



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2024/08.06.12.20-TDI

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DE MATERIAIS
DE FIBRA DE CARBONO RECICLADA RECOBERTA
POR ÓXIDO DE NIÓBIO COMO ELETRODOS EM
SUPERCAPACITORES**

Valdinei Euzebio Rodrigues

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Jorge Tadao Matsushima, e Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 10 de junho de 2024.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4BQ3U6E>>

INPE
São José dos Campos
2024

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 E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2024/08.06.12.20-TDI

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DE MATERIAIS
DE FIBRA DE CARBONO RECICLADA RECOBERTA
POR ÓXIDO DE NIÓBIO COMO ELETRODOS EM
SUPERCAPACITORES**

Valdinei Euzebio Rodrigues

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Jorge Tadao Matsushima, e Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 10 de junho de 2024.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/4BQ3U6E>>

INPE

São José dos Campos

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Rodrigues, Valdinei Euzebio.

R618a Análise da viabilidade de uso de materiais de fibra de carbono reciclada recoberta por óxido de nióbio como eletrodos em supercapacitores / Valdinei Euzebio Rodrigues. – São José dos Campos : INPE, 2024.

xxv + 83 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2024/08.06.12.20-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2024.

Orientadores : Drs. Jorge Tadao Matsushima, e Maurício Ribeiro Baldan.

1. Óxido de nióbio. 2. Fibra de Carbono. 3. Supercapacitor.
I. Título.

CDU 546.882:661.669



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 INOVAÇÃO



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DEFESA FINAL DE DISSERTAÇÃO DE VALDINEI EUZEBIO RODRIGUES
REG.870845/2021, BANCA N°136/2024**

No dia 10 de junho de 2024, às 09h00 em 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 Mestre em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, com a exigência de que o trabalho final a ser publicado deverá incorporar as correções sugeridas pela Banca Examinadora, com revisão pelo(s) orientador(es).

Título: “ANÁLISE DA VIABILIDADE DE USO DE MATERIAIS DE FIBRA DE CARBONO RECICLADA RECOBERTA POR ÓXIDO DE NIÓBIO COMO ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES.”

Membros da banca:

Dr. Jorge Tadao Matsushima – Orientador / Presidente – FATEC

Dr. Maurício Ribeiro Baldan – Orientador – INPE

Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat - Membro Interno – INPE

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

Dr. Luís Presley Serejo dos Santos – Membro Externo – ICT-UNIFESP

Dr. Isaías de Oliveira – Membro Interno - INPE



Documento assinado eletronicamente por **Luis Presley Serejo dos Santos (E), Usuário Externo**, em 12/07/2024, às 14:17 (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 **Mauricio Ribeiro Baldan, Pesquisador**, em 12/07/2024, às 14:27 (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 12/07/2024, às 14:58 (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 **Jorge Tadao Matsushima (E), Usuário Externo**, em 13/07/2024, às 18:58 (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 **Rita de Cássia Mendonça Sales Contini (E), Usuário Externo**, em 14/07/2024, às 12:48 (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 22/07/2024, às 11:29 (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 <https://sei.mcti.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **12094674** e o código CRC **A87A8047**.

“Eu não vim até aqui

Pra desistir agora”.

Humberto Gessinger

Dedico este trabalho aos meus orientadores e professores Dr. Jorge Tadao Matsushima e Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pela paciência, apoio e dedicação para comigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por me iluminar para que eu pudesse desenvolver este trabalho à luz do seu divino espírito me fortalecendo, para que eu permanecesse firme e superando a covid-19, doença que me vitimou e de diversas formas deixou suas sequelas em mim, no âmbito físico, neurológico, cognitivo e psicológico, além do luto pela perda de ente familiar.

Quero agradecer ao imenso apoio de toda a minha família, na pessoa da minha esposa Joselaine Rodrigues da Silva que sempre me incentivou a seguir com os estudos, por incontáveis horas de apoio e inumeráveis palavras de estímulo; à minha filha Manuela Rocha Rodrigues agradeço pelo carinho comigo, por me fazer sorrir quando tudo parecia não ter fim, aos meus pais e irmãos pelo suporte físico e psicológico.

Em especial ao meu orientador e professor Dr. Jorge Tadao Matsushima com o qual venho desenvolvendo minha jornada acadêmica desde a iniciação científica iniciada na minha segunda semana da faculdade até o fim da graduação, e que evoluiu para a orientação na pós-graduação, no qual já somam sete anos de convivência e trabalho, com o qual sou profundamente grato.

Agradeço especialmente ao professor Dr. Baldan que me recebeu na equipe e cedeu laboratórios e equipamentos para a pesquisa envolvida neste trabalho, que além de tudo aceitou o desafio de me orientar e supervisionar e que também está comigo desde a iniciação científica até a pós-graduação completando sete anos de convivência e trabalho.

Quero agradecer a professora Dra. Rita de Cassia Mendonça Sales Contini, por ter fornecido a fibra de carbono pirolisada utilizada neste trabalho, essa fibra foi objeto de estudos passados, orientados por ela, além do seu apoio e suporte durante a pesquisa. Ao Dr. Felipe Caliarì, agradeço pela parceria junto a Stony Brook University, Stony Brook, NY-USA por efetuar o recobrimento de óxido de nióbio e por suas contribuições no entendimento deste material.

Agradeço também ao projeto CAPES com fornecimento da bolsa de mestrado no processo 88887.608457/2021-00 o qual fomentou o custeio do projeto.

