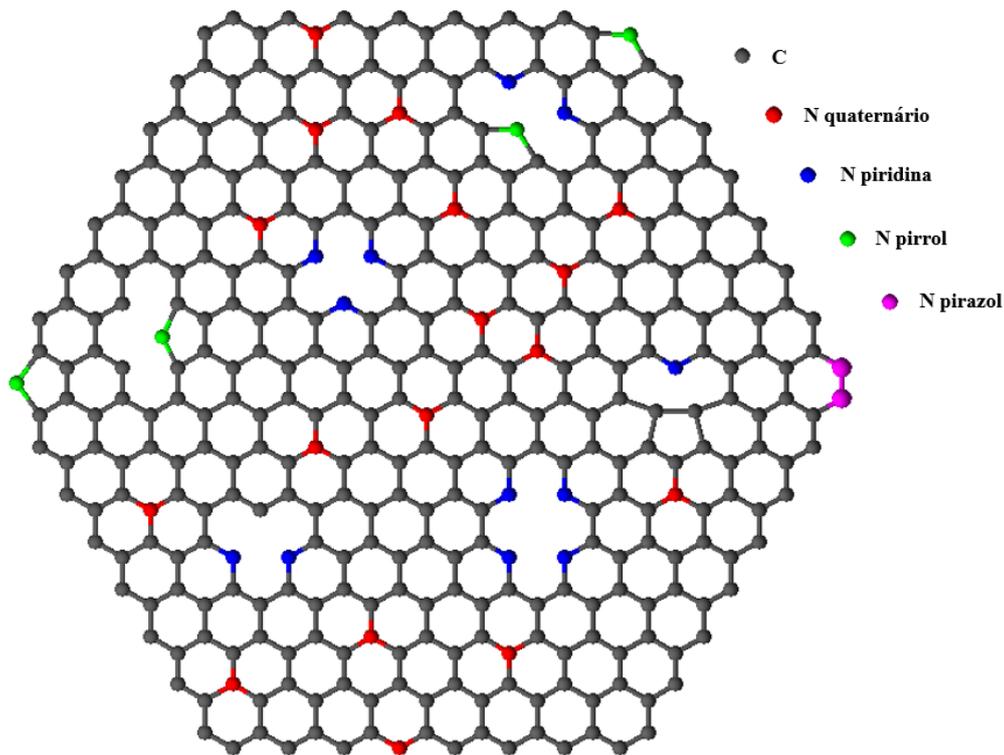
Tabela 6.3 – Concentração de grupos funcionais por amostra.

		%	FCA50	FCA80	FCA110	FCA140	FCA170
Carbono	C-C		57,7	60,7	67,6	45,0	52,1
	COH/COC/C=N		25,2	23,7	19,8	26,6	29,5
	C=O/C=N		11,7	10,4	8,40	17,9	12,9
	COOH/COOR		3,88	3,68	2,51	8,34	3,98
	O-C=O		1,61	1,45	1,67	2,14	1,60
Oxigênio	C-OH/C=O		76,8	67,4	79,6	74,9	65,5
	O=C-OH		23,2	32,5	20,4	25,0	28,7
	H ₂ O		0,00	0,00	0,00	0,00	5,80
Nitrogênio	Piridina		0,00	0,00	0,00	19,2	18,5
	Pirrol/piridina		20,7	15,7	0,00	0,00	0,00
	N-quaternário		79,3	84,2	69,1	80,8	81,5
	Piridina-N-óxido		0,00	0,00	30,9	0,00	0,00

As mudanças mais significativas estão nos grupos nitrogenados identificados, já que as amostras apresentaram diferentes grupos. Todas as amostras apresentaram o N-quaternário em quantidade significativa. Como o N-quaternário se caracteriza pela substituição de um carbono na cadeia cíclica por um nitrogênio, a alta quantidade desse grupo pode estar associada ao nitrogênio presente na estrutura da PAN, que não foi capaz de sair da estrutura com as temperaturas aplicadas nos tratamentos de carbonização

(temperatura de remoção do N no carbono é de 2.300 °C) (PAMULA; ROUXHET, 2003). Para ilustrar de forma mais clara a função dos grupos nitrogenados a Figura 6.4 apresenta um desenho esquemático dos principais grupos nitrogenados (N-quaternário, N-piridina, N-pirrol e N-pirazol) presentes em uma estrutura grafítica. Existem diversos estudos na literatura que focados na dopagem de N em materiais de carbono, visando aumento ou melhora da condutividade eletrônica (BHARATHIDASAN *et al.*, 2018; FRACKOWIAK; ABBAS; BÉGUIN, 2013; GAO *et al.*, 2016; JIA *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018). Ye et al descreve em seu trabalho que materiais de carbono contendo espécies de N tem o efeito faradáico melhorado, desde que participem como sítios ativos em reações pseudocapacitivas (YE *et al.*, 2017), especialmente quando se trata de grupos de nitrogênio pirrol e piridina (BHARATHIDASAN *et al.*, 2018). Já Zhao et al estudou a performance capacitiva de materiais contendo N utilizando eletrólitos ácidos e básicos (ZHAO *et al.*, 2013). De acordo com esses autores, sempre foi possível obter uma excelente performance capacitiva com a dopagem de N, porém as funcionalidades desses materiais não foram muito exploradas. Além do N-quaternário que se caracteriza pelo nitrogênio substitucional na cadeia cíclica, todas as outras formas de N se formam nos microporos ou nas bordas da estrutura grafítica. Segundo Hulicova-Jurcakova et al, essas espécies de N melhoram a mobilidade de cargas na estrutura grafítica, induzindo ao comportamento pseudocapacitivo, além de introduzir cargas negativas à superfície do carbono resultando em uma dopagem/desdopagem de íons que é semelhante à dos polímeros condutores (HULICOVA-JURCAKOVA *et al.*, 2009b). Bianco et al afirma ainda que a introdução de N-espécies diminui o gap entre a banda de condução e a camada de valência, aumentando consequentemente a condutividade e melhorando a molhabilidade do material, o que é extremamente importante para sistemas de armazenamento de energia que utilizam eletrólitos líquidos (BIANCO *et al.*, 2020).

Figura 6.4 – Desenho esquemático de diferentes espécies de nitrogênio em uma estrutura grafítica.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2016) e Wei et al. (2015).

6.2 Estrutura e morfologia

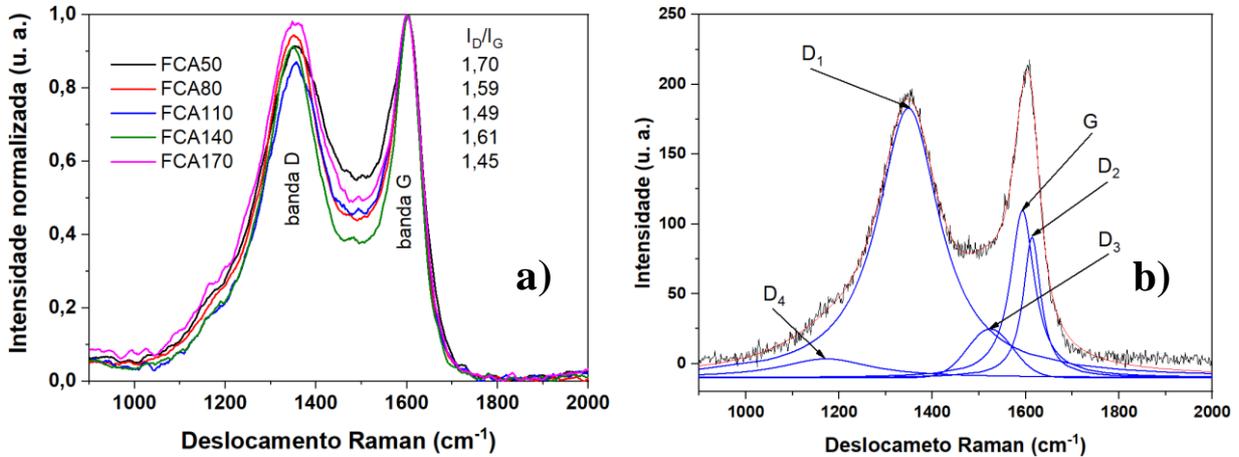
6.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de FCA são apresentados na Figura 6.5, em que a Figura 6.5a mostra o espectro das amostras normalizado pelo pico G, permitindo uma comparação direta, e com o parâmetro I_D/I_G calculado. Nota-se que há dois picos mais intensos que correspondem a banda D, em aproximadamente 1350 cm^{-1} , e a banda G, em aproximadamente 1580 cm^{-1} (SADEZKY *et al.*, 2005). A banda D está relacionada a desordem e grau de defeitos da estrutura, ou defeitos de borda introduzidos pelos diferentes graus de oxidação, enquanto a banda G está associada ao modo óptico E_{2g} no plano central da zona de Brillouin. Portanto, nota-se na Figura 6.5a que o vale entre as bandas muda em função do tempo de oxidação, aumentando de forma linear até 140 min. A intensidade da relação I_D/I_G das duas bandas da primeira ordem (D e G) não apresentaram nenhuma diferença significativa. A relação I_D/I_G é um indicativo de defeitos estruturais. Portanto, a falta de homogeneidade na estrutura causará um alargamento das

bandas. Porém, observa-se um estreitamento das bandas D e G combinado com o aumento do vale entre elas, o que sugere um grau crescente de um tipo específico de defeito. O defeito pode estar associado a um grupo de carbono específico de acordo com os resultados do XPS. Vale ressaltar que I_D/I_G para o FCA170 apresentou a menor relação. Esses resultados podem estar associados a uma arquitetura de rede interconectada causada pela incorporação de oxigênio na reticulação e a fração da cadeia ciclizada que depende fortemente do tempo de oxidação. Além disso, este resultado está de acordo com a menor área específica superficial obtida pelo cálculo BET.

