



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATURA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Weslley Reinnan Alves da Silva Lima

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA
DE MATERIAIS À BASE DE CARVÃO ATIVADO APLICADOS EM SUPERCAPACITORES.

RECIFE - PE

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CAMPUS RECIFE

Wesley Reinnan Alves da Silva Lima

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA
DE MATERIAIS À BASE DE CARVÃO ATIVADO APLICADOS EM SUPERCAPACITORES.

Trabalho de conclusão apresentado ao
Curso de Química- Bacharelado da
Universidade Federal de Pernambuco,
Campus Recife, como requisito para a
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Flamarion Borges Diniz

RECIFE

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Lima, Wesley Reinnan Alves da Silva.

Desenvolvimento de uma metodologia para caracterização eletroquímica de materiais à base de carvão ativado aplicados em supercapacitores / Wesley Reinnan Alves da Silva Lima. - Recife, 2024.

50 p.

Orientador(a): Flamarion Borges Diniz

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Química - Bacharelado, 2024.

1. Materiais Carbonáceos. 2. Voltametria Cíclica. 3. Capacitância. 4. Área superficial. I. Diniz, Flamarion Borges . (Orientação). II. Título.

540 CDD (22.ed.)

Wesley Reinnan Alves da Silva Lima

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA
DE MATERIAIS À BASE DE CARVÃO ATIVADO APLICADOS EM SUPERCAPACITORES.

TCC apresentado ao Curso de Química-
Bacharelado da Universidade Federal de
Pernambuco, Campus Recife, como requisito
para a obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Flamarion Borges Diniz

Aprovado em: 14/03/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Flamarion Borges Diniz (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Vinicius Foguel (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Joanna Elzbieta Kulesza (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas e instituições que contribuíram para a realização deste trabalho e para minha jornada de conclusão da graduação. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha mãe, Eliane, cujo constante incentivo, compreensão e apoio foram pilares fundamentais ao longo de toda a minha trajetória acadêmica.

Quero agradecer também a alguns laboratórios do departamento de química fundamental que me auxiliaram, seja com reagentes ou com equipamentos. Como o BSTR, central analítica, Laboratório de química orgânica avançada e Laboratório de SUPRAMAT-Lab. Agradeço também ao técnico Nielson Torres de Mello, do laboratório de Microscopia do PPGCM-UFPE e também ao laboratório de mecânica do departamento de Física-UFPE.

Não posso deixar de mencionar meus amigos com uma citação especial à minha amiga Caroline. Pelas trocas de ideias, apoio mútuo e algumas doses de café ao longo dessa jornada acadêmica.

Por último, mas certamente não menos importante, desejo expressar meu sincero agradecimento ao meu orientador, Flamarion, pela orientação dedicada e apoio ao longo de todo o processo de pesquisa. Seus conhecimentos foram inestimáveis para o desenvolvimento deste estudo e para minha formação acadêmica como um todo.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma metodologia para caracterizar eletroquimicamente algumas propriedades de materiais carbonáceos aplicados em supercapacitores. Essa caracterização visou relacionar valores de capacitância medidas experimentalmente com a natureza do eletrólito (tipo e concentração) a fim de estimar parâmetros físico-químicos. Para atingir esse objetivo, foi desenvolvida uma célula eletroquímica de resina epóxi com eletrodos de grafite para realizar as medidas de capacitância. Foram utilizados para isso, soluções de sais, tais como NaBr, NaNO₃ e LiNO₃, além de carbonáceos: Carvão ativado, Negro de fumo e fuligem.

As medidas da capacitância foram feitas utilizando técnicas de voltametria cíclica, fazendo também o uso de técnica de caracterização auxiliares como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em geral, os maiores valores de capacitância específica foram obtidos com o carvão ativado (50-60 F·g⁻¹) enquanto que os outros dois materiais carbonáceos apresentaram valores cerca de 10 vezes menores. Foram observadas diferenças significativas na capacitância obtida com diferentes eletrólitos. Notavelmente, diferenças na capacitância foram observadas com o tipo de eletrólito utilizado, com LiNO₃ apresentando os maiores valores. Por exemplo, o maior valor de capacitância específica para o negro de fumo foi obtido com este eletrólito (4,79 F·g⁻¹) quando comparado com NaNO₃ (3,86 F·g⁻¹) e NaBr (3,79 F·g⁻¹). As áreas específicas obtidas com o nitrato de lítio para os diferentes materiais carbonáceos foram de 59,9, 90,3 e 794,4 m²·g⁻¹ para negro de fumo, carvão de fuligem e carvão ativado, respectivamente. Foi realizada a oxidação do negro de fumo em ácido nítrico, o que resultou em uma diminuição da sua capacitância, de 3,79 F·g⁻¹ (sem oxidação) para 2,98 F·g⁻¹ (com oxidação), em NaBr 0,25 mol·L⁻¹. A FTIR foi útil para acompanhar a modificação superficial do negro de fumo. Quanto à MEV foi essencial na análise da morfologia dos carbonáceos utilizados.

Palavras Chaves: materiais carbonáceos; voltametria cíclica; capacitância; área superficial.

ABSTRACT

The main objective of this work is the development of a methodology for the electrochemically characterization some properties of carbonaceous materials applied to supercapacitors. This characterization was aimed at the relationship of capacitance values experimentally measured, with the electrolyte nature (kind and concentration) in order to estimate physico-chemical parameters. For this objective, an electrochemical cell made out of epoxy resin and graphite electrodes was developed to be used in the capacitance measurements. Solutions of NaBr, NaNO₃ and LiNO₃ were employed as electrolyte and activated carbon, carbon black and soot as the carbonaceous materials.

The capacitance measurements were carried out by means cyclic voltammetry techniques, with further characterization by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. In general, the highest specific capacitances were obtained with activated carbon (50 - 60 F·g⁻¹) whereas the other two carbonaceous materials displayed values ca. 10 times lower. Noteworthy differences in the capacitances were observed with the kind of electrolyte employed, with LiNO₃ displaying the highest values. For instance, the highest specific capacitance for carbon black was obtained with LiNO₃ (4.79 F·g⁻¹) as compared with NaNO₃ (3.86 F·g⁻¹) and (3.79 F·g⁻¹). The specific areas obtained with lithium nitrate with the different carbonaceous materials were 59.9, 90.3 and (794,4 m²·g⁻¹) for carbon black, soot and activated carbon, respectively. Oxidation for the carbon black material was carried out in nitric acid which yielded a decrease in capacitance from 3.79 F·g⁻¹ (without oxidation) to 2.98 F·g⁻¹ (with oxidation). Fourier transform infrared spectroscopy was useful to in order to follow the superficial modification of the carbon black. Scanning electron microscopy was essential for the morphological analysis of all the carbonaceous materials investigated.

Keywords: Carbonaceous materials, cyclic voltammetry, capacitance and surface area.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema de um capacitor de placas paralelas.....	13
Figura 2: Diagrama de Ragone.....	14
Figura 3: Esquema da dupla camada elétrica do modelo de Helmholtz.....	16
Figura 4: Esquema da dupla camada elétrica do modelo de Gouy-Chapman.....	16
Figura 5: Esquema da dupla camada elétrica do modelo de Stern.....	17
Figura 6: Ilustração da grande área superficial de um material poroso.....	18
Figura 7: Voltamograma de um sistema capacitivo.....	22
Figura 8: Coleta da fuligem.....	25
Figura 9:A) Representação de todos os componentes da célula eletroquímica. B) Célula eletroquímica pronta para análise.....	26
Figura 10: Voltamograma com a região do PCZ indicada.....	29
Figura 11: A) Sistema de três eletrodos imersos em solução B) Eletrodo de trabalho com cavidade C) Célula de 2 eletrodos D) Célula de três eletrodos.....	31
Figura 12: Imagens MEV do CMer em ampliações diversas. a) 10 μm b) 500 nm c) 200 nm d) 500 nm.....	32
Figura 13: MEV do CNer e CFul em diferentes ampliações. a) CNer a 1 μm b) CNer a 500 nm c) CFul a 1 μm d) CFul a 200 nm.....	33
Figura 14: Voltamograma em diferentes velocidades. a) carvão CMer b) carvão CNer c) carvão CFul.....	34
Figura 15: Voltametrias no CMer nas diversas concentrações de NaBr.....	36
Figura 16: Voltamogramas dos eletrólitos NaBr, NaNO ₃ e LiNO ₃ , todos nas concentrações de 0,25 M a 1 mV /s dos três carvões. A) CMer. B) CNer. C) CFul.....	38
Figura 17: FTIR do carvão CNer e CNer(ox).....	41
Figura 18: MEV em outras aproximações do CMer.....	47
Figura 19: Célula eletroquímica desenvolvida.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios de capacitância normalizada pela massa em diferentes concentrações em NaBr.....	36
Tabela 2: Dados experimentais da voltametria cíclica no CMer em diferentes eletrólitos nas suas respectivas concentrações. *.....	39
Tabela 3: Dados experimentais das voltametrias nos carvões CFul, CNer e CNer(ox) em diferentes eletrólitos e todos na concentração de 0,25 M.....	40

LISTA DE ABREVIATÖES

ddp Diferença de potencial

SCs Supercapacitores

PCZ Potencial de carga zero

MEV Microscopia eletrônica de varredura

CNer C-ENERGY SUPER C65 (Negro de fumo)

CNer(ox) C-ENERGY SUPER C65 oxidado com HNO_3

CFul Carvão de fuligem

CMer Carvão ativado da Merck

FTIR espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1 Supercapacitores.....	13
2.2 Dupla Camada Elétrica e Seus Modelos Teóricos.....	15
2.3 Características dos Carbonáceos.....	17
2.4 Síntese de Carvão Ativado.....	18
2.5 Técnicas de Caracterização.....	19
2.5.1 Caracterização por Isotherma BET.....	19
2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	20
2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	21
2.5.3 Voltametria Cíclica.....	21
3 OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo Geral.....	24
3.2 Objetivos Específicos.....	24
4 METODOLOGIA.....	25
4.1 Reagentes e Soluções.....	25
4.2 Instrumentação.....	25
4.3 Procedimento Experimental.....	25
4.2.1 Preparo da Fuligem.....	25
4.2.2 Obtenção da Célula Eletroquímica.....	26
4.2.3 Montagem da Célula Eletroquímica.....	26
4.2.4 Oxidação do carvão.....	28
4.2.5 Caracterizações.....	29
4.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
4.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	29
4.2.5.3 Caracterização eletroquímica.....	29
4.2.5.3.4 Análise de Dados.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica.....	31
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
5.3 Caracterização Eletroquímica.....	34
5.3.1 Voltametria Cíclica.....	34
5.3.1.2 Concentração do eletrólito.....	36
6. CONCLUSÃO.....	43
REFERÊNCIAS.....	44
APÊNDICE A - Figuras.....	48
APÊNDICE B - Figuras.....	49

1 INTRODUÇÃO

Diante da crescente necessidade do desenvolvimento de dispositivos que armazenem energia de forma eficiente, destacam-se os supercapacitores (SCs). Esses instrumentos têm ganhado destaque devido ao seu bom desempenho, apresentando uma alta densidade de energia e uma longa vida útil. Essas características tornam os supercapacitores uma escolha viável para diversas aplicações em vários dispositivos eletrônicos, tais como veículos elétricos e sistemas de recuperação de energia (YANG, Y. *et al.*, 2021; ZHAO, J.; GAO; BURKE, Andrew F., 2017). Diante desse cenário, há também a necessidade de serem desenvolvidas metodologias de caracterização destinadas a analisar materiais empregados em supercapacitores, com ênfase nos materiais carbonáceos, amplamente empregados nesse contexto (KÖTZ; CARLEN, 2000). Uma vez que a capacitância é proporcional à área do eletrodo, materiais à base de carvão ativado têm um alto potencial de serem aplicados em supercapacitores pois eles apresentam uma alta área superficial. Assim, técnicas de caracterização para carvão ativado são úteis para os avanços científicos nesta área do conhecimento (KUMAR *et al.*, 2019).

Na literatura, a forma comumente realizada para caracterizar a área superficial de um material, como carvão ativado, é uma técnica chamada de isoterma de adsorção, como a isoterma de Langmuir ou isoterma de adsorção BET. Além disso, na literatura, são estabelecidas associações entre parâmetros físico-químicos, como área superficial ativa e tamanho dos poros dos materiais carbonáceos, e a natureza do íon (raio iônico). Contudo, há uma lacuna significativa que se destaca na área de caracterização desses materiais por meio de técnicas eletroquímicas para determinação desses parâmetros físico-químicos (DURÁN-VALLE, 2012; SALITRA *et al.*, 2000).