RESUMO

O trabalho proposto consiste no estudo do potencial de fibras de carbono oriundas do processo de reciclagem de compósitos poliméricos estruturais, e, incorporadas com Nb_2O_x via aspersão a plasma para aplicações como eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia. Essa proposta, além do interesse à nível científico também desperta o interesse tecnológico pois, atualmente há grande preocupação ambiental no setor aeronáutico, seja com relação a grande quantidade de material descartado no processo fabril como também com relação ao fim de vida útil de compósitos estruturais poliméricos reforçados com fibra de carbono pois, representa um material com ampla empregabilidade em estruturas aeronáuticas devido as suas excelentes propriedades atreladas, destacadas pela elevada resistência e baixo peso específico comparados a outros materiais de estrutura. Este trabalho tem como objetivo analisar, a viabilidade de aplicação da fibra de carbono reciclada por pirólise e recoberta com Nb_2O_x aspergido à plasma como eletrodo para dispositivos de energia, através da caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica. As imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstram que o óxido de nióbio está bem aderido na superfície da fibra, expondo faces totalmente recobertas da fibra. As análises Raman para a fibra de carbono reciclada evidenciam as propriedades das bandas D e G dos materiais carbonosos, além do estudo das áreas, I_D/I_G e $I_{D'}/I_G$ para FC após o processo térmico de pirólise, para a fibra recoberta com Nb_2O_x faixas características de espectros evidenciam o estiramento da ligação Nb-O-Nb. Os resultados de DRX corroboram para a confirmação da estrutura gráfica das fibras recuperadas e a presença das fases cristalográficas pseudo-hexagonal ($TT-Nb_2O_5$) e ortorrômbica ($T-Nb_2O_5$) nos recobrimentos. Os resultados de voltametria cíclica em meio aquoso contendo $2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ revelaram características capacitivas devido ao carregamento da dupla camada elétrica intrínsecas da fibra de carbono reciclada, com a capacidade específica de $4,3 \text{ F g}^{-1}$. Já em relação ao recobrimento, este acrescentou de forma relevante no aumento de corrente, possibilitando extrair uma capacitância específica de $113,6 \text{ F g}^{-1}$ da amostra, as características singulares de cada material, fibra de carbono reciclada e óxido de nióbio, interagem no sentido de acrescentar desejável incremento de mais de 26 vezes nas propriedades capacitivas deste novo material em relação a fibra de carbono reciclada, tornando-o viável para aplicação como eletrodo de supercapacitor.

Palavras-chave: Óxido de nióbio. Fibra de Carbono. Supercapacitor.

ANALYSIS OF THE VIABILITY OF USING RECYCLED CARBON FIBER MATERIALS COATED WITH NIOBIUM OXIDE AS ELECTRODES IN SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

The proposed work involves studying the potential of carbon fibers derived from the recycling process of structural polymer composites and incorporating them with Nb₂O₅ via plasma spraying for applications such as electrodes for energy storage devices. This proposal, besides its scientific interest, also arouses technological interest because there is currently great environmental concern in the aerospace sector, both regarding the large amount of material discarded in the manufacturing process and regarding the end of life of structural polymer composites reinforced with carbon fiber, as it represents a material with wide applicability in aeronautical structures due to its excellent properties, highlighted by high strength and low specific weight compared to other structural materials. The objective of this work is to analyze the feasibility of applying carbon fiber recycled by pyrolysis and coated with plasma-sprayed Nb₂O₅ as an electrode for energy devices, through morphological, structural, and electrochemical characterization. Scanning Electronic Microscopy images show that niobium oxide is well adhered and completely covering the fiber surface. Raman analyses for the recycled carbon fiber demonstrate the properties of the D and G bands of carbonaceous materials, as well as the study of areas, I_D/I_G e I_D/I_G for carbon fiber after the pyrolysis thermal process, and for the fiber coated with Nb₂O₅, characteristic spectral bands evidence the symmetric and antisymmetric stretching of the Nb-O-Nb bond. XRD results corroborate the confirmation of the graphitic structure of the recovered fibers and the presence of pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅) and orthorhombic (T-Nb₂O₅) crystalline phases in the coatings. The results of cyclic voltammetry in an aqueous medium containing 2 mol.L⁻¹ H₂SO₄ revealed capacitive characteristics due to the intrinsic electric double-layer charging of the recycled carbon fiber, with a specific capacitance of 4.3 F g⁻¹. Regarding the coating, it significantly contributed to the increase in current, enabling the extraction of a specific capacitance of 113.6 F g⁻¹ from the sample. The unique characteristics of each material, recycled carbon fiber and niobium oxide, interact to provide a desirable enhancement of more than 26 times in the capacitive properties of this new material compared to recycled carbon fiber, making it viable for application as a supercapacitor electrode.

Keywords: Niobium oxide. Carbon Fiber. Supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1: Materiais utilizados na fabricação do Boing 787 Dreamliner.	9
Figura 3.2: Esquema de uma garganta de foguete, evidenciando o uso de compósitos carbono/carbono e carbono/fenólica	12.
Figura 3.3: Cura da resina termorrígida de poliéster evidenciando as ligações cruzadas.....	14
Figura 3.4: Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA).	16
Figura 3.5: Estrutura química da resina epóxi-novolaca (REPN).	17
Figura 3.6: Fluxograma do processo de obtenção de fibras de carbono a partir de PAN.....	21
Figura 3.7: Tratamentos superficiais para FC.	22
Figura 3.8: Planta de mineração de nióbio da CBMM em Araxá.....	28
Figura 3.9: Representação esquemática dos estados de oxidação de óxidos de nióbio.....	29
Figura 3.10: Estruturas cristalinas das fases (a) TT- Nb ₂ O ₅ e (b) T-Nb ₂ O ₅	30
Figura 3.11: Representação esquemática do recobrimento por spray de plama.....	31
Figura 3.12: Estrutura interna e distribuição das cargas em um supercapacitor.....	32
Figura 3.13: Estrutura básica de camadas de um supercapacitor.....	34
Figura 3.14: Eletrodos flexíveis de supercapacitores de fibra de carbono.	36
Figura 4.1: Fluxograma para a metodologia empregada.....	39
Figura 4.2: Montagem da célula eletroquímica.....	45
Figura 5.1 – Voltamogramas cíclicos registrados a 50 mV.s ⁻¹ obtidos para os filmes Nb ₂ O _x T1, T2 e T3 em solução aquosa contendo 2 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ e Li ₂ SO ₄	50
Figura 5.2 - Voltametria Cíclica em H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ e Li ₂ SO ₄ , 2M para T1, T2 e T3.....	53
Figura 5.3: Imagens FEG-MEV (A) FCP, (B) FCP_T3. Ampliação de 5.000 x.	54

Figura 5.4: Espectros de difração de raio-X para a FCP.....	56
Figura 5.5: Espectros de difração de raio-X para a FCP_T3.....	57
Figura 5.6: Espectros Raman da amostra FCP.....	58
Figura 5.7: Espectros Raman da amostra FCP_T3.....	60
Figura 5.8: Voltamogramas cíclicos da FCP e FCP_T3 em 2,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 2 mVs ⁻¹	62
Figura 5.9: Voltamogramas cíclicos obtidos para a FCP_T3 em solução aquosa contendo 2,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ em diferentes velocidades de varredura.....	63
Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos FCP_T3 em 2,0 mol L ⁻¹ KOH variando o potencial final.	64
Figura 5.11: Voltamogramas cíclicos FCP_T3 em 2,0 mol L ⁻¹ KOH em 2-5-10-20-50-100-200 e 500 mV s ⁻¹	65
Figura 5.12: Comparação entre FCP e FCP_T3 nos eletrólitos H ₂ SO ₄ e KOH 2,0 mol L ⁻¹	66
Figura 5.13: Curvas de carga e descarga de FCP_T3 obtidas em solução 2,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ estabelecidas em uma corrente de 1mA.....	67
Figura 5.14: Posicionamento das amostras dentro do diagrama de Ragone. ...	68