As características dos modos Raman são determinadas pela deconvolução dos espectros. A Figura 6.5b apresenta o melhor ajuste, representado pela amostra FCA140. Os espectros foram deconvoluídos em quatro curvas lorentzianas e uma curva gaussiana, utilizando uma linha de base fixa para todos os espectros (SADEZKY *et al.*, 2005).

Figura 6.5 – a) espectro de deslocamento Raman de todas as amostras e a relação I_D/I_G e b) espectro deconvoluído da amostra FCA140.



A Tabela 6.4 apresenta os valores de posição e FWHM (*Full Width at Half Maximum*) da banda D_3 de todas as amostras. O FWHM é o valor da largura à meia altura e é um parâmetro que permite comparar mudanças entre as amostras de forma proporcional. A banda D_3 está localizada entre as bandas D_1 e G, em aproximadamente 1530 cm^{-1} e está relacionada à influência de uma banda na outra. Alguns autores relacionam esta banda ao carbono amorfo, já que são originárias de moléculas orgânicas e grupos funcionais, presentes no material (CUESTA *et al.*, 1994; JAWHARI; ROID; CASADO, 1995).

Comparando então os valores da Tabela 6.4 é possível ver uma diminuição do FWHM nas amostras FCA110 e 140, o que pode significar uma separação de efeitos, ou seja, há uma tendência para um tipo de defeito específico.

Tabela 6.4 – Dados extraídos da deconvolução dos espectros Raman referente a banda D₃.

	Posição (cm⁻¹)	FWHM
FCA50	1546,38	138,23
FCA80	1538,59	141,06
FCA110	1539,53	113,75
FCA140	1523,79	114,44
FCA170	1542,98	125,06

6.3 Estudo eletroquímico do eletrodo FCA

A performance capacitiva das FCA foi caracterizada por voltametria cíclica e medidas de carga/descarga. A Figura 6.6a apresenta as VC das amostras realizadas em solução aquosa de H₂SO₄, em uma janela de potencial de 0,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl. Todas as voltametrias apresentam uma forma retangular que caracteriza um comportamento capacitivo típico de dupla camada elétrica (ZHU *et al.*, 2018). Apesar da forma retangular predominante, é possível visualizar sutis picos de corrente capacitiva de 0,2 a 0,5 V, o que aponta a ocorrência de reações pseudocapacitivas faradaicas. Essas reações podem estar relacionadas aos grupos nitrogenados e oxigenados presentes na superfície, uma vez que tais grupos são responsáveis por melhorar a performance capacitiva dos eletrodos através de reações redox (CHEN *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2012; HULICOVA-JURCAKOVA *et al.*, 2009a; ZHAO *et al.*, 2010). As reações redox neste caso acontecem devido aos grupos N-pirrol e N-piridina que induzem a pseudocapacitância através de reações de troca de prótons (BYAMBASUREN *et al.*, 2016; FRACKOWIAK, 2007; XIAO *et al.*, 2012). Bianco *et al.* afirma que eletrodos de carbono com presença de N-espécies nem sempre apresentam picos de corrente faradaicas, mas um voltamograma no formato retangular. Isso ocorre porque a alta capacitância depende da sorção de íons, que aumenta por causa da heterogeneidade eletrônica diminuindo o intervalo HOMO-LUMO (BIANCO *et al.*, 2020). Vale lembrar ainda que a área da curva dos VCs está atrelada à

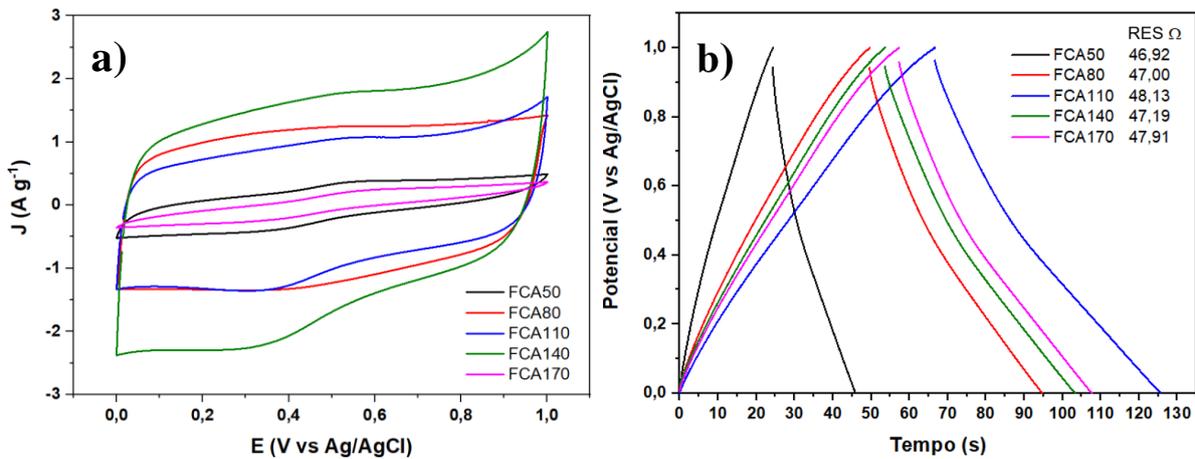
capacitância do eletrodo (CHEN *et al.*, 2010). Portanto, a amostra FCA140 apresenta a maior área de VC, indicando uma maior capacitância específica devido à contribuição da dupla camada elétrica e da corrente pseudocapacitiva. Já a amostra FCA170, apresenta a menor área capacitiva, indicando menor capacitância. Bianco *et al.* afirma que materiais de carbono que contenham uma quantidade de oxigênio por volta 10 %, podem apresentar alta resistividade, o que prejudica a capacitância, e que uma quantidade de 2 a 5 % pode afetar positivamente a capacitância (BIANCO *et al.*, 2020). Olhando para a Figura 6.2, é possível identificar que a amostra FCA170 possui 10,6 % de oxigênio, o que pode ser o motivo para seu desempenho abaixo da média.

Kim *et al.* reportou um comportamento similar em nanoesferas de carbono microporosas altamente dopadas de N que demonstraram uma alta condutividade e armazenamento de energia. Ao dopar o material de N, foi possível conseguir a incorporação de grupos pirrol e piridina, responsáveis pelo aumento da pseudocapacitância (KIM; KIM; MOON, 2017). A alta capacitância no caso da amostra FCA140 se justifica quando o XPS é analisado (Tabela 6.3), que aponta quase 20 % de piridina. Tal fato implica em um aumento da capacitância específica por causa da maior contribuição de centros ativos nitrogenados formados durante os estágios de oxidação, afetando a capacitância geral das reações redox na interface do eletrodo/eletrólito. O tempo de oxidação mostra-se, sem sombra de dúvidas, que é um importante parâmetro a ser controlado, pois afeta diretamente na capacitância específica do eletrodo. O tempo de 140 min, no caso do feltro utilizado, indica ser um bom tempo de oxidação para produzir específicos grupos nitrogenados que potencializam a pseudocapacitância do eletrodo de supercapacitor.

A contribuição dos grupos nitrogenados por meio de reações redox também pode ser evidenciada pelas curvas galvanostáticas de carga/descarga, apresentadas na Figura 6.6b. O comportamento puramente governado por dupla camada elétrica se caracteriza pela forma linear da curva de carga/descarga, com forma semelhante à de um triângulo (GONZÁLEZ *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). No entanto, as FCA apresentam uma falta de linearidade, mais evidente na curva de descarga, em aproximadamente 0,4 V. O que se caracteriza pelo processo controlado pela redução de grupos nitrogenados piridínicos e pirrólicos, corroborando com o comportamento, em potenciais semelhantes, das VCs apresentadas na Figura 6.6a. Assim, uma importante contribuição desses grupos redox nitrogenados foi aumentar o tempo de descarga, caracterizado pela mudança do

perfil linear em 0,4 V. Nas curvas de carga/descarga também é visualizada uma menor contribuição da queda de iR (que é a diferença de tensão entre o último ponto da carga e o primeiro ponto da descarga) devido ao aumento da condutividade elétrica associada à presença desses grupos nitrogenados piridínicos originados dos diferentes tempos de oxidação.