Neste contexto, é proposta a hipótese de que a aplicação prática de técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica, apresentam uma abordagem eficaz para preencher essa lacuna. A utilização dessas técnicas oferece uma forma simplificada de caracterização, tornando-as vantajosas na análise da área superficial ativa desses materiais. Sendo assim, com a utilização dessas técnicas eletroquímicas é possível que esses materiais sejam caracterizados. Essas técnicas possibilitam a

correlação dos valores experimentais de capacitância com as propriedades dos carbonáceos como a superfície ativa (SALITRA *et al.*, 2000).

Em suma, a escolha de uma metodologia de caracterização eletroquímica apresenta vantagens práticas, dada a sua eficiência e a disponibilidade de equipamentos específicos, como potenciostatos, comumente encontrados em laboratórios de pesquisa. Além disso, destaca-se a facilidade no tratamento de dados associados aos métodos eletroquímicos. Deste modo essa abordagem visa contribuir significativamente para o avanço científico em pesquisas que exploram o uso de carvão ativado aplicados em supercapacitores, destacando a eficiência dessas técnicas eletroquímicas e sua praticidade no tratamento de dados.

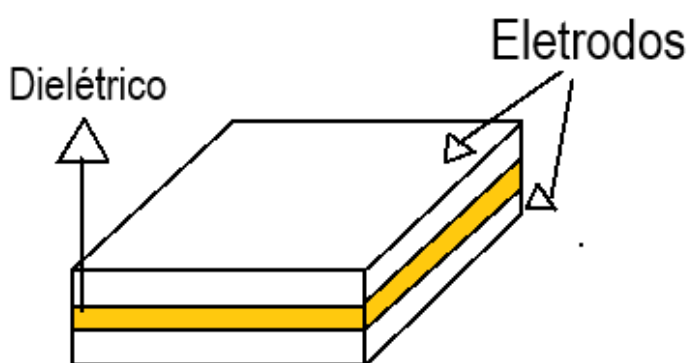
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Supercapacitores

Os capacitores são uma invenção relativamente antiga que vem evoluindo há mais de 250 anos. Sua invenção é atribuída ao alemão Ewald Georg Von Kleist no ano de 1745 e também de forma quase simultânea, ao Holandês Pieter Van Musschenbroek no ano de 1746 (HO; JOW; BOGGS, 2010). Esses dispositivos podem ser modelados como sendo constituídos de dois eletrodos de placas paralelas, onde essas placas paralelas são separadas por um material dielétrico (Figura 1). Os mesmos acumulam cargas na superfície dos eletrodos que podem ser utilizadas para realizar trabalho elétrico. No geral, os capacitores mais antigos tinham capacitâncias muito baixas na ordem de 1 μF , e em 1957 surgiu o primeiro protótipo de um supercapacitor, um dispositivo que usa a dupla camada elétrica para guardar cargas elétricas (HO; JOW; BOGGS, 2010; YASEEN *et al.*, 2021).

Diante do cenário de constante evolução tecnológica de materiais aplicados em supercapacitores comumente chamados de capacitor de dupla camada elétrica, atualmente têm sido foco de pesquisas. Esses estudos encontram-se focados na melhora do desempenho e viabilidade desses dispositivos. e existem diversos tipos de materiais que são utilizados para a produção dos supercapacitores como carbono ativado, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, metal organic framework (MOFs), grafeno entre outros (KUMAR *et al.*, 2019; SHAHEEN *et al.*, 2023; SIMON; GOGOTSI, 2008; WANG *et al.*, 2023).

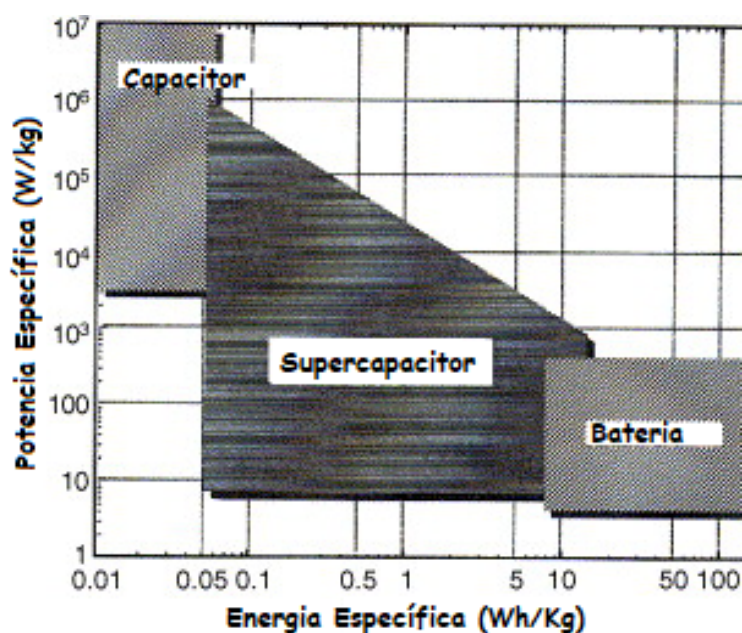
Figura 1: Esquema de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: O autor (2024)

Os supercapacitores, podem ser facilmente comparados com os capacitores comuns utilizando o diagrama de Ragone (Figura 2). E nesse gráfico são comparados os dois principais parâmetros na área de armazenamento de energia. Esses parâmetros são a potência específica e a energia específica (BEYERS; BENSMANN; HANKE-RAUSCHENBACH, 2023). Nesse diagrama é possível observar que os supercapacitores apresentam uma energia específica superior a um capacitor comum, tendo também uma alta potência específica, isso torna esses aparelhos úteis para diversas aplicações em que são necessárias maiores rajadas de energia, como em motores elétricos no geral, e várias outras aplicações como em sistemas de nivelamento de energia, armazenamento de energia e recuperação de energia (BURKE, A. F.; ZHAO, J. Y., 2017; ŞAHIN; BLAABJERG; SANGWONGWANICH, 2022). Além de terem uma densidade de energia maior, esses aparelhos têm a vantagem frente aos capacitores comuns de serem menores, mais leves e de terem uma vida útil longa (WINTER; BRODD, 2004).

Figura 2: Diagrama de Ragone.



Fonte: (A. G. PANDOLFO, 2006)

2.2 Dupla Camada Elétrica e Seus Modelos Teóricos

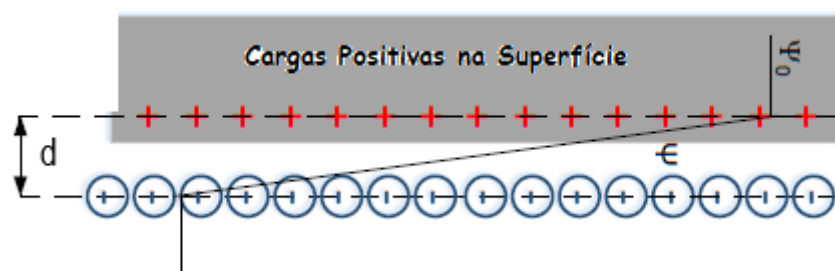
A notável eficiência dos supercapacitores tem sua origem na dupla camada elétrica. Essa estrutura existe na interface, como na interface entre um eletrodo e uma solução. E quando é aplicado um potencial ao eletrodo, as cargas podem ser variadas, conforme mostra a equação 1, que define a capacitância. Onde C é a capacitância, Q a carga e V a diferença de potencial.

$$Q = C \cdot V \quad \text{Equação 1}$$

E nessa região interfacial é importante ressaltar que um valor típico para a capacitância na interface de um eletrodo de carvão em solução eletrolítica aquosa em pH neutro é da ordem de $8\text{-}12 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, contudo, vale destacar que esse valor típico da capacitância da dupla camada elétrica pode variar de acordo com o sistema, tendo sistemas que podem chegar até mesmo a $70 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. E para auxiliar a compreensão dessa estrutura, existem alguns modelos que ajudam a entender a estrutura formada na dupla camada elétrica, como o modelo de Helmholtz, modelo de Gouy-Chapman ou Modelo de Stern, descritos abaixo (BLOCK, 1978; HAINAN WANG, 2011; JI *et al.*, 2014):

Modelo de Helmholtz: Esta hipótese, bastante simples da dupla camada elétrica, em que ao ser aplicado uma diferença de potencial (ddp) no eletrodo, haverá a formação de duas camadas de cargas na interface eletrodo/solução (Figura 3), onde uma é composta pelo próprio eletrodo e a outra é constituída pelos íons presentes na solução, formando uma camada compacta, paralela ao eletrodo. Essa representação é comparável com a modelagem de um capacitor de placas paralelas mostrado anteriormente na Figura 1 (KUMAR *et al.*, 2019).

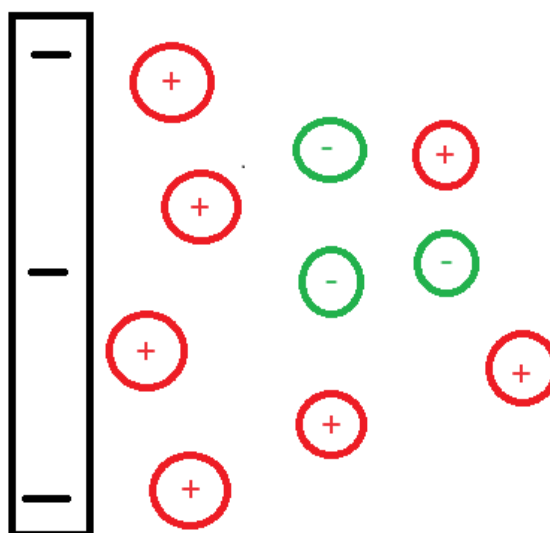
Figura 3: Esquema da dupla camada elétrica do modelo de Helmholtz.



Fonte: (KUMAR *et al.*, 2019)

Modelo de Gouy-Chapman: Também conhecido como “modelo da camada difusa”, diferentemente da teoria de Helmholtz, considera-se que as cargas elétricas opostas ao eletrodo não são fixas, mas difusas. Isto é, nas proximidades do eletrodo a concentração de íons nessa região é maior que no seio da solução e a medida que se distancia do eletrodo, a concentração das cargas vai gradativamente diminuindo, até atingir a concentração do meio da solução (Figura 4) (LUO, T. *et al.*, 2022) .

Figura 4: Esquema da dupla camada elétrica do modelo de Gouy-Chapman.

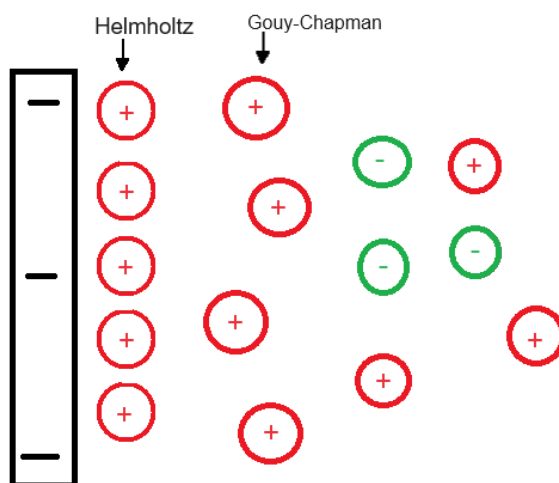


Fonte: O Autor (2023)

Modelo de Stern: Este modelo, mais sofisticado, em que é sugerido a existência de duas camadas distintas na dupla camada elétrica. Uma camada fixa similar à abordagem de Helmholtz, e outra difusa, como propõe o esquema de Gouy-Chapman. Neste enfoque, a dupla camada elétrica é formada por essas duas

regiões, compreendendo tanto uma camada compacta quanto uma camada difusa (Figura 5) (LUO, T. *et al.*, 2022).

Figura 5: Esquema da dupla camada elétrica do modelo de Stern.