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Características principais da resina epóxi.....	16
Tabela 3.2 - Classificação das FC.....	19
Tabela 3.3 - Principais aplicações de fibras de carbono.	23
Tabela 4.1 - Fases predominantes e a condutividade para T1,T2 e T3.	41
Tabela 5.1 - Tamanho de íons hidratados e condutividade elétrica	50
Tabela 5.2 - Área de superfície BET e diâmetro médio de poros das amostras de FCP, FCP-T3.....	55
Tabela 5.3 - Valores da área das bandas D, D`e G extraídas a partir da deconvolução dos espectros Raman e da razão das intensidades de pico das bandas D e G (I_D/I_G) e das bandas D`e G ($I_{D'}/I_G$).....	59
Tabela 5.4 - Valores de Cesp, P e W.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANM	Agencia Nacional de Mineração
BET	Brunauer, Emmett e Teeller
BJH	Barrett, Joyner e HalendaTT-
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
C_{esp}	Capacitância específica
CRFC	Compósitos Reforçados com Fibra De Carbono
CVD	Deposição Química de Vapor
DGEBA	Diglicidil Éter do Bisfenol A
DRX	Difração de Raios X
EDLC	Capacitor de Dupla Camada Elétrica
FC	Fibra de Carbono
FCP	Fibra de Carbono Pirolisada
FCP_T3	Fibra de Carbono Pirolisada recoberta com filme óxido de nióbio
FEG-SEM	Canhão de Emissão de Elétrons – Microscopia Eletrônica de Varredura
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
P	Densidade de potência
PAN	Poliacrolonitrila
PANox	Poliacrolonitrila
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
Prepreg	Pré-impregnados
Raman	Espectroscopia de Espalhamento Raman
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SNVS	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
SUASA	Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbica
TT- Nb ₂ O ₅	Pseudo-hexagonal
VLS	Veículo Lançador de Satélite
W	Densidade de energia

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampere
US\$	Unidade monetária dólar americano
%	Porcentagem
Mol.L ⁻¹	Molaridade
mV.s ⁻¹	Mili Volt por segundo
m ² .g ⁻¹	Metro quadrado por grama
cm ³ .g ⁻¹	Centímetro cúbico por grama
°C	Graus Celsius
Å	Angstrons
θ	Teta
λ	Lambda
α	Alfa
η	Ete
ρ	Rô
g.cm ⁻³	Gramas por centímetro cúbico
Pa.s	Pascal segundo
GPa	Giga Pascal
F.g ⁻¹	Farad por grama
mF.cm ⁻²	Mili Farad por centímetro quadrado
mA.cm ⁻²	Mili ampere por centímetro quadrado
kg	Kilograma
min	Minutos

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS DO TRABALHO	7
2.1 Objetivos específicos	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 Considerações gerais sobre a empregabilidade de compósitos estruturais poliméricos no setor aeronáutico e aeroespacial	8
3.2 Compósitos estruturais	13
3.3 Resina epóxi	15
3.4 Fibra de carbono (FC).....	18
3.5 Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)	24
3.6 Reciclagem de compósitos poliméricos reforçados com FC.....	26
3.7 Nióbio e óxido de nióbio.....	27
3.8 Aspersão de plasma spray	30
3.9 Supercapacitores	32
3.10 Aplicação de fibras de carbono reciclada revestida com oxido de nióbio como eletrodos de supercapacitores.....	35
4 METODOLOGIA.....	39
4.1 Materiais e métodos para produção da FCP e FCP_T3	40
4.2 Caracterização morfológica e estrutural	41
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	41
4.2.2 Análise de área superficial	42
4.2.3 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	43
4.2.4 Espectroscopia de difração de Raios X.....	43
4.3 Caracterização eletroquímica	44
4.3.1 Voltametria cíclica	45
4.3.2 Cronopotenciometria	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Resultados e discussão dos estudos eletroquímicos preliminares dos filmes T1, T2 e T3.....	48

5.2 Resultados da caracterização física, morfológica e eletroquímica de FCP e FCP_T3.....	53
5.2 Discussão da caracterização física, morfológica e eletroquímica de FCP e FCP_T3.....	69
6 CONCLUSÃO.....	72
6.1 Estudos futuros.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos poliméricos vêm ganhando cada vez mais utilidade nos diferentes segmentos da indústria, em especial ao da indústria aeronáutica e aeroespacial, com grande utilização em diferentes partes. Na fabricação de foguetes baseados em propelentes sólidos, por exemplo, são aplicados nas tubeiras e em componentes que necessitam de isolamentos térmico como míssil ou o ônibus espacial, que durante a reentrada na atmosfera terrestre, sofrem com a elevação da temperatura na ponta do nariz devido ao atrito (REZENDE, 2000).

Os compósitos poliméricos, em particular, aqueles reforçados com fibra de carbono (FC) também são materiais bastante empregados nos mais diversos setores industriais, diante de suas diversas propriedades intrínsecas que incluem, leveza, alta resistência específica, resistência a corrosão, isolamento elétrico, versatilidade de design, resistência a produtos químicos e durabilidade. As fibras de carbono são extremamente fortes, o que resulta em materiais compósitos com uma alta resistência específica, tornando-os ideais para aplicações onde a redução de peso é crítica, como na indústria aeroespacial (CALLISTER JUNIOR, 2006; LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Além disso, as fibras de carbono são materiais leves, o que procede em compósitos de baixa densidade. Isso contribui para a redução de peso em estruturas e componentes, o que pode levar a melhorias no desempenho, eficiência e economia de combustível em várias aplicações. (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Cabe destacar a inércia química das fibras de carbono, o que confere aos compósitos uma excelente resistência à corrosão em uma ampla gama de produtos químicos agressivos, tornando-os adequados para uso em ambientes corrosivos.

Os compósitos de epóxi reforçados com fibra de carbono têm boas propriedades de isolamento elétrico, o que os torna apropriados para aplicações em que a resistência elétrica seja necessária (ROCHA et al., 2016).