Figura 6.6 – a) voltametria cíclica em 2 M H_2SO_4 a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e b) curvas galvanostáticas de carga/descarga em corrente contínua de 10 mA.



A resistência equivalente em série (RES) é um importante parâmetro para analisar o desempenho dos dispositivos capacitivos. Existem vários fatores que influenciam seu aumento como contato elétrico, condutividade do eletrólito, coletor de corrente e resistência do material do eletrodo (GONZÁLEZ *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2015). O RES das amostras de FCA foi determinado nas Equações 6.1 e 6.2 (TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003).

$$RES = \frac{\text{queda } iR}{\Delta i} \quad (6.1)$$

onde,

$$\Delta i = |i_{charge}| + |i_{discharge}| \quad (6.2)$$

As curvas de carga/descarga, ilustradas na Figura 6.6b, foram usadas para calcular a capacitância específica (Equação 6.3), densidade de energia (Equação 6.4) e densidade de potência (Equação 6.5), valores que são apresentadas nas Figuras 6.7a e 6.7b.

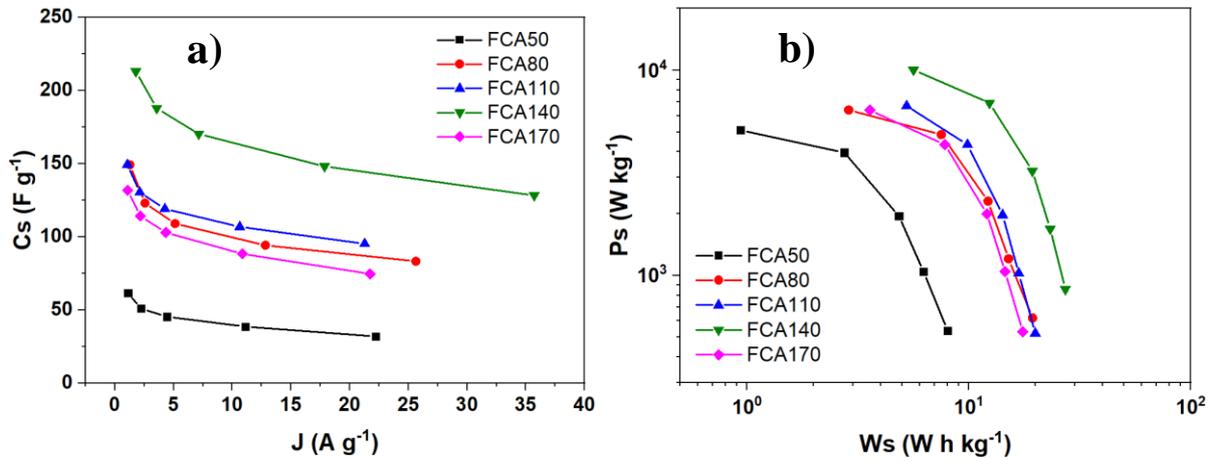
$$C_s = \frac{It_d}{E_2 m} \quad (6.3)$$

$$W_s = \frac{1}{2} C_s E_2^2 \quad (6.4)$$

$$P_s = \frac{W_s}{t_d} \quad (6.5)$$

onde C_s é a capacitância específica, I é a corrente aplicada (A), t_d é o tempo de descarga (s), E_2 é o range de tensão durante a descarga (V), W_s é a densidade de energia gravimétrica e P_s é a densidade de potência gravimétrica (RODRIGUES *et al.*, 2018). A Figura 6.7a apresenta valores de capacitância específica vs. densidade de corrente. Apesar da área específica superficial mais alta de FCA110, os valores de capacitância específica são semelhantes aos das amostras FCA80 e FCA170, mas ainda abaixo do valor da FCA140. Cabe salientar que não há linearidade entre área superficial específica com os valores obtidos de capacitância específica. Esses resultados revelam que há outras contribuições que afetam o desempenho da capacitância. Isso pode ter ocorrido porque o processo capacitivo também depende de contribuições faradaicas relacionadas aos grupos nitrogenados. FCA140 apresentou o melhor valor de capacitância específica 213 F g⁻¹ contra 150 F g⁻¹ para FCA80 e FCA110 em 2 A g⁻¹ de densidade de corrente. Esses resultados são consistentes com as curvas VC e podem estar relacionados à quantidade de grupos nitrogênio, especificamente N-piridina, presentes no FCA140.

Figura 6.7 – a) capacitância específica vs. densidade de corrente e b) densidade de potência gravimétrica vs. densidade de energia gravimétrica.



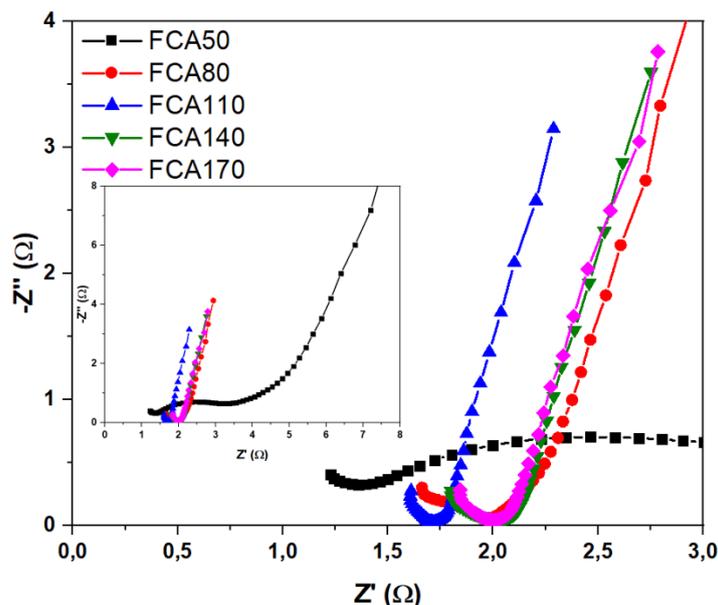
Seguindo a mesma linha de resultados apresentada anteriormente, a Figura 6.7b apresenta o gráfico de Ragone com o desempenho de supercapacitor superior para FCA140. O valor máximo da densidade de energia gravimétrica foi de $27\ W\ h\ kg^{-1}$ para FCA140. Já o valor máximo de densidade de potência gravimétrica foi de $7\ kW\ kg^{-1}$ também para a amostra FCA140. A Tabela 6.5 apresenta os valores de C_s , W_s e P_s para todas as amostras.

Tabela 6.5 – Valores de C_S , W_S e P_S para todas as amostras.

	$I (A)$	$J (Ag^{-1})$	$C_S (Fg^{-1})$	$W_S (Whkg^{-1})$	$P_S (Wkg^{-1})$
FCA50	5	1,11	61,61	8,02	537,74
	10	2,22	51,08	6,25	1042,7
	20	4,44	45,40	4,84	1947,0
	50	11,1	38,74	2,74	3967,0
FCA80	5	1,28	149,3	19,3	619,37
	10	2,56	123,1	15,1	1205,0
	20	5,13	109,1	12,2	2300,5
	50	12,8	94,28	7,51	4855,5
FCA110	5	1,06	149,4	19,9	521,42
	10	2,13	130,4	16,8	1024,0
	20	4,25	119,2	14,2	1970,1
	50	10,6	106,7	9,86	4335,8
FCA140	5	1,78	213,1	27,2	856,15
	10	3,57	187,9	23,2	1685,5
	20	7,14	170,4	19,3	3227,3
	50	17,9	148,2	12,4	6926,3
FCA170	5	1,07	132,0	17,5	531,08
	10	2,17	114,2	14,6	1041,6
	20	4,35	103,0	12,1	1996,8
	50	10,9	88,36	7,80	4332,1

A Figura 6.8 mostra o diagrama de Nyquist, que consiste em um plano complexo de coordenadas cartesianas. A parte real (Z') está relacionada aos termos resistivos e a parte imaginária ($-Z''$) está associada com os termos capacitivos (JANG; OH, 2004). Em altas frequências, a curva intercepta o eixo real (Z') do gráfico de Nyquist. Nesse ponto, o supercapacitor se comporta como uma resistência, que é governada pela resistência do eletrólito. Os valores obtidos foram 1,75 ohm para FCA110 e 2,0 ohms para as amostras FCA80, FCA140 e FCA170. O valor para FCA50 foi estimado em aproximadamente 1,25 ohm. Esses resultados representam a resistência do eletrólito nas diferentes estruturas de poros.