Fonte: O Autor (2023)

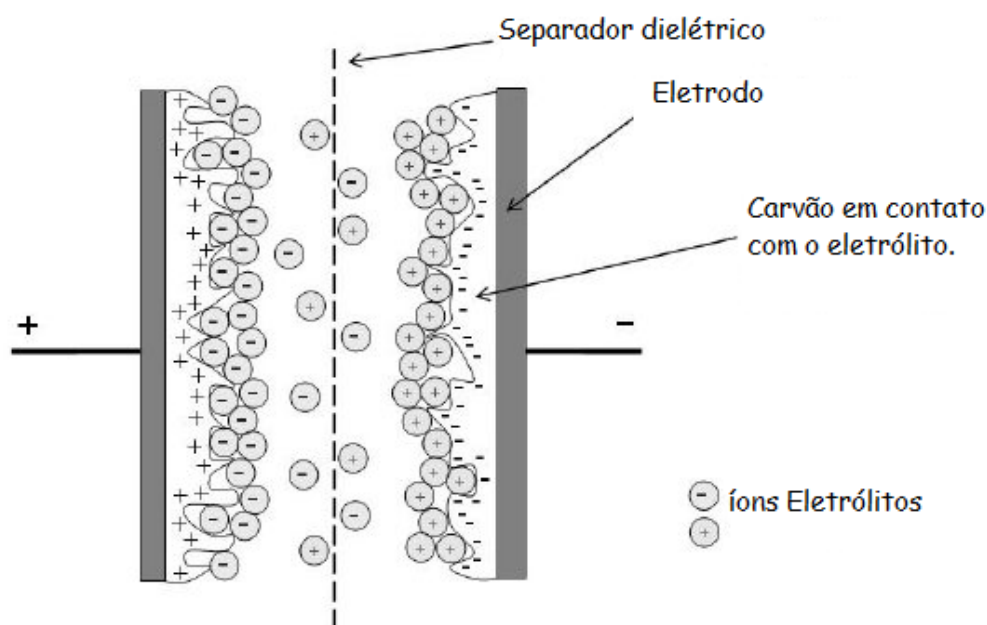
2.3 Características dos Carbonáceos

Outro aspecto importante dos supercapacitores são os materiais que os constituem. Sabe-se que a capacitância da dupla camada elétrica é tipicamente entre $8\text{-}12\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para um eletrodo a base de carvão, e como a capacitância é proporcional a área, é importante que eles sejam constituídos por materiais porosos uma vez que os poros conferem uma grande área superficial a esses dispositivos, tal como o esquema mostrado na Figura 6, que ilustra uma superfície irregular, onde a área geométrica do eletrodo é muito maior do que se ele fosse simplesmente duas placas paralelas. E o carvão ativo pode ser uma boa alternativa de material precursor a ser utilizado como eletrodo de um supercapacitor devido a sua capacidade de ser um bom condutor elétrico e também a possibilidade de atingir grandes áreas superficiais, podendo ser superiores a $1000\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, e essa alta área superficial confere a esses materiais uma alta capacitância, como mostrado na equação 2, onde C é a capacitância, ϵ a constante dielétrica do meio, A a área e d a distância entre as duas camadas de cargas da dupla camada elétrica. Essa área superficial elevada é atribuída às cavidades presentes no material, denominadas de poros. Os poros possuem algumas classificações como macroporos, mesoporos e

microporos. Onde macroporos possuem tamanhos maiores que 50 nm, os mesoporos têm poros de tamanhos entre 2 - 50 nm e os microporos possuindo poros com tamanhos inferiores a 2 nm (CHENG *et al.*, 2020; HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; SALITRA *et al.*, 2000).

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad \text{Equação 2}$$

Figura 6: Ilustração da grande área superficial de um material poroso.



Fonte: (KNIGHT; DAVIDSON; BEHRENS, 2008).

Além disso, os materiais carbonáceos de alta área de contato possuem boa estabilidade química e física, podendo ser obtidos a partir de diversas fontes renováveis e em abundância, como cana de açúcar, bambu e várias outras fontes de biomassa (A. G. PANDOLFO, 2006; GONG *et al.*, 2017).

2.4 Síntese de Carvão Ativado

A síntese do carvão ativado consiste inicialmente na carbonização de um material precursor, em atmosfera inerte sob temperaturas em geral acima dos 400 °C. Após essa carbonização, a ativação do carvão pode seguir duas rotas. Essas rotas são a ativação física e a ativação química (SINGH *et al.*, 2023; TSAI, C.-H.; TSAI, W.-T., 2023). O processo de ativação física é feito sob atmosfera inerte, seja

essa atmosfera composta por nitrogênio ou dióxido de carbono fazendo uso de altas temperaturas, na faixa de 700 a 1100 °C. Já no processo de ativação química é usado um agente químico ativador, como KOH, NaOH, CaCl₂, H₂SO₄ e outros, e temperaturas na faixa de 400 a 900 °C (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2023; TSAI, C.-H.; TSAI, W.-T., 2023).

Em suma, seja na ativação física ou na ativação química, esses processos levam a formação de cavidades na estrutura do carvão, cavidades essas que são chamadas de poros e que definem o que é um carvão ativado - Um material carbonáceo de alta área superficial. Contudo, é importante ressaltar que cada processo possui suas vantagens e desvantagens. A ativação física, embora o processo seja prolongado e consuma considerável quantidade de energia, apresenta a vantagem de requerer menos reagentes. Quanto à ativação química, possui a desvantagem do uso de um agente químico ativador que deverá ser removido por lavagem, produzindo resíduos poluentes. Entretanto, esse método de ativação possui vantagens bastante interessantes, como o tempo de ativação ser menor e temperaturas mais brandas, dispensando o uso de fornos muito potentes para realizar a ativação do carvão (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2023; TSAI, C.-H.; TSAI, W.-T., 2023).

2.5 Técnicas de Caracterização

2.5.1 Caracterização por Isotherma BET

A Isotherma é uma técnica que se baseia na possibilidade de uma molécula de gás poder ser adsorvida em uma superfície. E esse princípio dá origem às isotermas de adsorção. Como a isoterma de adsorção de Langmuir, considerado o modelo mais simples ou a isoterma BET (MOZAFFARI MAJD *et al.*, 2022). A Isotherma de BET refere-se ao modelo de isoterma de adsorção, desenvolvido em 1938 por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller. E este modelo é um modelo que se baseia no modelo de Langmuir. Na isoterma de Langmuir, é considerada a camada de adsorção como sendo uma única camada, isto é, uma monocamada de adsorbato, sobre uma superfície, o adsorvente (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Contudo, essa representação tem algumas limitações, uma delas é que em altas pressões o modelo falha, uma vez que em um sistema real pode haver a

formação de camadas de adsorbato sobrepostas. E em 1938 a isoterma BET foi então desenvolvida de modo que foram consideradas várias camadas sobrepostas de adsorbato no adsorvente. O grande avanço da isoterma BET reside na consideração de camadas múltiplas de adsorbato (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Além disso, é crucial destacar que a isoterma BET não apenas supera as limitações do modelo de Langmuir, mas também fornece uma abordagem para determinar a área superficial e volume de poro, se baseando na análise das variações da quantidade de adsorbato em função da pressão, construindo assim uma isoterma de adsorção (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). E com isso essa técnica pode ser utilizada para caracterizar materiais porosos, determinando tanto sua área superficial quanto o volume de poro. Um exemplo notável é o trabalho de J.C.P. Broekhoff, autor do artigo “Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations.” que em 1979, demonstrou que tanto a área superficial quanto o volume de poro podem ser determinados fazendo uso de isotermas (BROEKHOFF, 1979).

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante utilizada em vários ramos da ciência, incluindo a química, física e outros. Esta técnica permite a visualização de uma superfície com uma alta resolução, de modo que seja possível analisar a estrutura e morfologia do material, podendo ser observado microestruturas que não seriam visíveis para os olhos humanos. O MEV, tem como princípio de funcionamento a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra, estes elétrons vão interagir com a amostra de modo que é gerado um sinal devido aos elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, proveniente da interação feixe de elétrons com a amostra. Esses sinais são então detectados, gerando uma imagem de alta resolução da superfície da amostra. Desse modo, o MEV desempenha um papel importante na pesquisa, fornecendo informações cruciais em escala nanométrica (LIU, F. *et al.*, 2010; MOHAMMED; ABDULLAH, 2018).

2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada na química para investigar as propriedades vibracionais de grupos funcionais de compostos orgânicos, de modo que grupos funcionais orgânicos distintos, tenham uma diferença de assinatura no espectro de infravermelho. Nesse sentido, essa técnica é bastante útil para tratar de maneira qualitativa se um grupo funcional foi ou não adicionado em um determinado material, como o carvão ativado. Que se exposto a ácido nítrico concentrado, vai alterar sua superfície, podendo ser adicionados grupos funcionais como grupos carboxílicos, carbonila, entre outros (ALI, R. *et al.*, 2020; BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009; EL-HENDAWY, 2003).

2.5.3 Voltametria Cíclica

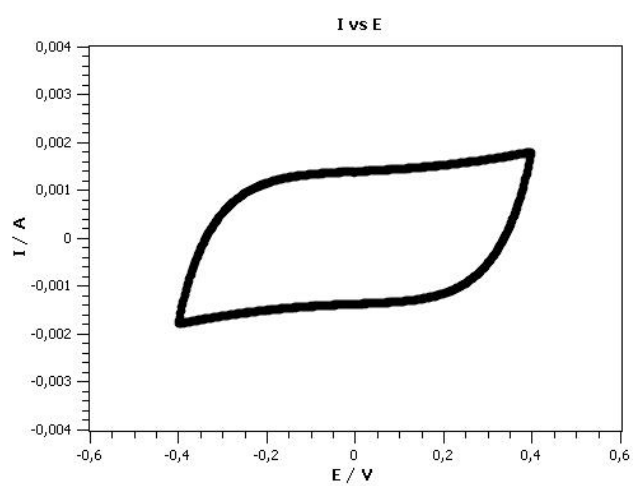
A voltametria cíclica é uma técnica bastante utilizada em diversas áreas do conhecimento, como eletroquímica, bioquímica, entre outras. Nesta técnica, um potencial que varia linearmente com o tempo é aplicado a um eletrodo de trabalho, tendo como resposta uma corrente elétrica que fornece informações importantes sobre o sistema que está sendo estudado. Isso faz com que a voltametria tenha diversas aplicações como em estudo de cinética eletroquímica, estudo de reações reversíveis/irreversíveis e sistemas capacitivos (ELGRISHI *et al.*, 2018).

Na voltametria, geralmente é usado o sistema de três eletrodos, isto é, um eletrodo de trabalho, onde ocorrem os processos físico-químicos de interesse, um eletrodo auxiliar, também chamado de contra eletrodo, que fechará o circuito elétrico, e um eletrodo de referência que tem um potencial definido e que não varia de modo que a diferença de potencial seja medida entre ele e o eletrodo de trabalho. Também pode ser usado o sistema de 2 eletrodos, onde é usado apenas o eletrodo de trabalho e o auxiliar. Nesse sistema, a diferença de potencial da célula é em relação apenas ao eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (ELGRISHI *et al.*, 2018). Todavia, o uso de sistema de 3 eletrodos é fundamental para o estudos de sistemas eletroquímicos, uma vez que é possível ter um maior controle do potencial aplicado, facilitando a reprodutibilidade de experimentos. E existem diversos tipos de eletrodos de referência, como o eletrodo padrão de hidrogênio ou eletrodo Ag/AgCl (KCl sat.), e também, existem os eletrodos de pseudo-referência, como o eletrodo de Ag/AgCl,

esse tipo de eletrodo é muito útil para abordagens específicas, onde um eletrodo de referência convencional pode não ser ideal, devido a incompatibilidade com o sistema analisado. Por exemplo, na análise eletroquímica de um material sólido, existem dificuldades técnicas que dificultam o uso de eletrodos de referência convencionais. Já com o uso de um pseudo-referência, é possível acoplar um eletrodo no sistema permitindo assim, o acompanhamento do potencial do sistema e permitindo o uso do sistema de 3 eletrodos. No entanto, vale ressaltar que esse tipo de eletrodo possui algumas desvantagens. Devido ao contato direto com o material estudado, o potencial da referência pode variar, dependendo do material utilizado e condições de uso. Por exemplo, um pseudo referência Ag/AgCl, a camada de AgCl deve ser repostada periodicamente (ADERYANI *et al.*, 2021; EAST; VALLE, DEL, 2000; ELGRISHI *et al.*, 2018; INZELT, 2013; LEE; SEO; JEONG, 2021; ROHAIZAD *et al.*, 2019).

Na voltametria cíclica, existem diversos perfis de voltamogramas, que vão depender sempre do sistema que está sendo estudado. Pode haver reações redox, criando diversos tipos de perfis. Contudo, um voltamograma de um sistema capacitivo, isto é, aquele em que não haverá nenhuma reação de oxirredução, tem um formato "retangular", conforme mostrado na Figura 7. É possível usar esta técnica para mensurar a capacitância de um material de interesse, podendo-se fazer um estudo do sistema, para isso é necessário encontrar o potencial de carga zero (PCZ), que se encontra bem no centro do voltamograma, onde a corrente atinge um patamar, isso indica que o eletrodo está carregado (EFRIMA; GILEADI, 1973; ELGRISHI *et al.*, 2018; MORALES; RISCH, 2021).

Figura 7: Voltamograma de um sistema capacitivo.



Fonte: O autor 2023

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia para caracterizar propriedades de materiais à base de carvão ativado, como a superfície ativa, relacionando esses parâmetros a valores de capacitância medidas experimentalmente.