Dentre esses compósitos destacam-se os estruturais baseados em epóxi reforçado com FC, caracterizados pelo seu extraordinário desempenho estrutural e estético, uma vez que estes compósitos apresentam alta tensão e módulo, além de alta resistência específica possuem uma excelente relação entre resistência e peso, com elevada aderência ao reforço os compósitos de epóxi reforçados com fibra de carbono possuem grande maleabilidade na conformação de formas complexas e processamento com diversas aplicabilidades (CALLISTER JUNIOR, 2006; REZENDE, 2000).

Com relação a resistência a tração, as FC apresentam este parâmetro excepcionalmente alto, o que confere aos compósitos uma excelente capacidade de suportar cargas tracionadas tornando-os ideais para aplicações estruturais onde a resistência é fundamental, como em equipamentos de alta performance. Além de serem fortes, estes compósitos também são extremamente rígidos, isso significa que eles resistem à deformação sob cargas, proporcionando estabilidade dimensional e precisão em aplicações que exigem tolerâncias apertadas. Os compósitos de epóxi reforçados com FC exibem uma resistência excepcional à fadiga, o que denota o poder de suportar repetidas cargas cíclicas ao longo do tempo sem falhar. Isso os torna ideais para aplicações onde são necessárias durabilidade e longa vida útil, como em estruturas sujeitas a vibrações e ciclos de carga (REZENDE, 2000; ROCHA et al., 2016; FRANK et al., 2012).

Diante dessas excepcionais características, merece ser destacada a elevada durabilidade de partes estruturadas com esse material o que faz estender consideravelmente o tempo de vida útil do produto. Entretanto, por mais longo que seja seu tempo útil, este é finito. O processo de fabricação dos componentes que utilizam os compósitos estruturais no setor aeroespacial, geram muitos resíduos na produção anual. Estima-se que cerca de 30% são sucatas e agregados ao fim da vida útil do produto e o resultado geral é uma quantidade enorme remanescente de 24.000 toneladas/ano com o valor de US\$ 630 milhões que necessitam ser dispostas adequadamente, pois o impacto ambiental e financeiro é de grandes proporções (FIGUEREDO, 2022).

Esses resíduos acabam invariavelmente sendo dispostos em aterros sanitários ou incinerados, o que evidencia a urgência de uma destinação mais nobre desse material. A cerca desta problemática, de modo a reduzir os danos ambientais gerados, estes resíduos, estão dispostos em aterros sanitários ou são incinerados, atendendo assim a legislação vigente da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que por sua vez acarreta prejuízos ambientais ainda que atenuados. Portanto, a reciclagem é um processo viável para a destinação das fibras de carbono (MANUFATURADIGITAL, 2022).

Atualmente, a partir deste prisma, o desafio tecnológico para a reciclagem de compósitos estruturais poliméricos baseados em reforços fibrosos, se dá em buscar maneiras de reaproveitar, na totalidade e de forma eficiente, os materiais que os constituem (RTI, 2023).

Todavia, a forma menos nobre de se reaproveitar tais compósitos tem sido pela reciclagem mecânica que é feita através da trituração do material para utilizá-lo como reforço no processamento de novos compósitos. O prejuízo em termos de propriedades mecânicas devido à falta de adesão do reciclado com a nova resina incorporada é inevitável neste tipo de reciclagem, mesmo utilizando baixas quantidades do reciclado (JACOB, 2011; PICKERING, 2006).

Para um reaproveitamento sublime dos componentes, especialmente as FC, que tem um enorme valor econômico atrelado, outros processos de reciclagem têm sido realizados. Nesses processos, emprega-se o processo térmico por pirólise para essa finalidade, entretanto a reciclagem não ocorre de forma direta e rápida, pois a resina epóxi e a FC não são recuperadas de forma a atingir suas características originais (AKENSSON et al., 2012; MEYER; SCHULTE, 2009; OLIVEUX et al., 2015).

Para a resina epóxi, sua propriedade termofixa não permite a fusão e quando processada termicamente ocorre degradação por conta da complexidade de sua estrutura química, formando voláteis tóxicos, diferentes moléculas gasosas, substâncias oleosas de carbono residual.

Ainda que estáveis quimicamente, quando as FC são submetidas a processos térmicos estas perdem suas propriedades mecânicas, seja pela estrutura porosa

que ela adquire ou pelo resquício de materiais carbonosos presentes na superfície da fibra, inviabilizando sua aplicação como material de reaproveitamento em processamento de compósitos estruturais, o que leva a utilização FC reciclada de compósitos estruturais para outros fins como apontam os estudos, relacionando desde influência dos parâmetros de processo (tempo, temperatura e taxa de aquecimento), como estudos de caracterização e aplicações em várias frentes tecnológicas (OLIVEUX et al., 2015).

Uma das frentes tecnológicas a ser explorada é a utilização das FC em uma interface bastante interessante para aplicações em sistemas de armazenamento de energia (REZENDE et al., 2022; ALVES et al., 2017).

As estruturas de FC são conhecidas por apresentarem propriedades elétricas interessantes e alta área superficial, as propriedades térmicas e mecânicas também são interessantes para a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Recentes pesquisas vêm se desenvolvendo no sentido de utilizar eletrodos flexíveis com FC pois são também muito estáveis e resistentes com ciclagens mantendo uma boa eficiência energética de 81,6% de retenção de capacitância após 5.000 ciclos. Esses valores justificam sua aplicação como uma fase do material para armazenamento de energia, pois apresentam grande capacitância específica, ou seja, sua aplicação como eletrodos de supercapacitores se torna uma opção viável (WANG et al., 2018).

Outra frente tecnológica que vem sendo cada vez mais estudada e com resultados aplicáveis, é a obtenção de produtos provenientes do nióbio para dispositivos de armazenamento de energia como baterias e supercapacitores, pois o Brasil sendo detentor das maiores jazidas desse minério e o maior produtor mundial, com mais de 100 toneladas nos últimos anos, desperta-se o grande interesse nas pesquisas para a utilização desse metal no segmento de energia (BMS, 2019).

Para o ano de 2024, está previsto a inauguração da maior planta de produção de baterias de nióbio do mundo em Araxá, dada a relevância energética do mineral (CBMM, 2023), em especial, em sua forma de óxidos, que podem ser

depositados em substratos através de técnicas controladas como a aspersão de plasma (CALIARI et al., 2021).