Figura 6.8 – Diagrama de Nyquist das amostras de FCA, inserido: imagem completa.



Pode-se ver facilmente que não há diferença fundamental entre as amostras FCA80, FCA110, FCA140 e FCA170 em baixa frequência. Ao tomar a inclinação da reta paralela ao eixo y, verifica-se que as inclinações são iguais para todas as amostras, exceto para FCA50. Vários fatores podem influenciar esses resultados. Levando-os em consideração, a alta penetrabilidade do eletrólito em toda a superfície dos poros pode contribuir para os resultados de impedância. Porém, com baixa penetrabilidade, apenas uma parte dos poros pode contribuir para os resultados. Também é necessário ressaltar que a frequência de dispersão pode estar associada à distribuição do tamanho dos poros e ao volume total dos poros (TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003).

Além disso, diferentes características dos poros podem contribuir para o comportamento capacitivo. Uma análise mais detalhada na Tabela 6.2 revela que a FCA140 tem uma quantidade menor de volume de microporos. Sabe-se que os macroporos facilitam o acesso dos íons do eletrólito, enquanto os microporos atuam de forma oposta. Os resultados mostram que todas as amostras têm aproximadamente a mesma quantidade de volume total de poros (~3 nm). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos para as amostras FCA80, FCA110, FCA140 e FCA170. Conforme mencionado anteriormente, a funcionalidade da superfície desempenha um papel importante na resposta capacitiva. No entanto, o efeito da funcionalidade não é observado nos diagramas de Nyquist. O efeito da funcionalidade foi melhor observado nas curvas VC (Figura 6.6a).

De forma geral, os dados apresentados mostraram que os diferentes tempos de oxidação influenciaram diretamente na formação dos grupos funcionais superficiais das amostras. Assim, demonstrando que não apenas o tamanho da área específica superficial contribui para a capacitância dos eletrodos, mas de forma não menos importante, os grupos funcionais oxigenados e nitrogenados exercem uma grande influência na capacitância específica dos dispositivos.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho de tese foram obtidos eletrodos de supercapacitor a partir de FC e FCA provenientes de fibras de poliacrilonitrila têxtil oxidadas, que foram caracterizados e aplicados conforme o objetivo proposto no trabalho. A principal contribuição tecnológica e científica desta tese foi produzir um conhecimento aprofundado sobre a química de superfície, área específica superficial e capacitância específica das amostras produzidas, já que estas são características importantes dos eletrodos de supercapacitor. Para isso, foram realizadas diversas variações nas rotas de produção dos feltros, a fim de produzir um número considerável de amostras diferentes e com isso, foi possível analisar suas particularidades e identificar as amostras mais adequadas à aplicação como eletrodos de supercapacitor. Este estudo demonstrou que o processo de oxidação/estabilização da fibra PAN têxtil não exerce influência na formação dos tipos de grupos funcionais tanto da FC quanto da FCA, mas influencia na quantidade de oxigênio e em sua relação com o carbono presente nas amostras. No entanto, a temperatura de carbonização pode alterar a formação de grupos funcionais, podendo excluir completamente alguns grupos em altas temperaturas. Após a análise das rotas de produção dos feltros, foi identificado que o tempo de 140 min de oxidação térmica é ideal para melhor desempenho dos eletrodos na aplicação como supercapacitor. Foram também identificadas duas melhores temperaturas de carbonização das fibras, sendo 800 e 900 °C as temperaturas que tiveram melhor desempenho eletroquímico. O processo de limpeza em HNO₃, escolhido neste trabalho, acabou prejudicando o desempenho eletroquímico das amostras criando grupos carboxílicos na superfície, o que causou o aumento de suas resistências em série. A amostra FC140_800, apesar da baixa área superficial, devido a falta do processo de ativação, apresentou um valor de capacitância específica equivalente aos das amostras ativadas. Isso demonstra que, se aprimorados os processos, a ativação poderia ser utilizada para melhorar ainda mais a capacitância específica. Além disso, a amostra com melhor desempenho eletroquímico foi a FCA140 com 230 F g⁻¹, com somente 177 m² g⁻¹ de área específica superficial, provavelmente devido aos grupos nitrogenados presentes na estrutura de carbono.

8 TRABALHOS FUTUROS

São apresentados a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros e para a continuação desse estudo:

- a. Fazer um estudo de diferentes funcionalizações nas FCA têxteis, como oxidação eletroquímica e tratamento superficial com ureia, para incorporação de outros tipos de grupos funcionais, tanto oxigenados quanto nitrogenados e sua avaliação quanto a performance eletroquímica capacitiva;
- b. Deposição de outros tipos de materiais carbonosos, como grafeno e nanotubo de carbono, a fim de melhorar a performance capacitiva dos eletrodos;
- c. Aplicação desses eletrodos de FC e FCA como eletrodos de baterias de íons de Li;
- d. Investigação desses materiais com outros tipos de eletrólitos, como eletrólitos orgânicos ou sólidos poliméricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D. A. L. **Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia**. 215 f. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

AMARAL JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de compósitos à base de fibras de carbono e fibras de carbono ativadas aplicados a materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência em micro-ondas de 8,2-12,4 GHz**. 207 f. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

AMARAL JUNIOR, M. A.; BALDAN, M. R. **Rotina de ajuste do espectro Raman de primeira ordem para materiais carbonosos**. São José dos Campos: INPE, 2017.

ASLANI, M. **Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors)**. 2012. Disponível em: <http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/aslani1/>. Acesso em: 21 fev. 2017.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2.ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BARZEGAR, F. *et al.* Preparation and characterization of porous carbon from expanded graphite for high energy density supercapacitor in aqueous electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 309, p. 245–253, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.097>.

BATES, J. *et al.* Design of porous carbons for supercapacitor applications for different organic solvent-electrolytes. **C**, v. 7, n. 1, p. 1–17, 2021.

BATISTA, A. F.; RODRIGUES, A. C.; BALDAN, M. R. Compósito de polianilina e fibra de carbono ativada para aplicação em eletrodo de supercapacitores. In: **WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 11., 2020. Anais...**

São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2020. p. 6.

BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: materials, systems, and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527646661>.

BEYSSAC, O. New trends in Raman spectroscopy: from high-resolution geochemistry to planetary exploration. **Elements**, v. 16, n. 2, p. 117–122, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/GSELEMENTS.16.2.117>.

BHARATHIDASAN, P. *et al.* Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping. **FlatChem**, v. 11, p. 24–31, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.10.001>.

BIAN, L. J. *et al.* Self-doped polyaniline on functionalized carbon cloth as electroactive materials for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 64, p. 17–22, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.012>.

BIANCO, A. *et al.* Carbon science perspective in 2020: current research and future challenges. **Carbon**, v. 161, p. 373–391, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.055>.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://doi.org/citeulike-article-id:4074706>.

BYAMBASUREN, U. *et al.* The particle size effect of N-doped mesoporous carbons as oxygen reduction reaction catalysts for PEMFC. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 6, p. 1831–1836, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0030-9>.

CAO, Y. *et al.* Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation. **Electrochimica Acta**, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.069>.

CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CORREIA, P. F. M. M.

Evolution of porosity of activated carbon fibres prepared from pre-oxidized acrylic fibres. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 264, n. October 2017, p. 176–180, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.027>.

CHEN, L. F. *et al.* Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. **ACS Nano**, v. 6, n. 8, p. 7092–7102, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn302147s>.

CHEN, W. *et al.* Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes. **Chemical Communications**, v. 46, n. 22, p. 3905–3907, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c000517g>.

CHUNG, D. D. L. **Carbon fiber composites**. Washington: Butterworth-Heinemann, 1994.

CONWAY, B. E. **Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications**. New York: Springer, 1999.

CUESTA, A. *et al.* Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1523–1532, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1).

CUÑA, A. *et al.* Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 95–103, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.063>.

DEL'ARCO JUNIOR, A. P. **Análise e desenvolvimento do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da estabilização oxidativa das fibras de poliacrilonitrila**. 127 f. 1997. - Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

DIEZ, N. *et al.* Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors. **Materials Letters**, v. 136, p. 214–217, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.017>.

DO AMARAL JUNIOR, M. A. *et al.* Study of reflection process for nickel coated activated carbon fiber felt applied with electromagnetic interference shielding. **Journal**

of Materials Research and Technology, v. 8, n. 5, p. 4040–4047, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.014>.

DUBININ, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 457–467, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90078-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90078-X).

ELCAP. Voltagram of a supercapacitor with pseudocapacitance compered with other capacitor voltagrams. 2013. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Voltagram-Dutchtxt.png>. Acesso em: 22 jul. 2021.