3.2 Objetivos Específicos

1. Desenvolver uma célula eletroquímica para realizar os experimentos de medidas de capacitância em material carbonáceo de forma reprodutível.
2. Preparar carvão de fuligem a partir de gás de cozinha.
3. Modificar a superfície do CNer para observar seu efeito na capacitância.
4. Verificar a influência dos eletrólitos (tipo e concentração) na capacitância.
5. Estabelecer uma relação entre as medidas em diferentes condições e as características dos materiais carbonáceos, como a superfície ativa.
6. Caracterizar a morfologia dos carvões CMer, CNer e CFul através de MEV
7. Identificar as alterações do carvão CNer depois de oxidado com ácido nítrico por meio do FTIR.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Soluções

- NaNO_3 0,25 mol · L⁻¹
- LiNO_3 0,25 mol · L⁻¹
- NaBr 0,10; 0,25; 0,35; 0,45 e 0,50 mol · L⁻¹
- Carvão C-ENERGY SUPER C65 (CNer)
- Carvão ativado da Merck (CMer)
- Fuligem (preparada como mencionada na seção 4.2.1)
- Resina epóxi
- Gás de cozinha
- Água destilada
- Metanol P.A da ECIBRA Reagente Analíticos
- Ácido nítrico 65% P.A da Dinâmica Química contemporânea LTDA
- Alumina líquida da Fortel indústria e comércio

4.2 Instrumentação

- Potenciostato/galvanostato, Princeton applied research, modelo 273A
- Potenciostato/galvanostato, Gamry, modelo reference 600
- Célula eletroquímica de resina epóxi com eletrodos de grafite
- Balança analítica, METTLER AE 260, modelo Deltarange
- Estufa, NOVA Instruments, modelo NI1511
- Ultrassom, Unique, Modelo ultra cleaner 800
- Bomba a vácuo
- Maçarico
- Furadeira
- Centrífuga, novatecnica, modelo NT 825

4.3 Procedimento Experimental

4.2.1 Preparo da Fuligem

Inicialmente, o carvão de fuligem, CFul, foi preparado usando gás de cozinha para gerar a partir da sua combustão a fuligem, utilizando um maçarico para gerar e

controlar as chamas, de modo que as chamas liberou bastante fumaça preta (fuligem), que é coletada utilizando um tubo de vidro, posicionado diretamente sobre as chamas, de modo que a fuligem fique presa em sua superfície (Figura 8). Feito isso, a fuligem é raspada com uma espátula e armazenada sob vácuo.

Figura 8: Coleta da fuligem.



Fonte: O autor (2024)

4.2.2 Obtenção da Célula Eletroquímica

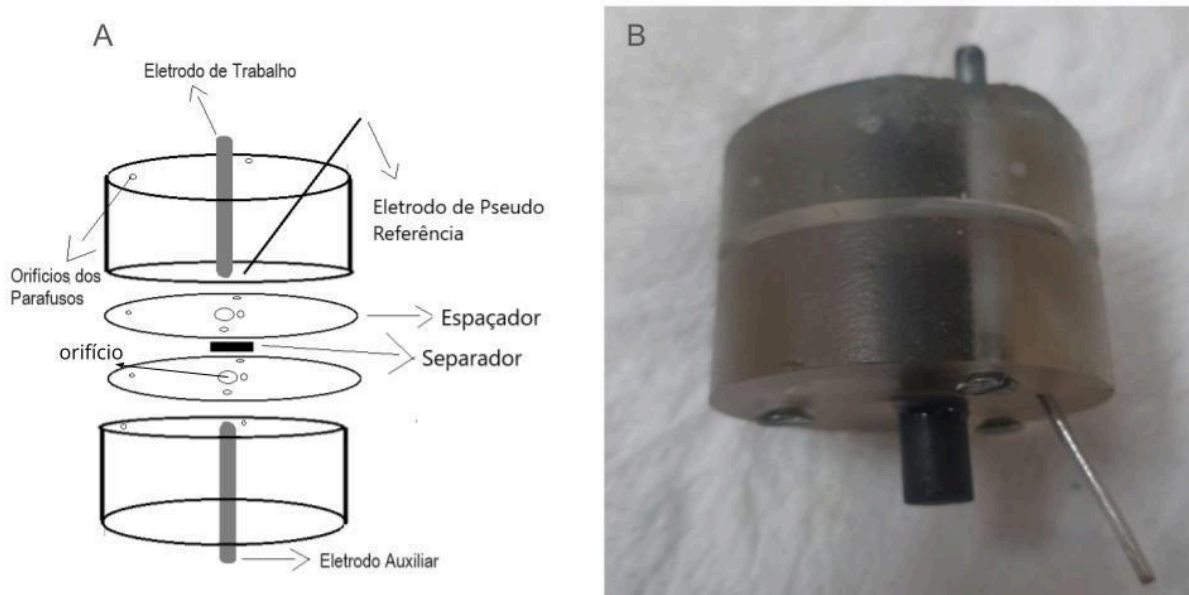
A obtenção da célula eletroquímica foi feita de maneira simples, bastando fazer um revestimento de um cilindro de grafite com resina epóxi, de modo a fazer dois eletrodos simétricos, com dois tubos de grafite no centro. Essas duas partes são mantidas unidas usando parafusos e em uma dessas partes foi feito um furo uma furadeira para abrir espaço para um eletrodo de pseudo referência (Figura 9A).

4.2.3 Montagem da Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica é constituída por dois cilindros de resina epóxi com um orifício central em cada um deles onde encontram-se dois bastões de grafite (eletrodos), entre esses dois cilindros, são colocados dois espaçadores de material polimérico com 0,9 mm de espessura contendo um furo central com diâmetro de 4,5

mm (Figura 9A). O objetivo desses espaçadores é gerar uma cavidade quando ele for colocado sobre o cilindro de resina epóxi, de modo que nesta cavidade seja possível adicionar carvão ativado, para que sejam feitas as medidas. Entre esses espaçadores é adicionado um material dielétrico, que é feito de papel de filtro. Além disso, a célula eletroquímica tem um orifício para que seja acoplado um pseudo-eletródo de referência de Ag/AgCl. Uma vez que todas as peças estão nos seus devidos lugares, ela foi fechada usando parafusos e porcas (Figura 9B).

Figura 9:A) Representação de todos os componentes da célula eletroquímica. B) Célula eletroquímica pronta para análise.



Fonte: O autor (2024)

Os eletrodos de grafite da célula eletroquímica são inicialmente polida por 3 minutos, em um pano de polimento com alumina e deixada no ultrassom por 10 minutos e secada com lenço de papel. Após Secagem é adicionado um espaçador de plástico. O carvão ativado é então adicionado na cavidade, que foi gerada quando o espaçador foi colocado sobre o cilindro de resina, na adição do carvão dentro da cavidade há dois procedimentos que podem ser adotados, uma vez que há carvões que apresentam hidrofobicidade e outros não. O carvão hidrofílico é o carvão ativado da Merck (CMer), quanto os carvões hidrofóbicos são o C-ENERGY SUPER C65 (CNer) e carvão de fuligem (CFul):

1. Carvão hidrofílico: Para experimentos nesse carvão foi adicionado 4,5 mg de carvão em cada cavidade, feito isso, o separador é adicionado e embebido com 30 μ L da solução eletrolítica, esse procedimento é realizado em ambos os lados da célula. Uma vez feito isso, a célula é fechada para realizar os experimentos.
2. Carvão hidrofóbico: Para análises desses carvões hidrofóbicos foi preparada uma solução contendo uma mistura na proporção 1:1 de metanol para facilitar a absorção da solução contendo o eletrólito que foi utilizado. Em seguida é adicionado 5 μ L da solução sobre o carvão, de modo que ele ficou levemente úmido. Feito isso, o material carbonáceo foi colocado na cavidade e adicionado sobre ele o separador que é então embebido com mais 30 μ L da solução contendo o eletrólito, esse procedimento é realizado em ambos os lados da célula. Uma vez que esse procedimento é concluído, a célula é fechada para realizar o experimento. Quando a quantidade de carvão, ela pode variar para cada carvão devido a diferença de densidade desses carbonáceos. Para o CNer foi utilizado 3 mg em cada cavidade. Já o CFul foram utilizados 5 mg. E o CNer(ox) foram utilizados 3 mg em cada cavidade.

4.2.4 Oxidação do carvão

A oxidação de 0,5g carvão C-ENERGY SUPER C65 Conductive black foi realizada empregando 5 mL de HNO_3 concentrado. O carvão foi então agitado em banho Maria a 60 °C por uma hora. Após o resfriamento da solução, o carvão foi submetido a lavagens com água destilada até que o pH da mistura carvão/água destilada se igualasse ao da água de lavagem. Para a lavagem utilizou-se uma centrífuga Novatécnica, modelo NT 825, onde o carvão foi lavado e colocado na centrífuga para decantação do material e remoção da água, o processo de lavagem foi repetido 12 vezes e acompanhado de aferição de pH usando fita (EL-HENDAWY, 2003).

4.2.5 Caracterizações

4.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise do MEV, as amostras de carvões ativados foram preparadas simplesmente espalhadas em um suporte de amostra, contendo uma fita de carbono. Essas amostras foram enviadas para análise no laboratório de microscopia do prédio do programa de pós-graduação de ciência dos materiais da UFPE. O equipamento usado foi um microscópio eletrônico de varredura, modelo mira 3 TESCAN, operando com uma voltagem de 5 kV.

4.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

As amostras foram preparadas fazendo-se uma mistura de KBr com o carbonáceo adequado, formando uma pastilha dessa mistura usando uma prensa. Os carvões analisados na FTIR foram o C_{Ner} e C_{Ner(ox)}. As análises foram feitas na central analítica, localizada no departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.2.5.3 Caracterização eletroquímica

Os resultados da voltametria cíclica foram obtidos fazendo uso de um potenciostato/galvanostato, Princeton applied research, model 273A. Realizando os experimentos, fazendo uso da célula eletroquímica que foi desenvolvida para esse estudo. Na voltametria cíclica, foi usado uma janela de potencial que varia de -0,2 a 0,8 V vs Ag/AgCl, com velocidades de varredura de 1 e 20 mV / s. e cada um dos experimentos foram repetidos 3 vezes.

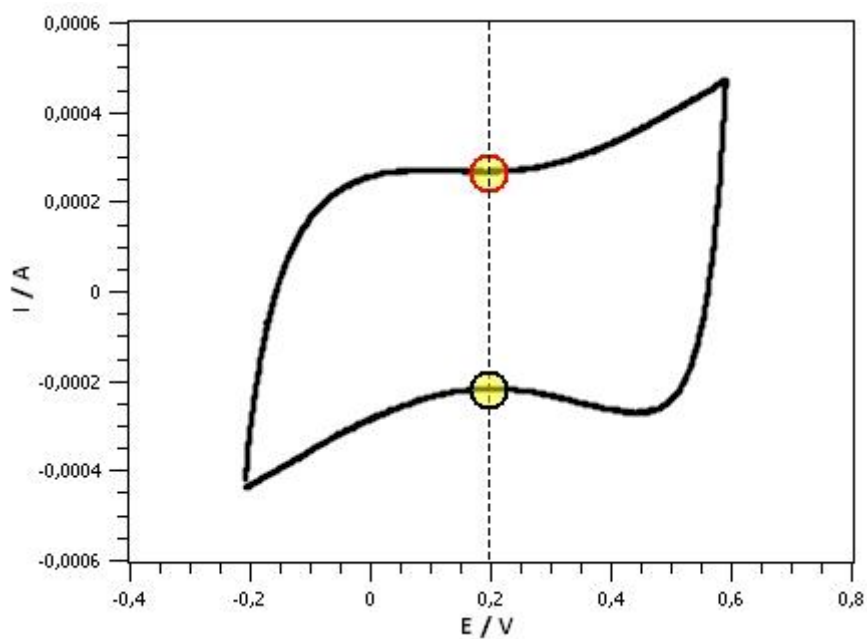
4.2.5.3.4 Análise de Dados

Na voltametria cíclica, a mensuração da capacitância se dá no centro do voltamograma na região do PCZ (Figura 10), onde é tirado a distância entre a corrente catódica e a corrente anódica, e isso deve ser dividido pela velocidade de varredura, seguindo a equação 3, onde c é a capacitância, ν a velocidade de varredura, i_a e i_c são as correntes anódicas e catódicas, respectivamente (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022; EFRIMA; GILEADI, 1973).

$$c = \frac{|i_a - i_c|}{2} \cdot \frac{1}{v}$$

Equação 3

Figura 10: Voltamograma com a região do PCZ indicada.



Fonte: O autor (2023)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica

Inicialmente, os experimentos realizados foram feitos seguindo a metodologia “clássica” de um sistema de três eletrodos, imersos em solução, usando uma abordagem de eletrólito sólido polimérico para fazer as análises (Figura 11A). Nessa configuração o eletrodo de trabalho usado para os experimentos foi o eletrodo de carbono vítreo. Para adicionar o material no eletrodo foi preparado um aglutinante, fazendo uma mistura 1:1 de amido de milho com carvão ativado e adicionada 0,1 mL de etileno glicol (plastificante). Todavia, foi observado uma dificuldade na reprodutibilidade dos experimentos, ficando evidente várias dificuldades técnicas, como a falta de aderência do material carbonáceo na superfície (ELGRISHI *et al.*, 2018; POGNON; BROUSSE; BÉLANGER, 2011; RAPHAEL, 2006).