Óxidos de nióbio para têm propriedades desejáveis, como por exemplo, características eletroquímicas associadas ao efeito de pseudo-capacitância para aplicações em dispositivos de energia vêm se demonstrando promissoras, visto que essa é uma característica dos metais de transição ao qual o nióbio pertence, é relevante para a questão de armazenamento de energia (IDREES, 2016).

Com isso o mérito com o qual o estudo deste trabalho se propõe investigar, se dá ao fato de unir as características desejadas das FC recicladas com o óxido de nióbio, combinados em um material único, atraindo assim uma investigação valiosa ao saber científico, tecnológico e ambiental. O estudo de viabilidade do recobrimento de óxido de nióbio no tecido de fibras de carbono pirolisadas (FCP) com potencial aplicação como eletrodos de supercapacitores partiu de uma parceria internacional com o Center for Thermal Spray Research, Stony Brook University, Stony Brook, NY-USA.

Neste intuito, este trabalho versa reutilizar as FC provenientes de compósitos estruturais a base de epóxi, oriunda de descarte do setor aeroespacial e estudá-las através de processo termoquímico de pirólise, com a carbonização da resina epóxi para a obtenção de FCP e recobri-las através da aspersão de spray de plasma com Nb_2O_x . Neste trabalho, FCP recobertas com Nb_2O_x foram denominadas por FCP_T3. Tendo em vista aplicá-las como material de eletrodos de supercapacitores, a capacidade de armazenamento de energia é o que define a tecnologia desses dispositivos, que atualmente tem recebido bastante atenção em razão de suas características intrínsecas relacionadas a sua elevada densidade de potência e de energia, associadas a um eletrólito que apresente boas interações na interface eletrodo/eletrólito.

O uso de eletrólitos aquosos comparado a outros eletrólitos empregados em supercapacitores, como por exemplo, eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos, apresenta como vantagem a elevada condutividade elétrica apresentando seus valores uma ordem de magnitude maior comparado ao orgânico e líquido iônico e, desta forma, possui como benefício a diminuição da contribuição ôhmica

conduzindo a uma melhor entrega de potência para um supercapacitor (JAYARAMULU et al., 2020). Como consequência desta característica, eleva-se o potencial de capacitância, porém, a grande desvantagem é a estreita faixa de potencial de trabalho determinada pela decomposição da água. A escolha de eletrólitos aquosos também é vantajosa já que é barato e podem ser facilmente manipulados no laboratório sem a necessidade de condições especiais, tornando a montagem e a fabricação mais simples.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho consiste em estudar a viabilidade de aplicação de FCP recoberta com Nb₂O_x por aspersão a plasma como material de eletrodo para supercapacitores, através de caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica em meio aquoso.

2.1 Objetivos específicos

Para a consecução do objetivo geral foram estabelecidos os objetivos específicos apresentados a seguir:

- Caracterização morfológica, estrutural e textural (superficial) da FCP e FCP_T3 por meio de diferentes técnicas de análise: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman) e análise de área superficial adotando o método de cálculo proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET).
- Caracterização eletroquímica da FCP e FCP_T3 por voltametria cíclica para se avaliar os processos capacitivos e faradaicos realizados em diferentes velocidades de voltametria cíclica.
- Análise por curvas de carga e descarga da FCP e FCP_T3 para avaliar o potencial de aplicação como material de armazenamento de energia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações gerais sobre a empregabilidade de compósitos estruturais poliméricos no setor aeronáutico e aeroespacial

A busca pela utilização de compósitos de epóxi reforçados com FC tem crescido significativamente ao longo dos anos devido às várias vantagens e aplicações desses materiais. A busca por veículos mais leves e eficientes em termos de combustível tem levado à crescente adoção de compósitos de FC na indústria automotiva. Esses materiais são utilizados em carros esportivos de alto desempenho, veículos elétricos e híbridos, onde a redução de peso é crucial para melhorar a eficiência energética e o desempenho (RAM, 2024).

Os compósitos de epóxi reforçados com FC são amplamente empregados na indústria de energia, especialmente em turbinas eólicas e em equipamentos para exploração e produção de petróleo e gás. Sua resistência, durabilidade e capacidade de resistir a ambientes corrosivos fazem deles uma escolha ideal para essas aplicações.

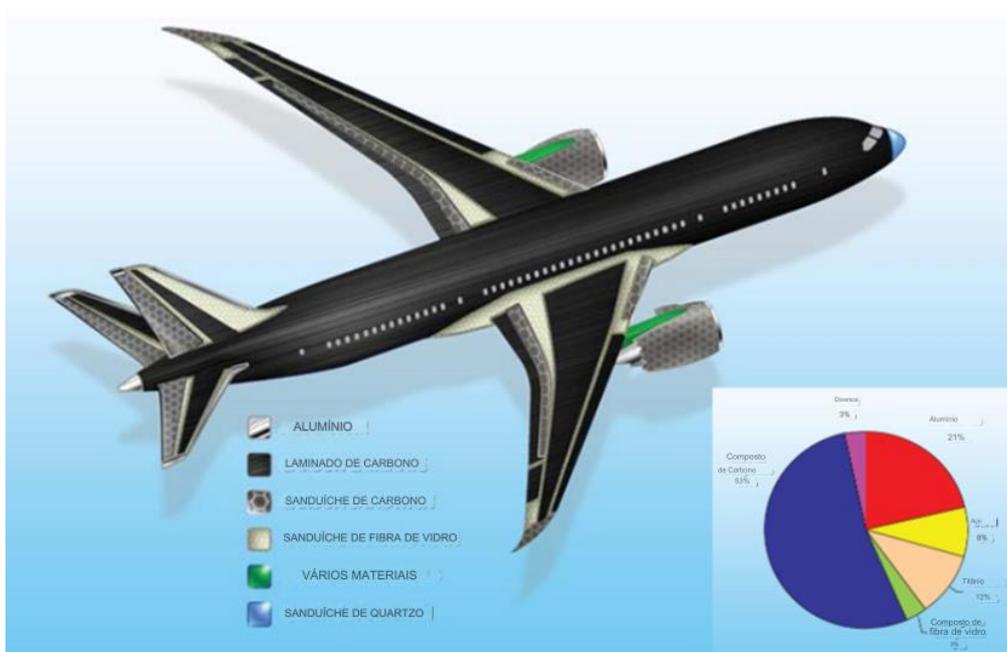
Também, os compósitos de FC estão sendo cada vez mais utilizados na construção civil e na infraestrutura, principalmente em pontes, edifícios e estruturas de suporte. Sua resistência, durabilidade e capacidade de resistir a condições ambientais adversas os tornam uma opção atraente para essas aplicações (BEBER, 2003). Em aplicações marítimas, como na construção de embarcações de recreio, veleiros de alto desempenho, equipamentos submarinos e plataformas offshore. Para estes tipos de aplicação, os compósitos de FC são valorizados por sua resistência à corrosão e à água salgada, bem como pela sua leveza (PWC, 2024).