FALLOU, H. *et al.* Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths: modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 544–555, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.056>.

FANG, Y. *et al.* Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 24, n. 47, p. 6348–6355, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201202774>.

FERREIRA, C. S. **Síntese e caracterização da mistura ternária de óxido Ni-Co-Sn para aplicações em capacitores eletroquímicos.** 115 f. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

FERREIRA, O. P. *et al.* Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464–467, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200039>.

FERREIRA, S. R. **Modificação da superfície de fibras de carbono por processo de descarga corona e estudo das características de adesão.** 179 f. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FOURNEL, L. *et al.* External capillary condensation and adsorption of VOCs onto

activated carbon fiber cloth and felt. **Environmental Technology**, v. 26, n. 11, p. 1277–1287, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593332608618598>.

FRACKOWIAK, E. Carbon materials for supercapacitor application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 15, p. 1774–1785, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b618139m>.

FRACKOWIAK, E.; ABBAS, Q.; BÉGUIN, F. Carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 226–240, 2013. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60028-5).

GAO, F. *et al.* Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 1134–1141, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.005>.

GINEYS, M. *et al.* Grafting of activated carbon cloths for selective adsorption. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 522–527, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.257>.

GONG, Y. *et al.* Partial degradation of levofloxacin for biodegradability improvement by electro-Fenton process using an activated carbon fiber felt cathode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 320–328, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.064>.

GONZÁLEZ, A. *et al.* Review on supercapacitors: technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.

GOODENOUGH, J. B.; ABRUNA, H. D.; BUCHANAN, M. V. Basic research needs for electrical energy storage. In: WORKSHOP ON ELECTRICAL ENERGY STORAGE, 2007. **Proceedings...** 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2172/935429>.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982. ISSN 0942-9352.v. 2 Disponível em: https://doi.org/10.1524/zpch.1969.63.1_4.220.

GRIBANOV, A. V.; SAZANOV, Yu N. Polyacrylonitrile: carbonization problems. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 919–932, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1070427208060013>.

H2SYS. **Electric storage system**. 2020. Disponível em: <https://www.h2sys.fr/en/electric-storage-system/>. Acesso em: 28 nov. 2020.

HU, S. *et al.* High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 270, n. x, p. 106–112, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.063>.

HULICOVA-JURCAKOVA, D. *et al.* Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 3, p. 438–447, 2009a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801236>.

HULICOVA-JURCAKOVA, D. *et al.* Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 11, p. 1800–1809, 2009b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801100>.

IBRAHIM ABOUELAMAIEM, D. *et al.* New insights into the electrochemical behaviour of porous carbon electrodes for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 19, p. 337–347, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.014>.

INAGAKI, M. **New carbons: control of structure and functions**. Oxford: Elsevier Science, 2000.

JAIN, M. K. *et al.* Conversion of acrylonitrile-based precursors to carbon fibres. **Journal of Materials S**, v. 22, p. 301–312, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf01160585>.

JAMES, J. L. **Carbon fibers**. California: Menlo Park, 1983.

JANG, E.; CHOI, S. W.; LEE, Ki B. Effect of carbonization temperature on the physical properties and CO₂ adsorption behavior of petroleum coke-derived porous carbon. **Fuel**, v. 248, p. 85–92, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.051>.

JANG, J. H.; OH, S. M. Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 4, p. A571, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1647572>.

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1561–1565, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-V](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V).

JIA, S. *et al.* An efficient preparation of N-doped mesoporous carbon derived from milk powder for supercapacitors and fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 527–534, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.196>.

KALASHNIK, A. T. The role of different factors in creation of the structure of stabilized acrylic fibres. **Fibre Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 10–17, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1022999822618>.

KARATHANOS, V. T.; KANELLOPOULOS, N. K.; BELESSIOTIS, V. G. Development of porous structure during air drying of agricultural plant products. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 2, p. 167–183, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(95\)00058-5](https://doi.org/10.1016/0260-8774(95)00058-5).

KHAYYAM, H. *et al.* PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: experimental and mathematical modelling. **Progress in Materials Science**, v. 107, p. 100575, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100575>.

KIM, C.; KIM, K.; MOON, J. H. Highly N-doped microporous carbon nanospheres with high energy storage and conversion efficiency. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 25–27, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14686-1>.

KIM, K. H. *et al.* Surface amending effect of N-doped carbon-embedded NiO films for multirole electrochromic energy-storage devices. **Applied Surface Science**, v. 537, p. 147902, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147902>.

KIM, K. W. *et al.* Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method. **Journal of**

Environmental Management, v. 203, p. 872–879, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.015>.

KOPEĆ, M. *et al.* Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials. **Progress in Polymer Science**, v. 92, p. 89–134, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.003>.

KULARATNA, N. **Energy storage devices for electronic systems**. New York:

Elsevier, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407947-2.00003-1>.

LI, H. *et al.* Capacitance improvements of V4C3Tx by NH3 annealing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 923–930, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.111>.

LI, J. *et al.* Synthesis of SnO2-activated carbon fiber hybrid catalyst for the removal of methyl violet from water. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 194, p. 1–8, 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.12.007>.

LI, K. B. *et al.* Studies on the equivalent serial resistance of carbon supercapacitor.

Electrochimica Acta, v. 174, p. 596–600, 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.008>.

LI, X. Fei *et al.* Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen-doping in thermally treated graphene with ammonia. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–10, 2016.

Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep23495>.

LINARES-SOLANO, A.; CAZORLA-AMORÓS, D. Adsorption on activated carbon fibers. In: BOTTANI, J.; TASCÓN, J. M. D. **Adsorption by carbons**. [S. l.]: Elsevier, 2008. p. 431–454. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-008044464-2.50021-3>.

LINGLING, Qi *et al.* Pore characterization of different types of coal from coal and gasoutburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach.

International Journal of Mining Science and Technology, v. 27, p. 371–377, 2017.

LIU, B. *et al.* Oxygen and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets derived from

Perilla frutescens for high volumetric performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 341, p. 309–317, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.022>.

LIU, G. *et al.* Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 1–2, p. 156–165, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.025>.

MA, C. *et al.* Carbon black-based porous sub-micron carbon fibers for flexible supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 537, p. 147914, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147914>.

MAO, Q. *et al.* Predicting cost-effective carbon fiber precursors: unraveling the functionalities of oxygen and nitrogen-containing groups during carbonization from ReaxFF simulations. **Carbon**, v. 159, p. 25–36, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.008>.

MAO, X.; HATTON, T.; RUTLEDGE, G. A review of electrospun carbon fibers as electrode materials for energy storage. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 13, p. 1390–1401, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/1385272811317130006>.

MARCUZZO, J. S. *et al.* Influence of thermal treatment on mechanical properties of activated carbon fibers. In: ANNUAL WORLD CONFERENCE ON CARBON, 2010, Clemson. **Proceedings...** Clemson: [s. n.], 2010. p. 3–4.

MARCUZZO, J. S. **Fibra de carbono ativada**: produção ultrarrápida a partir da PAN têxtil. [S.l.]: Novas Edições Acadêmicas, 2012.

MARQUES, S. C.R. *et al.* Pharmaceuticals removal by activated carbons: role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 233–244, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.101>.

MATSUSHIMA, J. T. *et al.* 3D-interconnected framework binary composite based on polypyrrole/textile polyacrylonitrile-derived activated carbon fiber felt as supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 13, p.

10225–10233, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03568-4>.

MCA SERVICES. **Porosimetry**. 2021. Disponível em:
<http://www.mcaservices.co.uk/porosimetry.htm>. Acesso em: 12 maio 2021.

MELLI, R. C. **Estudo da influência de parâmetros de processo na obtenção de fibra de carbono a partir de precursor PAN têxtil oxidado**. 77 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011. Disponível em:
[http://www.bibl.ita.br/viiiencita/Integracao de um ambiente cooperativo de simulacao.pdf](http://www.bibl.ita.br/viiiencita/Integracao%20de%20um%20ambiente%20cooperativo%20de%20simulacao.pdf).

MENEZES, R. L. C. B.. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H₂S do biogás**. 85 f. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MILLER, E. E.; HUA, Y.; TEZEL, F. H. Materials for energy storage: review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 20, p. 30–40, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.009>.

MILLER, J. R. Perspective on electrochemical capacitor energy storage. **Applied Surface Science**, v. 460, p. 3–7, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.018>.

MOCHIDA, I. *et al.* Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. **Carbon**, v. 38, n. 2, p. 227–239, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00179-7).

MORDOR INTELLIGENCE. **Carbon fiber market: growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts (2021 - 2026)**. 2020. Disponível em:
<https://www.researchandmarkets.com/reports/4536316/carbon-fiber-market-growth-trends-covid-19>. Acesso em: 21 jan. 2021.