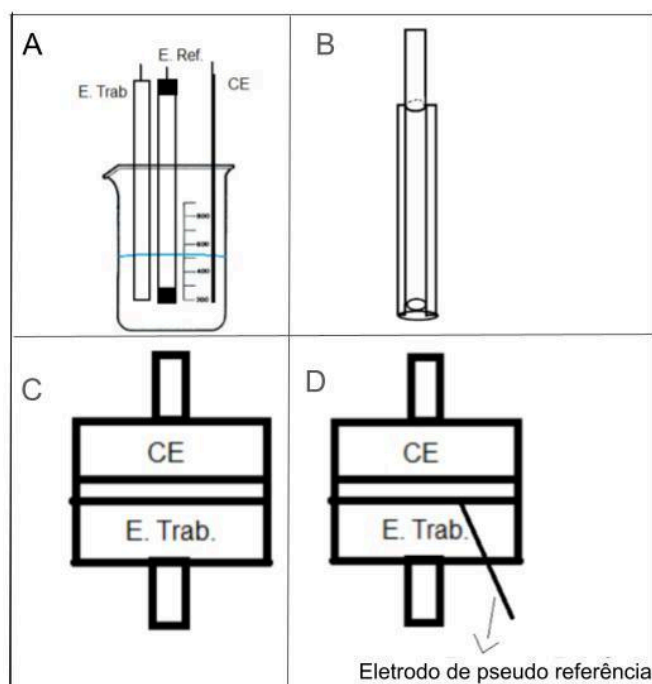
Diante das limitações observadas no conjunto de três eletrodos imersos em solução, essa metodologia experimental foi então adaptada por uma outra semelhante. Usando a mesma configuração, substituindo o eletrodo de carbono vítreo por um eletrodo de grafite, contendo uma cavidade (Figura 11B). A escolha desse enfoque visava melhorar a reprodutibilidade dos experimentos, superando as dificuldades encontradas anteriormente. No entanto, o desafio de superar a falta de reprodução experimental persistiu.

Uma vez que o sistema de três eletrodos imersos não deu resultados satisfatórios, uma nova configuração foi adotada. Esse arranjo dispensa a imersão dos eletrodos em uma solução e tanto o eletrodo de trabalho quanto o auxiliar são de grafite. Nesta disposição, foi incorporado o uso de substrato sólido embebido com solução, contendo os eletrólitos que foram estudados, sobre a cavidade (Figura 11C). Esse sistema de dois eletrodos se mostrou promissor, revelou-se uma metodologia simples, e foi assim superado o desafio de fixar o carvão ativado no eletrodo, uma vez que o carvão fica preso dentro da cavidade, contribuindo com resultados mais confiáveis.

Uma vez superado o primeiro desafio de conseguir reproduzir os experimentos, uma nova modificação na célula foi adicionada. Foi adicionado um terceiro eletrodo, um eletrodo de pseudo-referência de Ag/AgCl (Figura 11D). O uso

de um eletrodo de referência é de suma importância para que se tenha um potencial conhecido e constante como referência para realização dos experimentos. E isso que torna os pseudo-referências interessantes, eles permitem o acompanhamento do potencial de forma análoga aos eletrodos de referência comuns (INZELT, 2013).

Figura 11: A) Sistema de três eletrodos imersos em solução B) Eletrodo de trabalho com cavidade C) Célula de 2 eletrodos D) Célula de três eletrodos.



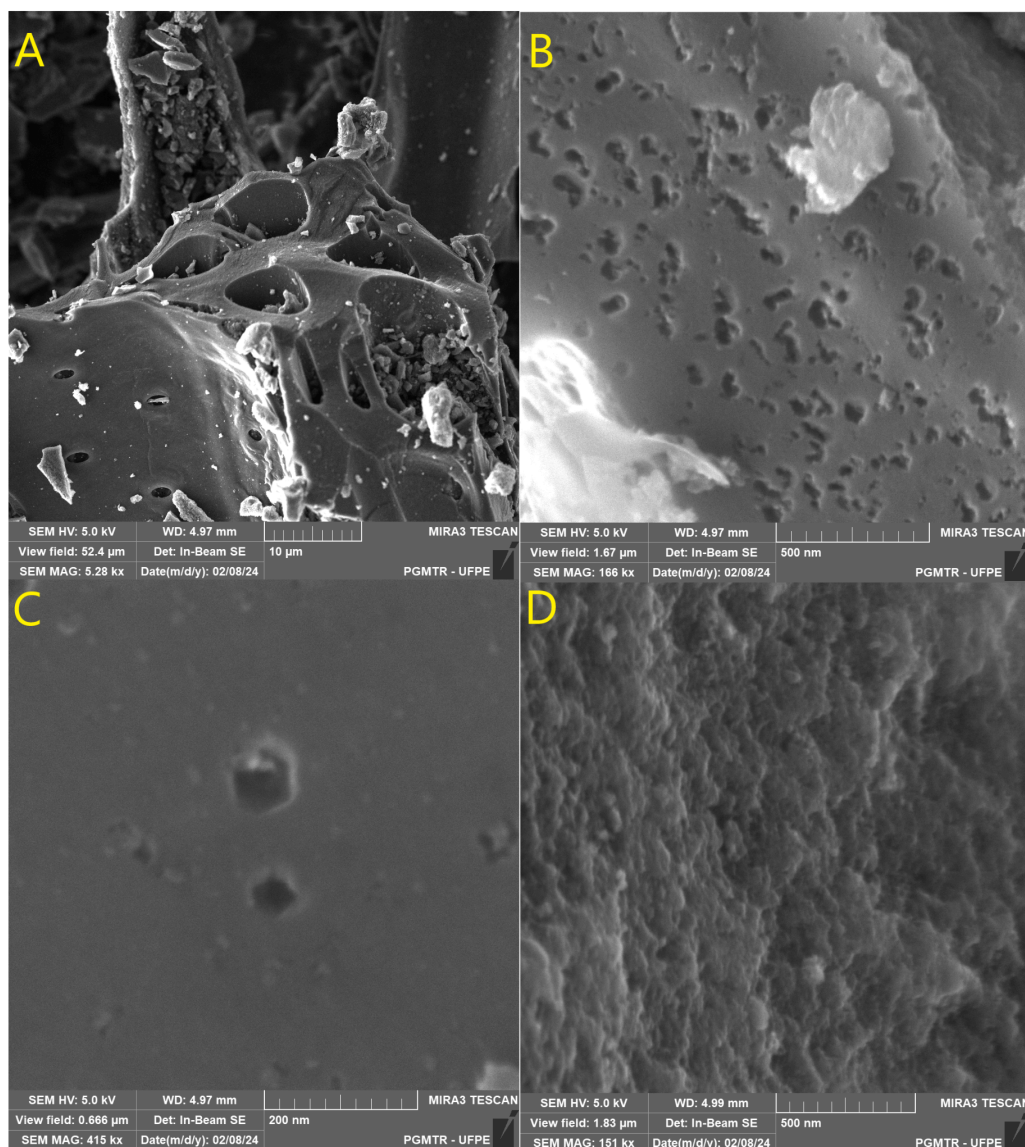
Fonte: O Autor (2024)

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como já se sabe, a MEV é uma boa ferramenta para análise de morfologia de uma superfície que não é visível aos olhos humanos. Não sendo possível mensurar a área superficial desses materiais com essa técnica, pois a mesma não fornece informações internas do material. Entretanto, é possível realizar uma análise qualitativa da morfologia dos carvões. Como mostrado na Figura 12A e 12B, onde é mostrada a presença de grandes orifícios na escala de micrômetros no CMer. Já na Figura 12C dá para ser observado a presença dessas cavidades ainda na escala de 200 nm, e é justamente essa superfície imperfeita do material, e provavelmente há também a presença de espaços vazios intergranulares que lhes conferem uma grande área superficial -Consequentemente uma grande capacitância- Já a Figura

12D, uma outra região do mesmo material que mostra irregularidades na superfície desse carbonáceo, então essa rugosidade pode se estender por todos os grãos, isso pode justificar a grande capacitância desse carvão (GAN, 2021; SALITRA *et al.*, 2000).

Figura 12: Imagens MEV do CMer em ampliações diversas. a) 10 μm b) 500 nm c) 200 nm d) 500 nm.

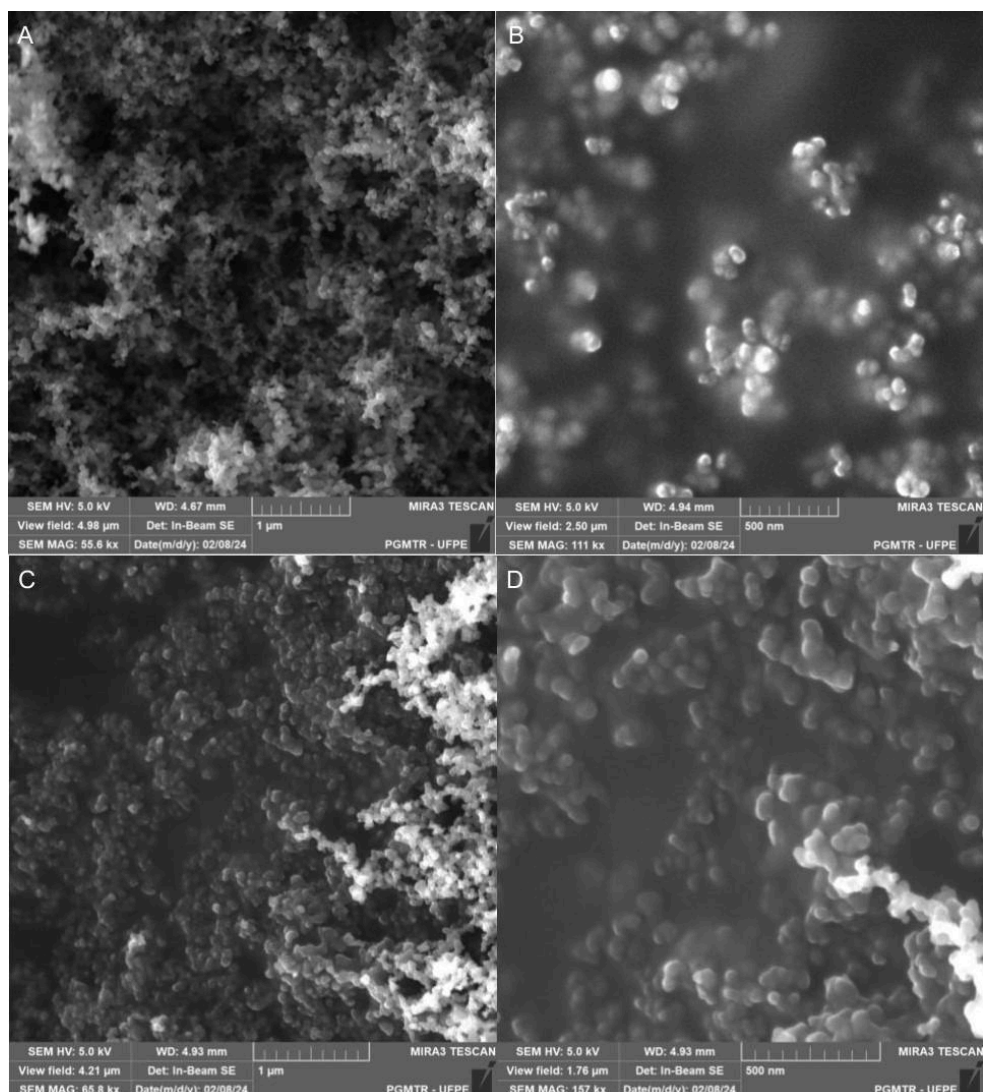


Fonte: O autor (2024).

Quanto à MEV no CNer, é possível observar que o material é constituído por partículas menores, com uma morfologia mais uniforme, com um formato quase esférico, não sendo possível ser observado a presença de cavidades, como foram

observados no CCom (Figuras 13C e 13D) E essas partículas pequenas se aglomeram e formam estruturas parecidas (Figura 13A e 13B) (GAN, 2021).

Figura 13: MEV do C_{Ner} e C_{Ful} em diferentes ampliações. A) C_{Ner} a 1 μ m B) C_{Ner} a 500 nm C) C_{Ful} a 1 μ m D) C_{Ful} a 200 nm.



Fonte: O autor (2024).