A demanda crescente de locomoção por grandes distâncias em tempos cada vez menores gerou uma popularização do consumo de serviços das companhias aéreas, que, por consequência, demandou por mais aviões. Com impressionantes 250.381 voos registrados em um período de 24 horas, este recorde foi estabelecido em 6 de julho de 2023, sendo mais de 134 mil voos comerciais (AEROIN, 2023). Entretanto, essa demanda sempre vem com um requisito crucial que é o mínimo custo operacional da aeronave. Diante deste

desafio a indústria aeronáutica busca incansavelmente a diminuição de peso em cada conjunto projetado, otimizando o design, buscando novos materiais e propulsores mais eficientes, fazendo com que atenuem o consumo de combustível e deste modo as operações das companhias aéreas ficam mais rentáveis.

Com intuito de diminuir o peso das aeronaves, as indústrias deste segmento passaram a utilizar cada vez mais os materiais compósitos, tendo como base o uso de materiais poliméricos e fibrosos em suas manufaturas. As diferentes técnicas de processamento com esses materiais levaram a uma utilização cada vez maior de compósitos estruturais. Isso pode ser observado na Figura 3.1, diversos tipos de compósitos são utilizados em vários conjuntos, para fuselagem do avião, grande parte das asas e comandos de cauda, tem-se os laminados de fibra de carbono estrutural, nas turbinas, pilones e superfícies de comando encontra-se compósitos sanduíche tipo colmeia, tendo em vista que suas propriedades mecânicas são muito desejadas para as estruturas, pois podem resistir a grandes esforços e altas temperaturas, além da grande resistência a corrosão, uma característica muito esperada (NATIONAL AIRSPACE, 2019).

Figura 3.1: Materiais utilizados na fabricação do Boing 787 Dreamliner.



Fonte: Adaptado de National Airspace (2019).

Os compósitos de epóxi reforçados com FC também têm uma série de aplicações importantes no setor espacial, amplamente utilizados na fabricação de estruturas de satélites devido à sua alta resistência, baixa densidade específica e rigidez. Tais aplicações incluem em antenas, painéis solares, compartimentos de carga útil e outras partes estruturais, ajudando a reduzir o peso total do satélite e permitindo o lançamento mais eficiente (BOTELHO et al. 2011).

Os veículos de lançamento espacial também se beneficiam do uso de compósitos de FC em várias aplicações, com empregabilidade em carenagens de proteção, estruturas de estágios de foguetes, componentes de propulsão e outras partes estruturais para reduzir o peso e aumentar a eficiência dos veículos durante o lançamento. Em programas espaciais tripulados, como os ônibus espaciais, os compósitos de FC são usados em várias partes da estrutura, incluindo painéis de revestimento, compartimentos de carga e componentes estruturais internos, proporcionando uma combinação de leveza, resistência e segurança (REZENDE et al., 2011).

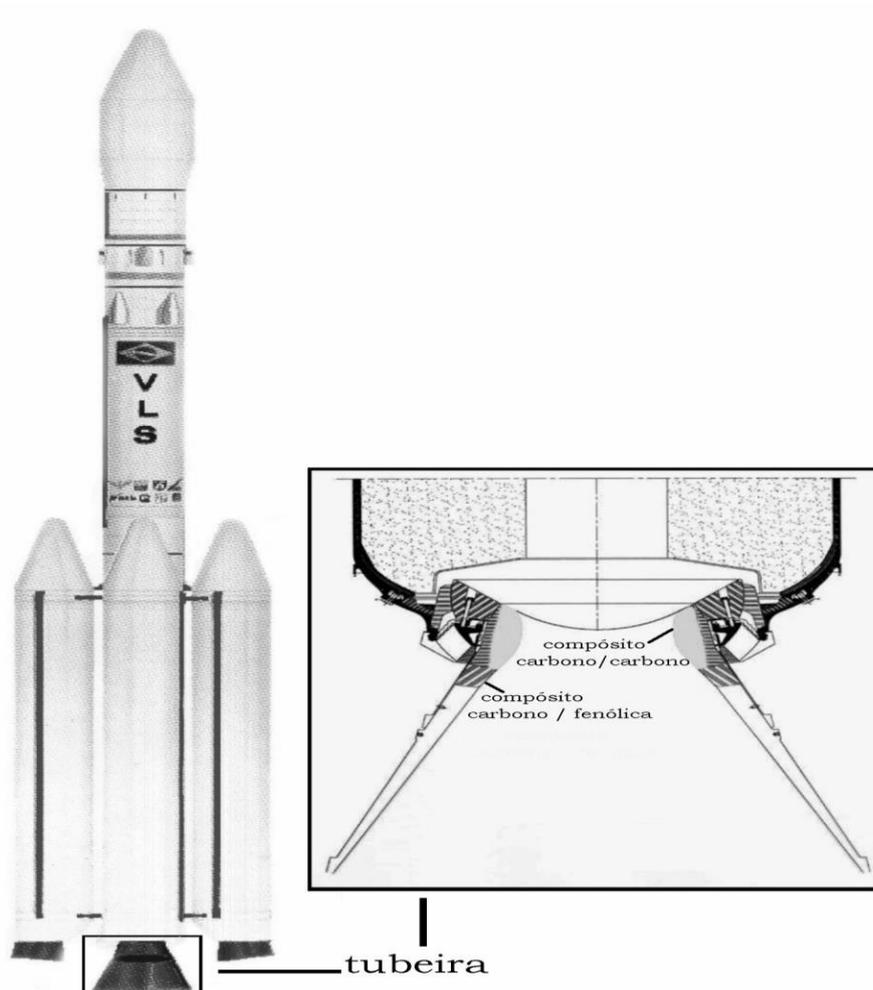
Muitos instrumentos e equipamentos científicos utilizados em missões espaciais incorporam compósitos de FC em sua construção. Isso inclui telescópios espaciais, sondas planetárias, veículos robóticos e outros dispositivos que requerem materiais leves e robustos para suportar as condições extremas do espaço (COCA et al. 2011).