MORENO-FERNÁNDEZ, G. *et al.* Ball-milling-enhanced capacitive charge storage of activated graphene in aqueous, organic and ionic liquid electrolytes. **Electrochimica**

Acta, v. 370, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137738>.

MORGAN, P. **Carbon fibers and their composites**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

MUNHOZ, M. G. C. **Compósito nanoestruturado de esferas de carbono poroso sobre feltro de fibra de carbono para eletrodos de supercapacitores**. 96 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos,, 2020. Disponível em: <urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E9NUHP>.

NABAIS, J. M. V.; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. From commercial textile fibres to activated carbon fibres: chemical transformations. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1, p. 100–108, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.031>.

NASCENTE, P. A. P. Caracterização de materiais por espectroscopia de fotoelétrons. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010. **Anais...** Campos do Jordão: [s. n.], 2010. p. 6113–6118.

NIAN, Y.-R.; TENG, H. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 8, p. A1008, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1490535>.

PAMULA, E.; ROUXHET, P. G. Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibres. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1905–1915, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00177-5).

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.

PELS, J. R. *et al.* Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1641–1653, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6).

PEREPELKIN, K. E. Oxidized (cyclized) polyacrylonitrile fibres - Oxypan: a review.

Fibre Chemistry, v. 35, n. 6, p. 409–416, 2003.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1421–1432, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>.

RAYMUNDO-PIÑERO, E. *et al.* Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2498–2507, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.022>.

RODRIGUES, A. C. *et al.* N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 1, p. 141–149, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00799-7>.

RODRIGUES, A. C. *et al.* Ag@Activated carbon felt composite as electrode for supercapacitors and a study of three different aqueous electrolytes. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1–6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0530>.

RODRIGUES, A. C. **Caracterização de fibras de carbono ativado: aplicação em supercapacitores utilizando deposição de ferro e prata.** 92 f. 2018. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2018.

RODRIGUES, A. C. *et al.* N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 1, p. 141–149, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00799-7>.

RUOWEN, F.; HANMIN, Z.; YUN, L. The reduction property of activated carbon fibers. **Carbon**, v. 31, n. 7, p. 1089–1094, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90060-N](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90060-N).

SADEZKY, A. *et al.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous

materials: spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>.

SAHA, U.; JAISWAL, R.; GOSWAMI, T. H. A facile bulk production of processable partially reduced graphene oxide as superior supercapacitor electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 386–404, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.203>.

SANTANA JÚNIOR, J. A. **Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂**. 199 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SANTOS, A. L. **Estudo da modificação superficial de fibras de carbono por meio de tratamentos a plasma para o aumento da adesão na interface de compósitos de fibra de carbono/Pps**. 155 f. 2015. - Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

SHI, H. Activated carbons and double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 10, p. 1633–1639, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5).

SIM, K. Mi *et al.* Development and evaluation of antimicrobial activated carbon fiber filters using *Sophora flavescens* nanoparticles. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 291–297, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.002>.

SING, K. S.W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, n.11, p.2201-2218, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527619474.ch11>.

SOARES, Á. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 154 f. 2001. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

STAŃCZYK, K. *et al.* Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS. **Carbon**, v. 33, n. 10, p. 1383–1392, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00084-Q](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00084-Q).

- SUÁREZ, A. C. **Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía**. 222 f. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Universidad de la República, Montevideo, 2014.
- TABERNA, P. L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. A292, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.1543948>.
- TARAZONA, P. Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches. **Surface Science**, v. 331–333, n. PART B, p. 989–994, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00170-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00170-0).
- THOMAS, C. R. **Essentials of carbon-carbon composites**. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1993.
- VÁZQUEZ-SANTOS, M. B. *et al.* Comparative XRD, Raman, and TEM study on graphitization of PBO-derived carbon fibers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 257–268, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp2084499>.
- WANG, A.; LI, Y. Y.; RU, J. The mechanism and application of the electro-Fenton process for azo dye Acid Red 14 degradation using an activated carbon fibre felt cathode. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 11, p. 1463–1470, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.2450>.
- WANG, K. *et al.* Bio-inspired hollow activated carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitors with high volumetric performance. **Materials Letters**, v. 174, p. 249–252, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.063>.
- WANG, S. *et al.* Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN-based carbon fiber. **Ceramics International**, v. 32, n. 3, p. 291–295, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.014>.
- WARNER, S. B.; PEEBLES, L. H.; UHLMANN, D. R. Oxidative stabilization of acrylic fibres - Part 1 oxygen uptake and general model. **Journal of Materials Science**, v. 14, n. 3, p. 556–564, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00772714>.

- WEI, Q. *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1574–1602, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal5031574>.
- WEIDENTHALER, C. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic studies of PAN-based ordered mesoporous carbons (OMC). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, n. 1–3, p. 238–243, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.015>.
- WU, K.-H. *et al.* Preparation of magnetic expanded graphite with microwave absorption and infrared stealth characteristics. **Materials Express**, v. 7, n. 6, p. 500–508, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/mex.2017.1400>.
- XIAO, F. *et al.* Coating graphene paper with 2D-assembly of electrocatalytic nanoparticles: a modular approach toward high-performance flexible electrodes. **ACS N**, v. 6, n. 1, p. 100–110, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn202930m>.
- XIE, H. J.; GÉLINAS, B.; ROCHEFORT, D. Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids. **Electrochemistry Communications**, v. 66, p. 42–45, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.019>.
- XU, B. *et al.* Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 2118–2124, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.077>.
- YANG, J. *et al.* Highly nitrogen-doped graphitic carbon fibers from sustainable plant protein for supercapacitor. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 226–235, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.013>.
- YE, Z. *et al.* Nitrogen and oxygen-codoped carbon nanospheres for excellent specific capacitance and cyclic stability supercapacitor electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 1166–1173, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.070>.
- YUSOF, N.; ISMAIL, A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile

(PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 1–13, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.001>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>.

ZHANG, L. *et al.* Hierarchical porous carbon nano fibers as binder-free electrode for high-performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 189–196, 2016.

ZHANG, Z. *et al.* The carbonization temperature effect on the electrochemical performance of nitrogen-doped carbon monoliths. **Electrochimica Acta**, v. 242, p. 100–106, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.016>.

ZHAO, L. *et al.* Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 22, n. 45, p. 5202–5206, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201002647>.

ZHAO, Y. *et al.* Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation. **Nature Communications**, v. 4, p. 1–7, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms3390>.

ZHOU, F. *et al.* Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: implications for the removal of organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 953–960, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.034>.

ZHU, X. *et al.* Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials. **Chemical Engineering Science**, v. 181, p. 36–45, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.02.004>.

ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocrômico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727–732, 2000.

ZULIANI, J. E. *et al.* Contribution of surface oxygen groups to the measured capacitance of porous carbon supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 395, n.

February, p. 271–279, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.046>.

ANEXO A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A.1 Artigos completos publicados em periódicos

1. SILVA, E. L.; CUNA, A.; CADORIN, M.; MARCUZZO, J. S.; RADTKE, C.; BALDAN, M. R.; **RODRIGUES-SIQUELI, A. C.**; MALFATTI, C. F. Influence of the Support and SnO₂ Content on the Electrocatalytic Properties of PdSn/C Electrocatalysts for EOR in Alkaline Medium. **Waste and Biomass Valorization** 1 (2021) 1-12 (JCR=3,703).
2. BLANCO, G. C.; MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; CUNA, A.; PINA, A. C.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Process of converting human hair into hollow carbon filament for electrochemical capacitor. **Materia-Rio de Janeiro** 26 (2021) 1-7 (JCR=0.174).

DOI 10.1590/S1517-707620210002.1264
3. MATSUSHIMA, J. T.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; CUÑA, A.; BALDAN, M. R. 3D-interconnected framework binary composite based on polypyrrole/textile polyacrylonitrile-derived activated carbon fiber felt as supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 31 (2020) 10225-10233 (JCR=2.22).

DOI 10.1007/s10854-020-03568-4.
4. BATISTA, A. F.; OLIVEIRA, A. P. S.; **RODRIGUES, A. C.**; AMARAL JUNIOR, M. A.; MINEIRO, S. L.; BALDAN, M. R. Investigation of different graphite morphologies for microwave absorption at X and Ku-band frequency range. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** (2020) 1-10 (JCR=2.22).

DOI 10.1007/s10854-020-04443-y.
5. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; OLIVEIRA, A. P. S.; MATSUSHIMA, J. T.; CUÑA, A.; MARCUZZO, J. S.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R.,

High-performance supercapacitor electrode based on activated carbon fiber felt/iron oxides, **Materials Today Communications** 21 (2019) 100553 (JCR=2.678).

DOI 0.1016/j.mtcomm.2019.100553.