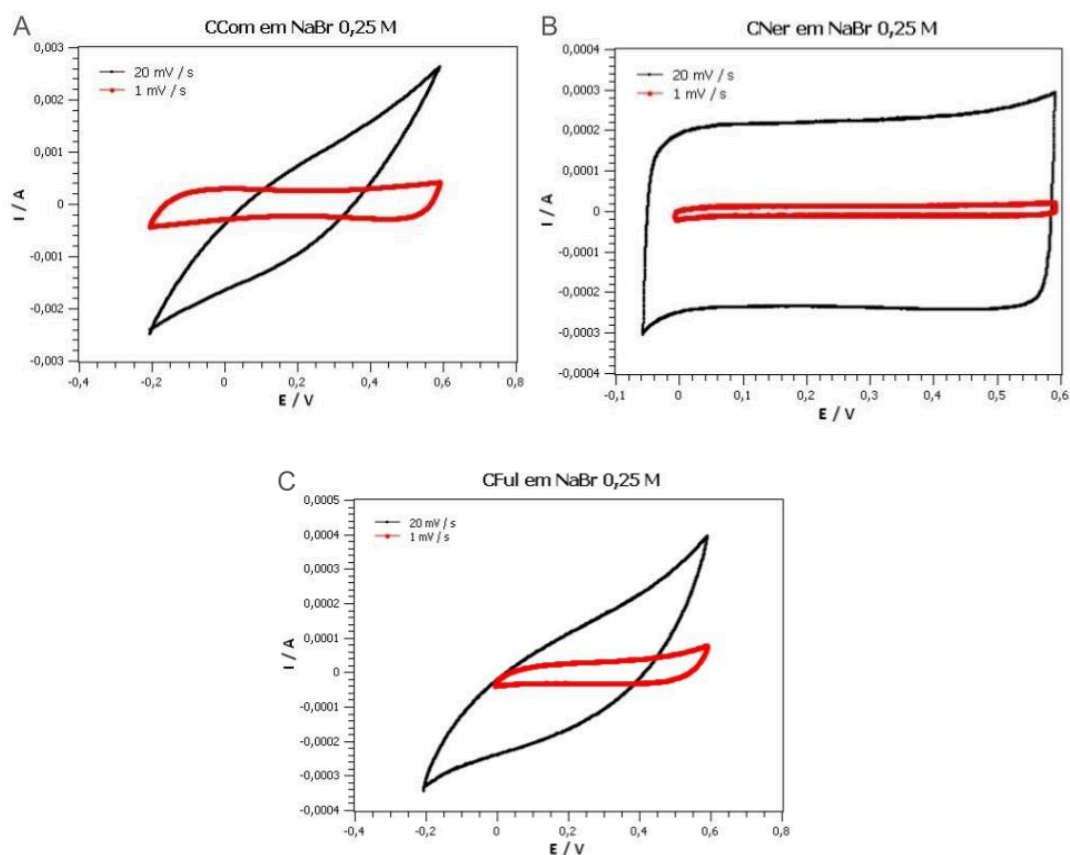
5.3 Caracterização Eletroquímica

5.3.1 Voltametria Cíclica

Na aplicação da voltametria cíclica em sistemas capacitivos, a escolha da velocidade de varredura é crucial para evitar interpretações equivocadas dos dados. A princípio a capacitância não varia com a velocidade de varredura; no entanto, essa

afirmação só é válida se a velocidade usada no experimento, garantir que a célula esteja totalmente (des)carregada. Deste modo, o uso de uma taxa de escaneamento inadequada pode resultar em medidas incorretas. Como pode ser observado na Figura 14A, em uma velocidade de 20 mV/s, o voltamograma não apresenta um patamar de corrente. Isso significa que o eletrodo não foi plenamente carregado durante a varredura. Já em menores taxas de varredura, o voltamograma atinge um ponto de estagnação, evidenciado pela região próxima ao centro do voltamograma ($\sim 0,2$ V) que se mantém horizontal, ou seja, alcança sua capacidade máxima de carga, de modo que fica uma corrente constante na região central do voltamograma. Esse fenômeno da dependência da velocidade da varredura apareceu nos carvões CCom e CFul, não importando o tipo de eletrólito, como mostrado nas Figuras 14A e 14C. Já em carbonáceos menos porosos, como o CNer, é possível usar taxas de varredura mais rápidas, desde que seja observado que a célula está carregada completamente, como pode ser evidenciado na Figura 14B, onde o eletrodo atingiu um patamar em ambas as taxas de varredura, dando praticamente a mesma capacitância. Portanto, o uso de uma taxa de varredura lenta é o recomendado para garantir a obtenção de bons resultados nos diversos tipos de carvões que foram estudados (EFRIMA; GILEADI, 1973; MORALES; RISCH, 2021; SALITRA *et al.*, 2000).

Figura 14: Voltamograma em diferentes velocidades. A) carvão CMer B) carvão CNer C) carvão CFul.

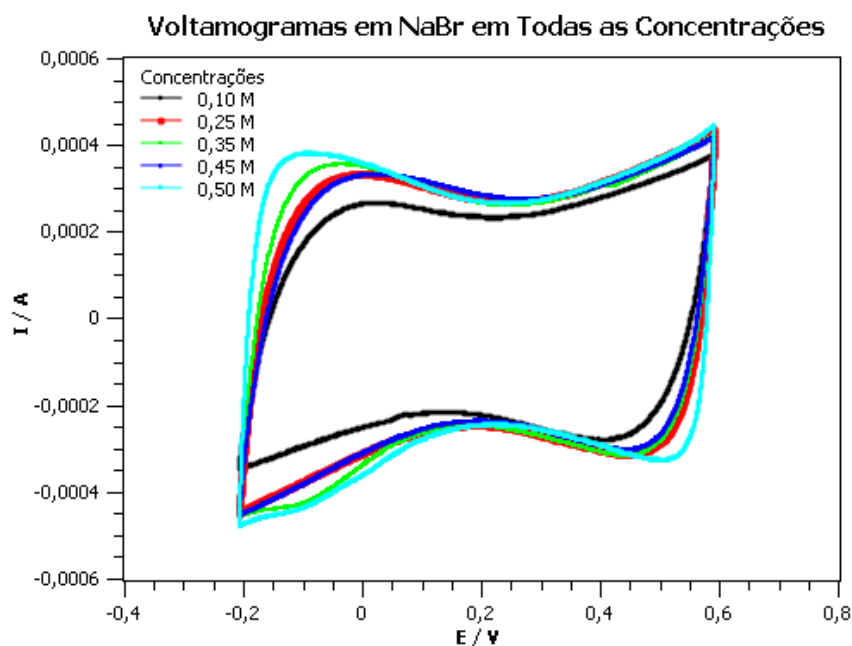


Fonte: O autor (2024)

5.3.1.2 Concentração do eletrólito

A concentração do eletrólito usado é um dos fatores que foi levado em consideração. Os resultados (Figura 15) não mostraram um padrão claro na variação da capacitância com a concentração de NaBr. A exceção foi a concentração de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, onde, talvez, devido à baixa concentração de íons, pode ter limitado a ocupação de todos os sítios disponíveis do carbonáceo. Já os experimentos acima da concentração de $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ apresentaram praticamente os mesmos resultados (Tabela 1). Assim, optou-se por utilizar uma concentração de $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para os demais experimentos com outros tipos de carvões e eletrólitos (WEI *et al.*, 2024; ZHANG, Yu; CUMMINGS, 2019).

Figura 15: Voltametrias no CMer nas diversas concentrações de NaBr.



Fonte: O autor (2024)

Tabela 1 - Valores médios de capacitância normalizada pela massa em diferentes concentrações em NaBr.

Concentração(M)	C ($F \cdot g^{-1}$)	Desvio padrão
0,10	50,4	0,3
0,25	56,9	0,6
0,35	55,8	1,6
0,45	56,9	2,5
0,50	56,4	0,6

Fonte: O Autor (2024)

Nota: Tabela organizada pelo autor com base nos resultados da pesquisa.

Além dessas considerações, uma coisa interessante que ocorre nesses experimentos é o tempo de carga desse eletrodo, o tempo de carga mostra-se ter alguma dependência com a concentração. Na Figura 15, é possível observar que a medida que a concentração aumenta o tempo de carga diminui, como indicado pelos extremos do voltamograma, onde quanto menor a inclinação da curva, maior o tempo de carga. Esse resultado experimental pode ser possivelmente devido ao tempo de penetração dos íons nos poros do carvão. Uma vez que quanto maior a concentração da espécie, mais rápido será a ocupação de todos os sítios da

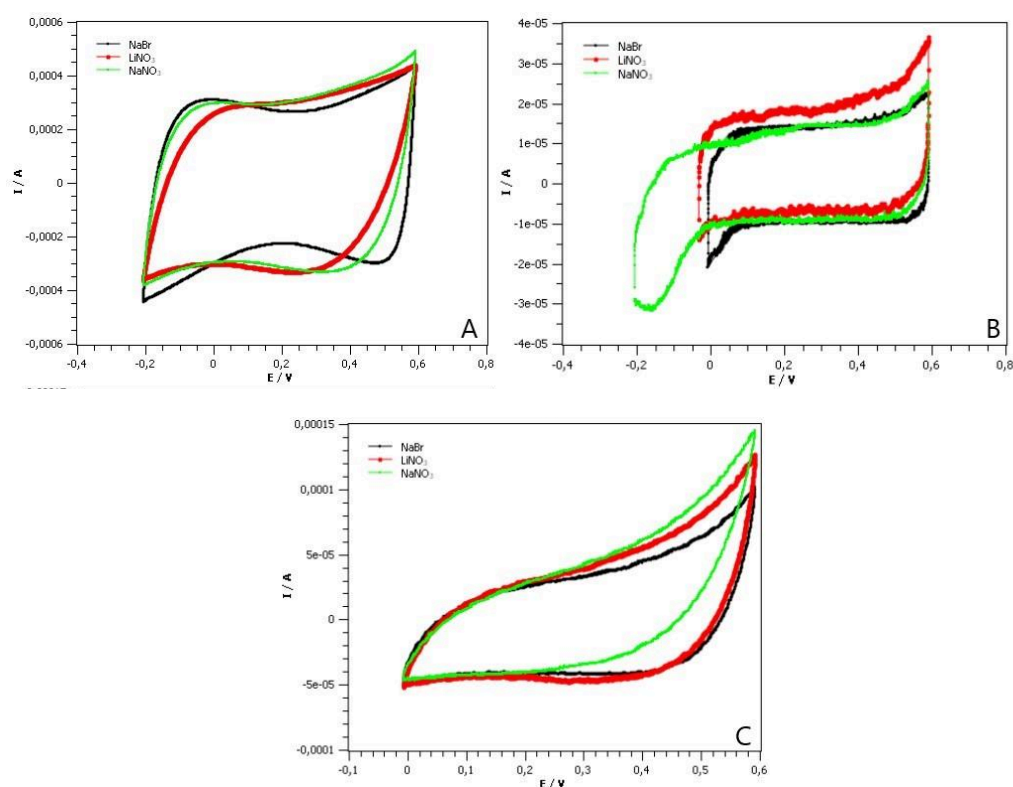
superfície do carvão, ou até mesmo a diminuição da resistência da solução que está contribuindo para isso (KHADEMI; BARZ, 2020).

Outro fator que foi considerado nos experimentos foi a escolha do eletrólito. Os resultados obtidos experimentalmente (Figura 16) mostraram que a capacitância varia com a mudança do eletrólito. Uma hipótese para esse fenômeno é que uma vez que devido à presença de poros com dimensões distintas, e também a existência de eletrólitos com diferentes raios hidrodinâmicos, essa variação na capacitância do sistema já deve ser esperada, já que se os íons não entrarem nos poros, não vai haver interações. Com isso, dependendo do tipo de carvão e do poro predominante naquele material, os íons podem não adentrar nas cavidades ou entrar nos poros com maior dificuldade. Sendo assim, como nem todos os poros são acessíveis, no carbonáceo vai haver poros ativos, isto é, poros que conseguem ser penetrados. E poros inativos, que são os poros tão pequenos que os íons solvatados não conseguem inserir-se. Consequentemente, a variação do eletrólito influencia diretamente na mudança da capacitância, mesmo para o mesmo tipo de carvão. Portanto, mesmo que os íons sejam menores que os espaços intergranulares nos materiais porosos, a solvatação, as interações superficial e as condições experimentais podem influenciar na penetração dos íons nos poros (WEI *et al.*, 2024; ZHANG, Yu; CUMMINGS, 2019).

Quanto à falta de simetria dos voltamogramas, isso pode estar diretamente relacionado com a interação entre os íons e os poros do material em análise. Quanto mais próximos o tamanho médio do poro com o adsorbato, mais forte a interação entre eles, devido a interação extra entre o íon com as paredes do poro. Tal fenômeno fica bastante evidente nos potenciais mais extremos dos voltamogramas (-0,2 V para o CMer e 0,0 V para O CFul e CNer). Nessa região os voltamogramas ficam bastante assimétricos. Essa assimetria dá indícios de alguns fenômenos que ocorrem no eletrodo. No carvão CMer (Figura 16A) quando o potencial está varrendo negativamente os cátions estão sendo atraídos para a dupla camada elétrica, e quando varrendo positivamente é a vez dos ânions serem atraídos, e como pode ser observado no CMer, o voltamograma é relativamente simétrico. Ou seja, tanto os ânions quanto os cátions estão adentrando os poros de maneira similar. O mesmo para o CNer (Figura 16B). Já no CFul (Figura 16C) essa interação varia muito. O

eletrodo quando está em potenciais mais negativos há uma dificuldade da penetração dos cátions nas cavidades, a evidência dessa hipótese é o tempo de carga. Já em potenciais mais positivos, a célula descarrega bem rápido. Ou seja, os ânions estão saindo com facilidade dos orifícios. Deste modo, essas assimetrias nos voltamogramas são geradas pela relação de tamanho entre íons e poros que está diretamente associado com a interação entre esse íon com as paredes dos poros, já que se os poros forem demasiadamente maiores que os íons, a interação extra devido às paredes dos poros vão ser suprimidas (SZUBZDA; SZMAJA; HALAMA, 2012; WEI *et al.*, 2024; ZHANG, Yu; CUMMINGS, 2019).