Para futuras missões de exploração espacial e estabelecimento de habitats em outros corpos celestes, como a Lua e Marte, os compósitos de FC podem ser utilizados na construção de estruturas habitáveis, oferecendo resistência, durabilidade e isolamento térmico necessários para suportar ambientes extraterrestres (CHIN et al., 2009).

Em programas espaciais que buscam desenvolver sistemas de propulsão avançados, como motores iônicos e sistemas de propulsão elétrica, os compósitos de FC podem ser empregados em componentes como bocais de escape e câmaras de combustão devido à sua resistência às altas temperaturas e ao ambiente corrosivo do espaço (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2023).

Cabe também destacar, o uso de FC como material de reforço em uma matriz de carbono e polimérica, sendo muito empregada na construção do casco externo ou carenagem do foguete. Isso ajuda a reduzir o peso do foguete, o que é crucial para economizar combustível e melhorar o desempenho. Além do casco externo, as estruturas internas do foguete, como estruturas de reforço, componentes estruturais e divisórias, também podem ser fabricadas com FC para economizar peso. Os bicos e bocais dos motores de foguete são críticos para a propulsão e podem ser fabricados com FC para resistir às altas temperaturas e pressões envolvidas na queima de combustível conforme o esquema mostrado na Figura 3.2 (REZENDE et al., 2000).

Figura 3.2: Esquema de uma garganta de foguete, evidenciando o uso de compósitos carbono/carbono e carbono/fenólica.



Fonte: Rezende et al. (2000).

Embora não sejam partes diretamente relacionadas ao foguete, os satélites transportados por foguetes frequentemente têm estruturas de FC para minimizar o peso e melhorar o desempenho. Componentes internos, como suportes, montagens de eletrônica e sistemas de suporte de carga, também podem fazer uso de FC devido à sua resistência e leveza.

A FC é uma escolha recorrente em aplicações aeroespaciais devido à sua combinação de alta resistência, baixo peso e resistência à temperatura. Ela contribui para a eficiência e desempenho dos foguetes e satélites (BOTELHO et al., 2011).

3.2 Compósitos estruturais

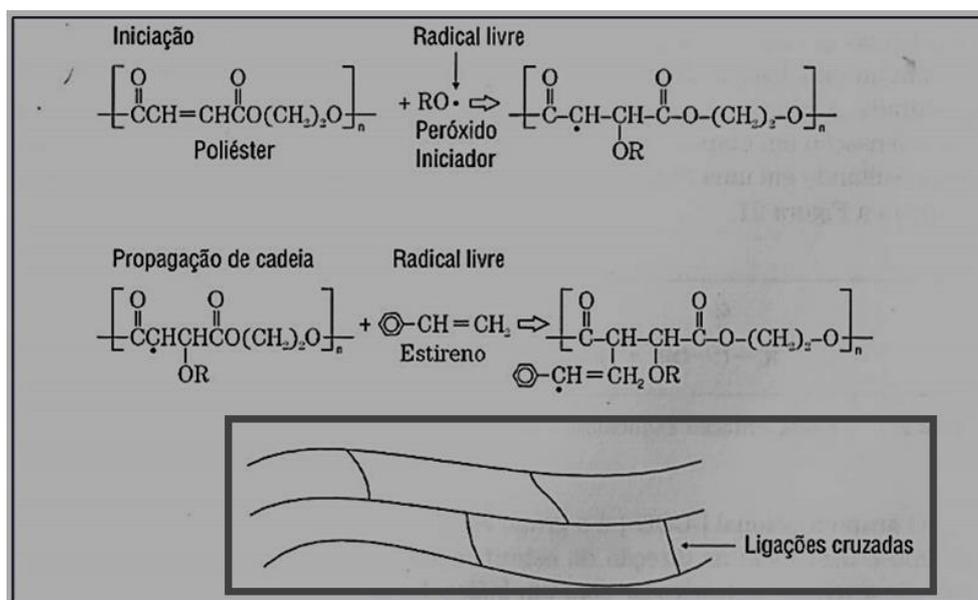
Os compósitos são a associação de dois ou mais materiais com características distintas que ao se unirem formam um novo material com propriedades diferentes dos materiais de origem. Levy Neto e Pardini (2006, p. 2), afirmam que “é possível obter-se efeitos sinérgicos ao se combinar diferentes materiais para criar compósitos, os quais, geralmente, apresentam propriedades especiais que nenhum de seus constituintes possui isoladamente”.

Analisando em uma escala macroscópica, os materiais compósitos são sistemas homogêneos, entretanto microscopicamente, são heterogêneos, pois estes conceitos dependem da escala ou do volume do material analisado, conferindo propriedades mecânicas, químicas e térmicas.

Os constituintes dos compósitos estruturais são a matriz e o reforço. Como material de reforço destacam-se as fibras de vidro, aramida e de carbono, enquanto que, como fase contínua do compósito destacam-se as resinas epóxi, fenólica ou poliéster.

Estes tipos de resinas são poliméricos e classificados como termorrígidas, pois no processo de cura ocorrem ligações cruzadas e sua função consiste em separar, aglutinar e proteger o reforço (LEVY NETO; PARDINI, 2006). A Figura 3.3 ilustra o mecanismo reacional de formação das ligações cruzadas no processo de cura da resina de poliéster.

Figura 3.3: Cura da resina termorrígida de poliéster evidenciando as ligações cruzadas.



Fonte: Adaptado de Levy Neto e Pardini (2006).

As resinas de poliéster também são usadas em compósitos de FC, especialmente em aplicações onde a resistência química não é uma preocupação primária. Elas são mais econômicas do que as resinas epóxi, mas geralmente não oferecem as mesmas propriedades mecânicas e de aderência (REZENDE et al., 2022).

As resinas fenólicas são conhecidas por sua resistência ao fogo, que é a capacidade de um sistema resistir à passagem do fogo em uma situação de incêndio, além de possuir alta estabilidade térmica, tornando-as adequadas para aplicações onde são necessárias propriedades de resistência ao calor. No entanto, elas podem ser menos comuns em compósitos de FC devido a suas propriedades específicas (LEVY NETO; PARDINI, 2006; BOTELHO et al. 2011).

As resinas epóxi são amplamente utilizadas em compósitos de FC devido à sua excelente aderência, resistência química, durabilidade e propriedades mecânicas. Elas são conhecidas por proporcionar uma ligação forte com as fibras de carbono, garantindo uma distribuição uniforme de carga e resistência à fadiga.