6. BLANCO, G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Preparação de cabelo caucasiano como material carbonoso, **Revista Brasileira de Aplicações do Vácuo** 38 (2019) 10-13.

DOI 10.17563/rbav.v38i1.1117.

7. **RODRIGUES, A. C.**; MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; FONTANA, A. B.; AMARAL-LABAT, G. A.; CUÑA, A.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode, **Journal of Porous Materials** 1 (2019) 1-9 (JCR=2.183).

DOI 10.1007/s10934-019-00799-7.

8. SILVA, AMANDA ARAÚJO; PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; **RODRIGUES, ALINE CASTILHO**; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ., Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor, **Applied Surface Science** 446 (2018) 201-208 (JCR=6.182).

DOI 10.1016/j.apsusc.2018.01.214.

9. PINA, A. C.; MARCUZZO, J. S.; CUÑA, A.; **RODRIGUES, A. C.**; BALDAN, M. R.; TANCREDI, N.; AMAYA, A., Supercapacitor Electrode Based on Activated Carbon Wool Felt, **C 4** (2018) 24.

DOI 10.3390/c4020024.

10. OLIVEIRA, A. P. S.; **RODRIGUES, A. C.**; QUIRINO, S. F.; VERGARA, D. E. F.; PINTO, S.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R., Study of the influence of Carbonyl iron particulate size as an electromagnetic radiation absorbing material

in 12.4 to 18 GHz (Ku) Band, **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications** 17 (2018) 619-627 (SJR=0.35).

DOI 10.1590/2179-10742018v17i41547.

11. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; QUIRINO, S. F.; CUÑA, A.; MARCUZZO, J. S.; MATSUSHIMA, J. T.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Ag@Activated Carbon Felt Composite as Electrode for Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes, **Materials Research** 22 (2018) 1-9 (JCR=1.468).

DOI 10.1590/1980-5373-mr-2018-0530.

A.2 Capítulo de livro

1. Nono, Daniel Alessandro; Barbosa, Anderson Luis; Junqueira, Bruno Carneiro; Teixeira, André Ferreira; **Rodrigues, Aline Castilho**. Coleta de requisitos do subsistema Bazooka CANSAT utilizado no segundo Cubedesign, in: **Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias**. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora (2020) 39-46. DOI 10.22533/at.ed.7442008044.
2. Marcuzzo, Jossano Saldanha; **Rodrigues, Aline Castilho**; Cuña, Andres; Tancredi, Nestor; Mendez, Eduardo; Bernardi, Heide Heloise; Baldan, Mauricio Ribeiro, Microporous Activated Carbon Fiber Felt from Brazilian Textile PAN Fiber: Preparation, Characterization and Application as Supercapacitor Electrode, in: **As Engenharias frente a Sociedade, a Economia e o Meio Ambiente** (2019) 42-54. DOI 10.22533/at.ed.3201925064.

A.3 Trabalhos apresentados em congressos

1. EMBOABA, D. G.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R.; BARROS, M. A. S. D.; JORGE, L. M. M. Prospecção de materiais carbonosos para o tratamento de águas contaminadas com manganês. In: I Web Encontro

- Nacional de Engenharia Química, 2021, Evento online. Anais do evento, 2021. v. 1.
2. MUNHOZ, M. G. C.; BATISTA, A. F.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Compósito de esferas e feltro de carbono ativado para aplicação como eletrodos de supercapacitores. In: XXIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 2020, Montevideo, 2020.
 3. BATISTA, A. F.; **RODRIGUES, A. C.**; MUNHOZ, M. G. C.; OLIVEIRA, A. P. S.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Método de polimerização espontânea de anilina sobre feltro de fibra de carbono. In: XXIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 2020, Montevideo, 2020.
 4. BATISTA, A. F.; **RODRIGUES, A. C.**; BALDAN, M. R. Síntese de polianilina por catálise de fibra de carbono. In: 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020, São José dos Campos. Anais do 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. São José dos Campos, 2020. p. 1-41.
 5. BATISTA, A. F.; **RODRIGUES, A. C.**; BALDAN, M. R. Compósito de polianilina e fibra de carbono ativada para aplicação em eletrodo de supercapacitores. In: 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020, São José dos Campos. Anais do 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. São José dos Campos, 2020. p. 1-41.
 6. **RODRIGUES, A. C.**; MUNHOZ, M. G. C.; OLIVEIRA, A. P. S.; BATISTA, A. F.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Effect of Different Carbonization Heat Treatment on Textile PAN-based Carbon Fiber Functional Chemical Surface. In: 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2020, São José dos Campos. Anais do 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. São José dos Campos, 2020. p. 1-41.
 7. **RODRIGUES, A. C.**; SANTOS, J. M. T.; MUNHOZ, M. G. C.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Study of the influence of the closing force on two

- electrode electrochemical cells. In: **10° Engineering and Space Technologies Workshop**, 2019, São José dos Campos.
8. **RODRIGUES, A. C.**; MUNHOZ, M. G. C.; FONTANA, A. B.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Effect of oxidation time on the manufacturing process of activated carbon felts and specific capacitance of supercapacitors. In: **10° Engineering and Space Technologies Workshop**, 2019, São José dos Campos.
 9. BLANCO, G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Blend transformation of human hair into carbon fiber felt. In: **10° Engineering and Space Technologies Workshop**, 2019, São José dos Campos.
 10. NONO, D. A.; BARBOSA, A. L.; TEIXEIRA, A. F.; **RODRIGUES, A. C.**; JUNQUEIRA, B. C.; PEREIRA, M., Requirements elicitation for the Bazooka CanSat used. In: **10° Engineering and Space Technologies Workshop**, 2019, São José dos Campos.
 11. MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R., Three-dimensional carbon/polypyrrole/MnO₂ ball-based composite on activated carbon fiber felt for application as supercapacitor electrodes. In: **10° Engineering and Space Technologies Workshop**, 2019, São José dos Campos.
 12. **RODRIGUES, A. C.**; MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; FONTANA, A. B.; AMARAL-LABAT, G. A.; CUNA, A.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Influence of Nitrogen Groups on the Capacitance of Supercapacitor Electrodes. In: **8° Brazilian Carbon Congress**, 2019, São João del Rei.
 13. BLANCO, G. C.; MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Process of Converting Caucasian Hair to Hollow Filament Carbon Fiber Felt. In: **8° Brazilian Carbon Congress**, 2019, São João del Rei.
 14. MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R., Carbon

- Sphere/Polypyrrole Balls on Activated Carbon Felt for Supercapacitor Electrodes.
In: **8° Brazilian Carbon Congress**, 2019, São João del Rei.
15. MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R., Effect of oxidation time and carbon deposition on carbon felt aiming application as supercapacitor: contribution of ions in aqueous electrolyte. In: **8° Brazilian Carbon Congress**, 2019, São João del Rei.
 16. BATISTA, A. F.; **RODRIGUES, A. C.**; MUNHOZ, M. G. C.; OLIVEIRA, A. P. S.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Spontaneous Polymerization of Aniline on Activated Carbon Fiber Felt. In: **8° Brazilian Carbon Congress**, 2019, São João del Rei.
 17. MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R., Electrochemical analysis of activated carbon fiber felt electrode with different thermal oxidation times for energy storage. In: **XXII Brazilian Symposium on Electrochemistry and Electroanalytical**, 2019, Ribeirão Preto.
 18. AMARAL-LABAT, G. A.; MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L.; BALDAN, M. R., Carbon micro- and nanospheres from Kraft lignin supported on carbon felt for application in supercapacitors. In: **XVIII Brazilian MRS Meeting**, 2019, Balneário Camboriú.
 19. OLIVEIRA, A. P. S.; **RODRIGUES, A. C.**; QUIRINO, S. F.; VERGARA, D. E. F.; PINTO, S.; REZENDE, M.; BALDAN, M. R., Study of the influence of carbonyl iron particle size as a material absorbing electromagnetic radiation in the frequency range 12.4 to 18 GHz (Ku band). In: **18° Brazilian Microwave and Optoelectronic Symposium, 13° Brazilian Congress of Electromagnetism**, 2018, Santa Rita do Sapucaí.
 20. MARCUZZO, J. S.; **RODRIGUES, A. C.**; PINHEIRO, B. S.; BATISTA, A. F.; CUNA, A.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R., Oxidation Degree Effect on