Figura 16: Voltamogramas dos eletrólitos NaBr, NaNO₃ e LiNO₃, todos nas concentrações de 0,25 M a 1 mV/s dos três carvões. A) CMer. B) CNer. C) CFul.



Fonte: O autor (2024)

Entretanto, deve-se tomar cuidado ao interpretar essas assimetrias, uma vez que tais regiões também são propensas a apresentar picos de reações redox. Como mostrado na Figura 16B, curva verde, onde observa-se um pico de redução. Uma estratégia para contornar esse problema é evitar os potenciais que eles ocorrem. Esse pico de redução foi observado apenas nos experimentos envolvendo CFul e

CNer, sugerindo que eles sejam provenientes da redução do metanol utilizado no tratamento do carvão.

Os dados experimentais são mostrados na Tabela 2, onde são mostrados os experimentos realizados no CMer e também o desvio padrão, σ , e também o intervalo de confiança, I.C, que foi calculado pela equação 4, onde x é a média, σ o desvio padrão, n o número de medidas e z o valor para 95 % de confiança de cada sequência de dados. De modo geral, na solução de NaBr 0,10 M, devido a uma capacitância mais baixa que as outras soluções mais concentradas, sua área estimada acabou ficando bem menor. Ademais, como foi mencionado anteriormente, foi observado que com o eletrólito NaNO_3 e LiNO_3 a capacitância desses sais foi levemente maior que a do NaBr, deste modo já é de se esperar que ao mensurar sua área superficial com essa capacitância, ela fosse maior. Mas essa observação experimental é bastante interessante, uma vez que a capacitância é maior com um determinado sal, pode-se supor que os íons conseguem penetrar os poros menores, e isso é um bom sinal, uma vez que dessa maneira é possível mensurar uma maior parte da área ativa do carbonáceo.

$$I.C = x \pm z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 2: Dados experimentais da voltametria cíclica no CMer em diferentes eletrólitos nas suas respectivas concentrações. *

Voltametria Cíclica						
Eletrólito	Conc(mol · L ⁻¹)	C (F · g ⁻¹)	σ (F · g ⁻¹)	área (m ² · g ⁻¹)	σ área (m ² · g ⁻¹)	I.C da área (m ² · g ⁻¹)
NaNO ₃	0,25	63,1	4,2	788,9	52,8	59,7
LiNO ₃	0,25	63,6	2,7	794,4	33,6	38,0
NaBr	0,10	50,4	0,3	630,0	3,9	4,4
	0,25	56,9	0,6	711,3	7,9	8,9
	0,35	55,8	1,6	697,5	19,6	22,2
	0,45	56,9	2,5	711,3	31,4	35,5
	0,50	56,4	0,6	705,0	7,9	8,9

Fonte: O Autor (2024)

Nota: Tabela organizada pelo autor com base nos resultados da pesquisa, mensurando as capacitâncias e áreas superficiais através da voltametria cíclica.

De maneira análoga, foi mensurada a área superficial do CFul, CNer e CNer(ox) (Tabela 3), em diferentes eletrólitos na concentração de $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. e novamente os valores obtidos experimentalmente com o LiNO_3 deram uma maior capacitância, só não é possível atribuir esse resultado ao CNer(ox), uma vez que não foi realizado experimento nele usando o LiNO_3 .

Tabela 3: Dados experimentais das voltametrias nos carvões CFul, CNer e CNer(ox) em diferentes eletrólitos e todos na concentração de 0,25 M.

Voltametria Cíclica						
	Eletrólito	C ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	área ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	σ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	I.C área ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CFul	NaNO_3	6,09	0,8	76,1	9,7	11,0
	LiNO_3	7,22	0,1	90,3	0,7	0,7
	NaBr	6,04	0,003	75,5	6,4	7,3
CNer	NaNO_3	3,56	0,69	44,4	8,7	9,8
	LiNO_3	4,79	0,33	59,9	4,1	4,6
	NaBr	3,79	0,11	47,36	1,34	1,5
CNer(ox)	NaBr	2,98	0,08	37,26	0,94	1,1

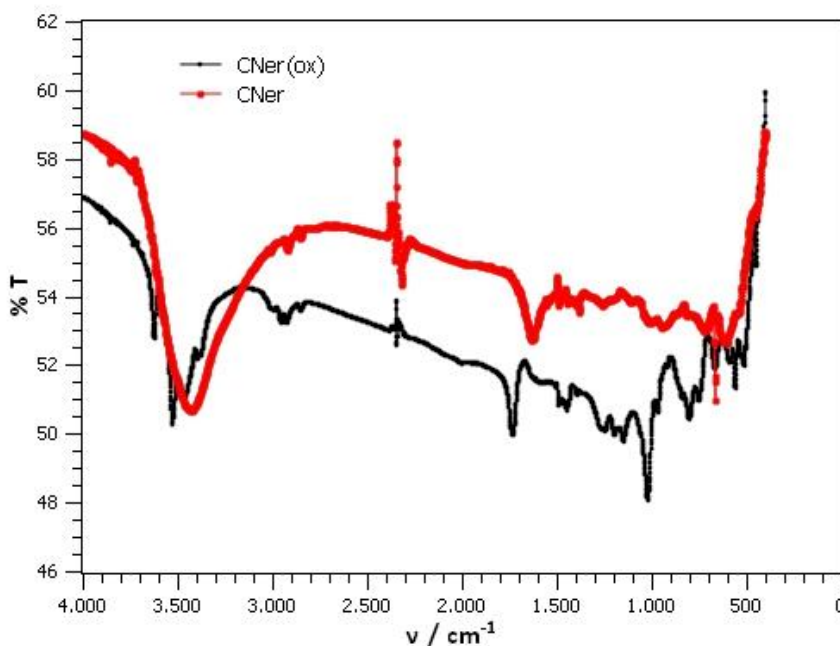
Fonte: O autor (2024)

Nota: Tabela organizada pelo autor com base nos resultados da pesquisa, Mensurando as capacitâncias e áreas superficiais através da voltametria cíclica.

Em relação aos resultados do CNer(ox), já era possível supor que sua capacitância fosse cair, uma vez que ao ser adicionado grupos funcionais na superfície do carvão, isso vai acabar afetando o tamanho dos poros, e isso pode ocasionar de poros que antes tinha o tamanho compatível com o íon solvatado, vai passar ter um diâmetro menor, ou seja, o íon não vai mais ingressar dentro do poro, o que acaba diminuindo a superfície ativa do material (MUKAI; OKAMOTO; TAKEUCHI, 2022). Essa adição de grupos funcionais pode ser vista na figura 17, onde na região de 1000 cm^{-1} , há um aumento das bandas, isso indica que houve modificações no material, esse pico é característico de estiramento CO. sendo possivelmente adicionado grupos funcionais como um grupo carboxila, como pode ser evidenciado pelo estiramento em $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, onde esse pico é característico das carboxilas. Quanto às bandas na região de 2300 e 3400 cm^{-1} esses picos aparecem tanto no carvão oxidado quanto no não oxidado, isso indica que o CNer já estava com alguns grupos funcionais em sua superfície (ou contaminação das

amostras por água adsorvida), essas bandas é característica do estiramento CO e OH, respectivamente (ALI, R. *et al.*, 2020; EL-HENDAWY, 2003; WIBAWA *et al.*, 2020).

Figura 17: FTIR do carvão CNer e CNer(ox).



Fonte: O autor (2024)

Todavia, esses resultados se mostraram promissores, uma vez que foi possível mensurar a área superficial dos carbonáceos analisados. E comparando os valores obtidos experimentalmente com o valor da isoterma de BET da fabricante do carvão C-ENERGY SUPER C65, que fez sua caracterização e mostrou que sua área superficial é de $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (C-NergyTM, 2024). Sendo que eletroquimicamente usando o LiNO_3 foi possível chegar próximo a esse valor, sendo que $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ está dentro dos limites do intervalo de confiança. Infelizmente não foi possível estimar a área superficial do CMer e CFul por isoterma BET devido a problemas técnicos.

6. CONCLUSÃO

Esta pesquisa permitiu obter uma célula eletroquímica de três eletrodos de modo a obter resultados experimentais de forma reprodutível. Foi possível otimizar parâmetros experimentais, tais como a velocidade de varredura e a concentração da solução. Observando-se que, em menores velocidades de varredura, a reprodutibilidade dos experimentos foi aprimorada. Além disso, foi possível conduzir esses estudos em diferentes tipos de carvão, seja ele hidrofílico ou hidrofóbico. A análise pela MEV permitiu uma investigação detalhada da morfologia dos materiais carbonáceos, fornecendo insights sobre sua estrutura e especulações sobre a sua capacidade de armazenamento de carga elétrica por meio das imperfeições superficiais. Notavelmente, constatou-se que diferentes tipos de eletrólitos resultam em diferentes capacitâncias. Destacando-se o LiNO_3 que apresentou os maiores valores. Por exemplo, o maior valor de capacitância específica para o negro de fumo obtido com este eletrólito foi de $4,79 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ quando comparado com o NaNO_3 que teve uma capacitância de $3,86 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ e $3,79 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ em NaBr . As áreas específicas obtidas com o nitrato de lítio para os diferentes materiais carbonáceos foram de 59,9, 90,3 e $794,4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para negro de fumo, carvão de fuligem e carvão ativado, respectivamente. A modificação superficial do CNer causou uma diminuição na capacitância em NaBr , após tratamento com HNO_3 . Essa oxidação no carvão foi acompanhada pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, mostrando que de fato houve a inserção de grupos funcionais na superfície do carbonáceo. Em suma, o uso de voltametria cíclica se mostra promissora como técnica de caracterização de materiais carbonáceos, abrindo caminho para futuras pesquisas e aplicações práticas no campo dos supercapacitores.

REFERÊNCIAS

- ADERYANI, S. *et al.* Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. **Electrochimica acta**, 10 set. 2021. v. 390, p. 138822.
- A. G. PANDOLFO, A. F. H. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of power sources**, 19 jun. 2006. v. 157, n. 1, p. 11–27. . Acesso em: 1º ago. 2023.
- ALI, R. *et al.* BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash. **Turkish Journal of Chemistry**, 1 abr. 2020. v. 44, n. 2, p. 279–295.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis research**, 10 jun. 2009. v. 101, n. 2-3, p. 157–170.
- BEYERS, I.; BENSMANN, A.; HANKE-RAUSCHENBACH, R. Ragone plots revisited: A review of methodology and application across energy storage technologies. **Journal of Energy Storage**, 20 dez. 2023. v. 73, p. 109097.
- BLOCK, L. P. A double layer review. **Astrophysics and space science**, 1978. v. 55, n. 1, p. 59–83.
- BROEKHOFF, J. C. P. Mesopore Determination from Nitrogen Sorption Isotherms: Fundamentals, Scope, Limitations. *Em: DELMON, B. et al. (Org.). Studies in Surface Science and Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 1979, V. 3, p. 663–684.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, 1 fev. 1938. v. 60, n. 2, p. 309–319.
- BURKE, A. F.; ZHAO, J. Y. Cycle life of lithium-ion batteries in combination with supercapacitors: the effect of load leveling. [S.l.]: EVS, 2017. Disponível em: <https://steps.ucdavis.edu/wp-content/uploads/2017/05/BURKE-ZHAO-EVS30Lifecyclepaper2017_ver1.pdf>.
- CHENG, F. *et al.* Boosting the supercapacitor performances of activated carbon with carbon nanomaterials. **Journal of power sources**, 29 fev. 2020. v. 450, p. 227678.
- DURÁN-VALLE, C. J. Techniques employed in the physicochemical characterization of activated carbons. **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment**, 2012. p. 38–58.
- EAST, G. A.; VALLE, M. A. DEL. Easy-to-Make Ag/AgCl Reference Electrode. **Journal of chemical education**, 1 jan. 2000. v. 77, n. 1, p. 97.
- EFRIMA, S.; GILEADI, E. Measurement of the Potential of Zero Charge of Solid Electrodes by the Time-of-Contact Method. **Journal of the Electrochemical Society**, 1 jul. 1973. v. 120, n. 7, p. 879. . Acesso em: 2 mar. 2024.
- ELGRISHI, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of chemical education**, 13 fev. 2018. v. 95, n. 2, p. 197–206.
- EL-HENDAWY, A.-N. A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. **Carbon**, 1 jan. 2003. v. 41, n. 4, p. 713–722.

GAN, Y. X. Activated Carbon from Biomass Sustainable Sources. **Il Nuovo Cimento: C: Geophysics and Space Physics**, 27 abr. 2021. v. 7, n. 2, p. 39. . Acesso em: 2 mar. 2024.

GONG, Y. *et al.* Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors. **Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC**, 29 ago. 2017. v. 19, n. 17, p. 4132–4140. . Acesso em: 13 abr. 2023.

HAINAN WANG, L. P. Accurate Simulations of Electric Double Layer Capacitance of Ultramicroelectrodes. **The Journal of Physical chemistry C**, 15 jul. 2011. v. 115, p. 16711–16719.

HEIDARINEJAD, Z. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental chemistry letters**, mar. 2020. v. 18, n. 2, p. 393–415.

HO, J.; JOW, T. R.; BOGGS, S. Historical introduction to capacitor technology. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, jan. 2010. v. 26, n. 1, p. 20–25.

INZELT, G. Pseudo-reference Electrodes. *Em*: INZELT, G.; LEWENSTAM, A.; SCHOLZ, F. (Org.). **Handbook of Reference Electrodes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, p. 331–332.

Jl, H. *et al.* Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. **Nature communications**, 2014. v. 5, p. 3317.

KHADEMI, M.; BARZ, D. P. J. Structure of the Electrical Double Layer Revisited: Electrode Capacitance in Aqueous Solutions. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, 28 abr. 2020. v. 36, n. 16, p. 4250–4260.

KNIGHT, C.; DAVIDSON, J.; BEHRENS, S. Energy Options for Wireless Sensor Nodes. **Sensors**, 8 dez. 2008. v. 8, n. 12, p. 8037–8066.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica acta**, 3 maio. 2000. v. 45, n. 15, p. 2483–2498.

KUMAR, Y. *et al.* Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2 jan. 2019. v. 23, n. 3, p. 667–692. . Acesso em: 16 abr. 2023.

LEE, K. S.; SEO, Y. J.; JEONG, H. T. Capacitive behavior of functionalized activated carbon-based all-solid-state supercapacitor. **Carbon Letters**, 1 out. 2021. v. 31, n. 5, p. 1041–1049.

LIU, F. *et al.* Morphology study by using scanning electron microscopy. **Microscopy: science, technology**, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Kunfeng-Chen/publication/267205237_Morphology_Study_by_Using_Scanning_Electron_Microscopy/links/54d84dfb0cf2970e4e7735e7/Morphology-Study-by-Using-Scanning-Electron-Microscopy.pdf>.

LUO, T. *et al.* Electric double layer structure in electrocatalytic carbon dioxide reduction. **Advanced Energy and Sustainability Research**, 8 dez. 2022. p. 2200148.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. [S.l.]: fluidas.ro, 2018. V. 2018, p. 7–9.

MORALES, D. M.; RISCH, M. Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance. **Journal of Physics: Energy**, 23 jun. 2021. v. 3, n. 3, p. 034013. . Acesso em: 16 abr. 2023.

MOZAFFARI MAJD, M. *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020). **The Science of the total environment**, 15 mar. 2022. v. 812, n. 151334, p. 151334.

MUKAI, Y.; OKAMOTO, R.; TAKEUCHI, S. Quantum Fourier-transform infrared spectroscopy in the fingerprint region. **Optics express**, 20 jun. 2022. v. 30, n. 13, p. 22624–22636.

POGNON, G.; BROUSSE, T.; BÉLANGER, D. Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors. **Carbon**, 1 abr. 2011. v. 49, n. 4, p. 1340–1348.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2006. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/58e3/2d16561682710ad522b0fec3c1d0233b7a38.pdf>>.

ROHAIZAD, N. *et al.* 3D-printed Ag/AgCl pseudo-reference electrodes. **Electrochemistry communications**, 1 jun. 2019. v. 103, p. 104–108.

ŞAHIN, M. E.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. **Energies**, 2022. v. 15, n. 3, p. 1–26. . Acesso em: 21 jan. 2024.

SALITRA, G. *et al.* Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions. **Journal of the Electrochemical Society**, 1 jul. 2000. v. 147, n. 7, p. 2486. . Acesso em: 29 out. 2023.

SHAHEEN, I. *et al.* Recent advancements in metal oxides for energy storage materials: Design, classification, and electrodes configuration of supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, 30 nov. 2023. v. 72, p. 108719.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, nov. 2008. v. 7, n. 11, p. 845–854.

SINGH, G. *et al.* Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation. **Chemical engineering journal**, 1 jan. 2023. v. 451, p. 139045.

SZUBZDA, B.; SZMAJA, A.; HALAMA, A. Influence of structure and wettability of supercapacitor electrodes carbon materials on their electrochemical properties in water and organic solutions. **Electrochimica acta**, 30 dez. 2012. v. 86, p. 255–259.

TSAI, C.-H.; TSAI, W.-T. Optimization of Physical Activation Process by CO₂ for Activated Carbon Preparation from Honduras Mahogany Pod Husk. **Materials**, 5 out. 2023. v. 16, n. 19. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma16196558>>.

WANG, Y. *et al.* Biomass-based materials for advanced supercapacitor: principles, progress, and perspectives. **Aggregate (Hoboken, N.J.)**, 21 set. 2023. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/agt2.428>>.

WEI, Z. *et al.* Relation between Double Layer Structure, Capacitance, and Surface Tension in Electrowetting of Graphene and Aqueous Electrolytes. **Journal of the American Chemical Society**, 10 jan. 2024. v. 146, n. 1, p. 760–772.

WIBAWA, P. J. *et al.* SEM, XRD and FTIR analyses of both ultrasonic and heat generated activated carbon black microstructures. **Heliyon**, mar. 2020. v. 6, n. 3, p. e03546.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical**

reviews, out. 2004. v. 104, n. 10, p. 4245–4269.

YANG, Y. *et al.* Application of the Supercapacitor for Energy Storage in China: Role and Strategy. **NATO Advanced Science Institutes series E: Applied sciences**, 30 dez. 2021. v. 12, n. 1, p. 354. . Acesso em: 24 nov. 2023.

YASEEN, M. *et al.* A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications. **Energies**, 19 nov. 2021. v. 14, n. 22, p. 7779. . Acesso em: 21 jan. 2024.

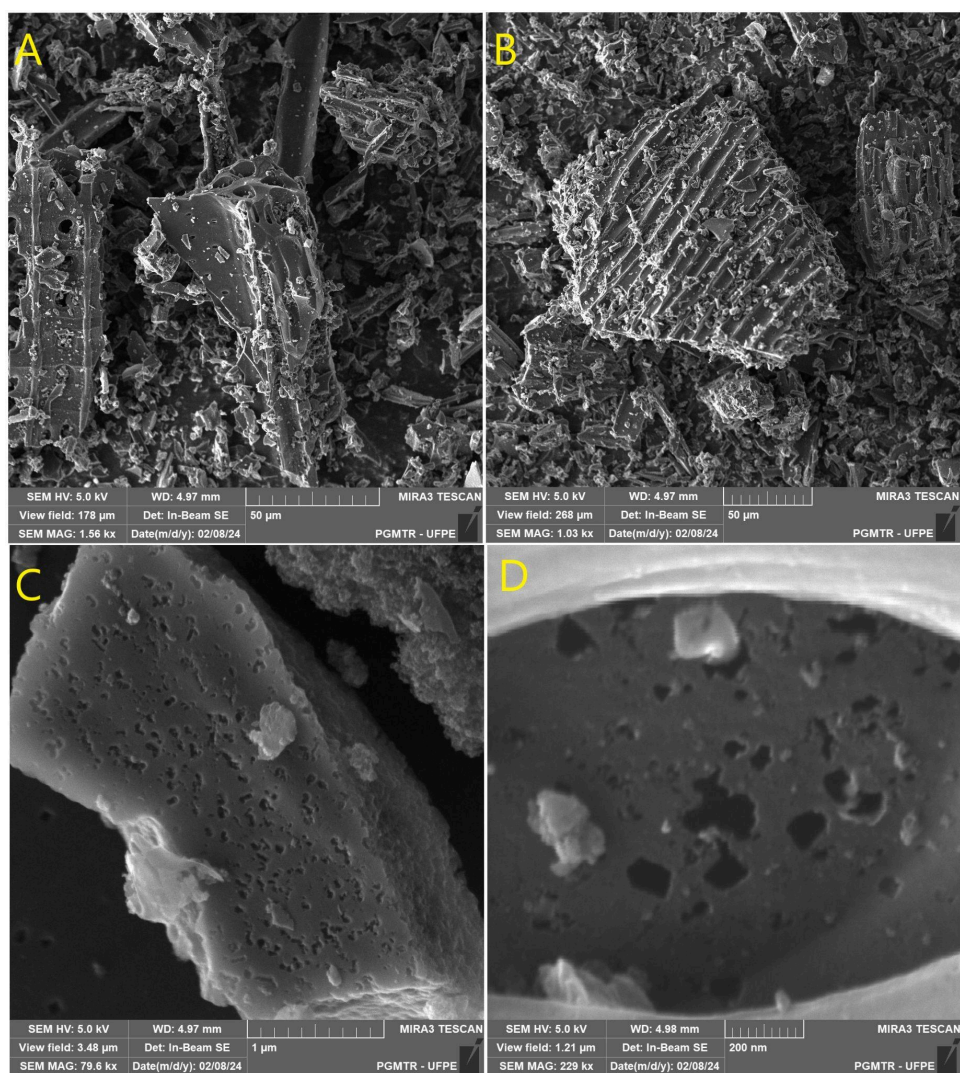
ZHANG, Y.; CUMMINGS, P. T. Effects of Solvent Concentration on the Performance of Ionic-Liquid/Carbon Supercapacitors. **ACS applied materials & interfaces**, 13 nov. 2019. v. 11, n. 45, p. 42680–42689.

ZHAO, J.; GAO, Y.; BURKE, A. F. Performance testing of supercapacitors: Important issues and uncertainties. **Journal of power sources**, 30 set. 2017. v. 363, p. 327–340.

C-ENERGY™: C-ENERGY is a brand of high-performance graphite and carbon black products developed especially for the lithium-ion battery industry.. [S. l.], 2024. Disponível em: <https://www.imerys.com/product-ranges/c-nergy>. Acesso em: 26 fev. 2024.

APÊNDICE A - Figuras

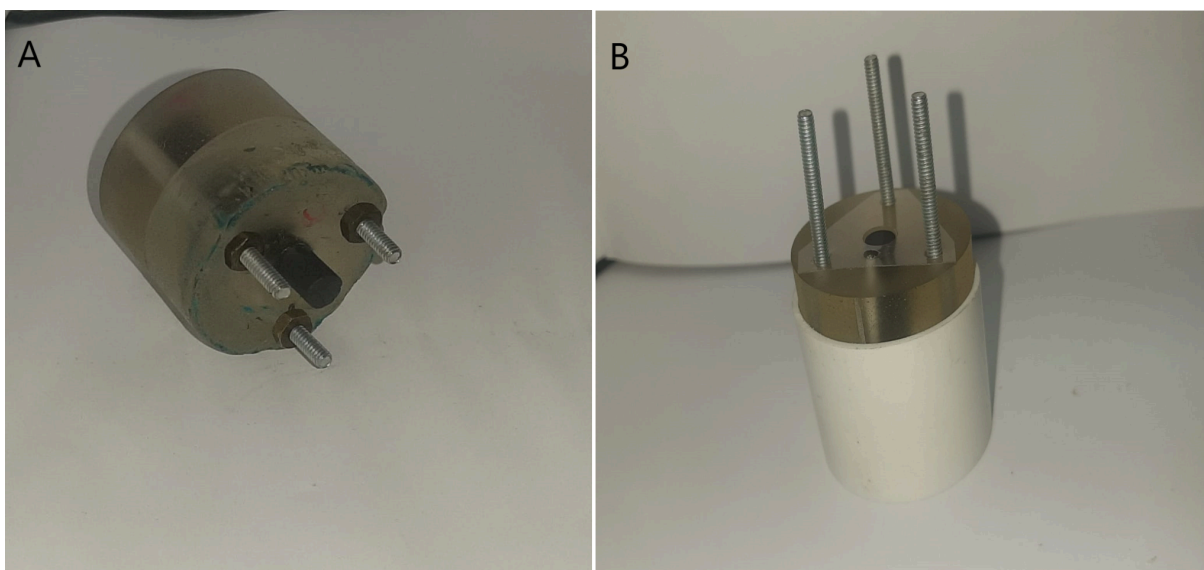
Figura 18: MEV em outras aproximações do CMer.



Fonte: O autor (2024)

APÊNDICE B - Figuras

Figura 19: Célula eletroquímica desenvolvida.



Fonte: O autor (2024)