- Activated Carbon Fiber Felt for Supercapacitor Electrode. In: **Carbon**, 2018, Madrid.
21. PINHEIRO, B. S.; AMARAL JUNIOR, M. A.; MARCUZZO, J. S.; **RODRIGUES, A. C.**; VERGARA, D. E. F.; QUIRINO, S. F.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R., Electromagnetic shielding behavior using cobalt oxide electrodeposited onto activated carbon fiber felt. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal.
 22. MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; BATISTA, A. F.; MATSUSHIMA, J. T.; **RODRIGUES, A. C.**; CUNA, A.; MARCUZZO, J. S.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R., Study on two electrodes assembled electrochemical cell of Fe@ACF electrodes for application in supercapacitor. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal.
 23. SOUZA, M. A. M.; **RODRIGUES, A. C.**; BALDAN, M. R.; MENEZES, W. M. M.; H. H. Bernardi; SALES, R. C.; MATSUSHIMA, J. T., Recycling of aeronautical fabrication residues based on composites thermosetting of carbon fibers reinforced epoxy matrix for applications in energy storage systems. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal.
 24. SANTOS, J. M. T.; MARCUZZO, J. S.; **RODRIGUES, A. C.**; BALDAN, M. R., Influence of closing force on the symmetrical electrochemical cell of two electrodes using activated carbon fiber electrodes. In: **MetMat USP Symposium**, 2018, São Paulo.
 25. MUNHOZ, M. G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R., Synthesis and Characterization of Sustainable Porous Microspheres in the Production of Supercapacitor Electrodes. In: **MetMat USP Symposium**, 2018, São Paulo.
 26. BLANCO, G. C.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R., Caucasian Hair Preparation as Carbonaceous Material. In: **V CIMATech - Congress of Industrial Management and Aeronautical Technology**, 2018, São José dos Campos.

27. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; QUIRINO, S. F.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Increase of Electrical Conductivity by Metal Deposition in Brazilian Activated Carbon Felt. In: **XXXVIII Brazilian Congress of Vacuum Applications in Industry and Science**, 2017, São José dos Campos.
28. **RODRIGUES, A. C.**; FONTANA, A. B.; POLI, A. K. S.; ARRUDA, M. N.; LOIOLA, P. T. C.; MATSUSHIMA, J. T.; GONCALVES, E. S., Electrochemical characterization of RVC/PANI composite obtained from RVC of different Porosities and Heat Treatment Temperatures. In: **XXI Brazilian Symposium on Electrochemistry and Electroanalytical**, 2017, Natal.
29. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Influence of three different types of aqueous electrolytes on activated carbon fiber-silver composite as electrode for supercapacitor. In: **5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors**, 2017, Jena.
30. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Supercapacitors electrodes from activated carbon fiber decorated with Ag/Ni. In: **XVI Brazilian MRS Society Meeting**, 2017, Gramado.
31. MATSUSHIMA, J. T.; **RODRIGUES, A. C.**; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; GONCALVES, E. S., Binary Composites Based on Polypyrrole/Low Cost Textile Carbon Fibers for Applications as Supercapacitor Electrodes. In: **XVI Brazilian MRS Society Meeting**, 2017, Gramado.
32. LOPES, B. H. K.; PORTES, R. C.; MONTEIRO, A. S.; AMARAL JUNIOR, M. A.; MARCUZZO, J. S.; AMARAL-LABAT, G.; **RODRIGUES, A. C.**; GONCALVES, E. S.; QUIRINO, S. F.; BALDAN, M. R., Structural and morphological characterization of the foam powder. In: **XXXVIII Brazilian Congress of Vacuum Applications in Industry and Science**, 2017, São José dos Campos.

33. PINA, A. C.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; **RODRIGUES, A. C.**; BALDAN, M. R.; TANCREDI, N.; AMAYA, A., Supercapacitor Electrode Based on Activated Wool Felt Carbon. In: **International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection**, 2017, Lion.
34. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; MARCUZZO, J. S.; GONCALVES, E. S.; CUNA, A.; BALDAN, M. R., Iron Oxide Deposited on Activated Carbon Felt for Application as a Supercapacitor Electrode. In: **XXXVII Brazilian Congress of Vacuum Applications in Industry and Science**, 2016, Bauru.
35. FONTANA, A. B.; **RODRIGUES, A. C.**; PAULA, A. L.; BALDAN, M. R.; GONCALVES, E. S., Comparative study of first- and second-order Raman spectra of Reticulated Vitreous Carbon treated at different temperatures. In: **XV Brazilian MRS Society Meeting**, 2016, Campinas.
36. SILVA, E. L.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; **RODRIGUES, A. C.**; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Activated Carbon Fiber obtained from textile PAN fiber to electrodes for supercapacitor. In: **XV Brazilian MRS Society Meeting**, 2016, Campinas.
37. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Metal adsorption Process in Activated Carbon Fiber from textile PAN fiber. In: **XV Brazilian MRS Society Meeting**, 2016, Campinas.
38. **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, E. L.; MARCUZZO, J. S.; CUNA, A.; GONCALVES, E. S.; BALDAN, M. R., Influence of Barium and Manganese deposition on an activated carbon felt for use as supercapacitor electrode. In: **6º INCT-Nano Carbon Meeting**, 2016, Curitiba.
39. **RODRIGUES, A. C.**; BERNARDI, H. H.; OTUBO, J. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE UM AÇO MARAGING SEM COBALTO ENVELHECIDO. In: **I Congress of Industrial Management and Aeronautical Technology - 1 CIMATech**, 2014, São José dos Campos. I CIMATech -

Congress of Industrial Management and Aeronautical Technology. São José dos Campos, 2014. v. 1. p. 1-7.

40. **RODRIGUES, A. C.**; BERNARDI, H. H.; KAUFER, K. A.; MELLO, D. G. A.; OTUBO, J. ANÁLISE MECÂNICA DE UM AÇO MARAGING SEM ADIÇÃO DE COBALTO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO. In: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2014, Cuiabá. 21º CBECiMat**, 2014. v. 1. p. 5531-5538.
41. **RODRIGUES, A. C.**; BERNARDI, H. H.; KAUFER, K. A.; MELLO, D. G. A.; OTUBO, J. PROCESSAMENTO MECÂNICO E ENVELHECIMENTO DE UM AÇO MARAGING SEM COBALTO. In: **XX Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA**, 2014, São José dos Campos. **XX Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA - XX ENCITA/2014**, 2014. v. 1. p. 1-7.

A.4 Organização de eventos/congressos

1. RODRIGUES, I. P.; **RODRIGUES-SIQUELI, A. C.**; PEREIRA, Y. M. D.; BARBOSA, A. L.; BATISTA, C. L. G.; MATEUS, D. A. C.; MAIA, G. F. S.; BLANCO, G. C.; SILVA, I. L.; RODRIGUEZ, J. E. O.; LIMA, J. S. S.; DALLAMUTA, J.; CARDOSO, P. R. B. 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2021. (Congress).
2. RODRIGUES, I. P.; **RODRIGUES, A. C.**; PEREIRA, Y. M. D.; BARBOSA, A. L.; TEIXEIRA, A. F.; BATISTA, C. L. G.; MATEUS, D. A. C.; MAIA, G. F. S.; BLANCO, G. C.; SILVA, I. L.; RODRIGUEZ, J. E. O.; LIMA, J. S. S.; DALLAMUTA, J.; MUNHOZ, M. G. C.; TENORIO, P. I. G.; CARDOSO, P. R. B. 11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2020. (Congress).
3. **RODRIGUES, A. C.**; BATISTA, C. L. G.; MATEUS, D. A. C.; DIAS, G. S.; BLANCO, G. C.; MOREIRA, H. J. P.; RODRIGUES, I. P.; SILVA, I. L.; LIMA, J. S. S.; LEONARDO, J. M. P.; FLAUSINO, J. C. M.; MUNHOZ, M. G. C.;

- SILVA JUNIOR, M. W.; TENORIO, P. I. G.; PEREIRA, Y. M. D. 10º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2019. (Congress).
4. TAVARES, F. O.; HOTT, G.; MOREIRA, H. J. P.; RODRIGUES, I. P.; LIMA, J. S. S.; ASECIO, J. C. R.; LEONARDO, J. M. P.; CAMARGO, L.; PEREIRA, M.; TENORIO, P. I. G.; PEREIRA, Y. M. D.; **RODRIGUES, A. C.**; SILVA, A. C. P.; TEIXEIRA, A. F.; JUNQUEIRA, B. C.; CERQUEIRA, C. S.; BURGER, E. E.; CARDOSO, P. R. B.; RIBEIRO, R. S.; FERREIRA, R. M.; OLIVEIRA, M. M.; BARON, I. F. R.; RODRIGUEZ, J. E. O.; SILVA, I. L. 2º Cubedesign. 2019. (Contest).
 5. RODRIGUES, I. P.; LIMA, J. S. S.; PEREIRA, Y. M. D.; TENORIO, P. I. G.; YASSUDA, I. S.; MATEUS, D. A. C.; NONO, D. A.; BARBOSA, I. M.; **RODRIGUES, A. C.**; SANTOS, W. A. 9º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2018. (Congress).