O uso da FC na forma de tecido é comum para obter compósitos estruturais anisotrópicos, ou seja, materiais compostos com propriedades mecânicas que variam em diferentes direções. Os tecidos de FC consistem em fibras entrelaçadas em padrões específicos, como tecido de tafetá, sarja ou kevlar. Esses tecidos são mais versáteis do que os reforços unidirecionais, pois podem oferecer resistência em múltiplas direções, tornando-os adequados para várias aplicações, desde estruturas complexas até peças de formas irregulares (ROCHA et al., 2016).

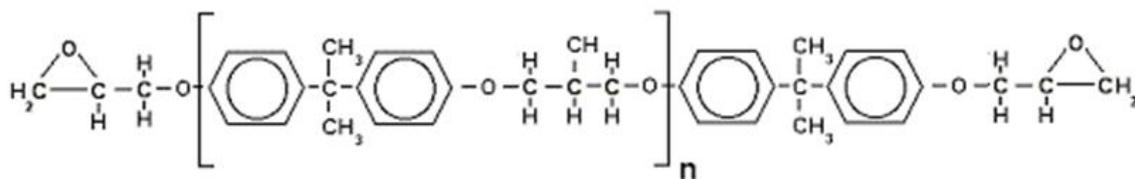
Cada combinação de resina e reforço tem suas próprias vantagens e desvantagens, e a seleção depende das características desejadas do produto final, do ambiente de aplicação e dos requisitos de desempenho específicos.

As resinas epóxi constituem uma parcela significativa de uso no setor aeroespacial, pois podem ser pré-impregnadas na FC facilitando o processo de manufatura. Ainda há diversas outras aplicações para os CRFC, por exemplo, na construção civil busca-se a substituição das técnicas convencionais por estruturas visando diminuir os desabamentos em edificações em regiões sujeitas a abalos sísmicos (FRANK et al., 2012; REZENDE, 2011).

3.3 Resina epóxi

As resinas epóxi são classificadas como termorrígidas de alto desempenho e em sua estrutura química apresentam pelo menos dois grupamentos epóxi terminais, conhecidos como oxirano ou etoxilina. As resinas mais utilizadas têm como base o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), e são sintetizadas a partir de uma reação entre o bisfenol-A e a epicloridrina. A relação molar entre epicloridrina/bisfenol-A pode variar de 10:1 até 1,2:1, (LEVY NETO; PARDINI, 2006) a Figura 3.4 mostra a representação da estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A.

Figura 3.4: Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA).



Fonte: Adaptado de Levy Neto e Pardini (2006).

As resinas do tipo DGEBA mais comercializadas são em sua grande maioria misturas de oligômeros, que são um número finito de unidades de monômeros, ou seja, as unidades de repetição (n) que podem ter uma variação entre 0 a 25. Dessa maneira, o número de repetições entre ($0 < n < 1$) define as resinas líquidas de baixa viscosidade enquanto ($n > 1$) se obtém resinas sólidas (LEVY NETO; PARDINI, 2006), a Tabela 3.1 apresenta as principais características da resina epóxi.

Tabela 3.1: Características principais da resina epóxi.

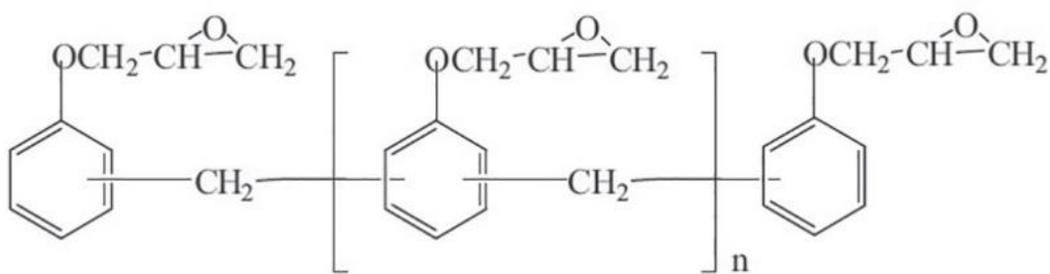
Propriedade	Descrição
Resistência Mecânica	As resinas epóxi têm alta resistência à tração, compressão e flexão. Elas são muito fortes e podem suportar cargas consideráveis.
Adesão	As resinas epóxi têm excelente capacidade de aderência a uma variedade de materiais, incluindo metais, cerâmicas e outros polímeros.
Resistência Química	Elas são resistentes a uma ampla gama de produtos químicos, incluindo ácidos, bases e solventes.
Estabilidade Térmica	As resinas epóxi têm boa estabilidade térmica e podem ser usadas em temperaturas elevadas. No entanto, algumas podem amolecer a temperaturas muito altas.
Isolamento Elétrico	São excelentes isolantes elétricos e, portanto, são usadas em aplicações eletrônicas e elétricas.
Tempo de Cura	O tempo de cura das resinas epóxi pode variar de minutos a horas, dependendo da formulação e das condições de cura.

Fonte: Adaptado de Ashby (2012), Composites World (2024), Ashby (2013) e SAMPE (2024).

Baseado nas características multifuncionais, as resinas epóxis podem ser do tipo glicidil éter de novolaca, glicidil de aminas trifuncionais ou tetrafuncionais. A

Figura 3.5 apresenta a estrutura química da resina novolaca que é a mais utilizada em estruturas aeronáuticas (LEVY NETO; PARDINI, 2006). Por ser um polímero de cadeia carbônica, classificam-se como uma classe especial as resinas de fenol-formaldeído. Estas são obtidas a partir da policondensação de fenol com formaldeído, se a relação dos componentes não for equimolar, têm-se as resinas alta viscosidade quando há excesso de fenol, à temperatura ambiente tem-se ($\eta > 50\text{Pa}\cdot\text{s}$), resulta em materiais com maior grau de reticulação quando comparados com as resinas do tipo DGEBA, com isso, tem-se materiais com melhor desempenho a altas temperaturas (CANEVAROLO JÚNIOR, 2010). Estas características tornam estas resinas muito utilizadas na manufatura de pré-impregnados usados nas indústrias dos setores aeronáuticos e espacial.

Figura 3.5: Estrutura química da resina epóxi-novolaca (REPN).



Fonte: Adaptado de Rocha et al. (2017).

A resina epóxi apresenta uma grande dificuldade de reciclagem devido à sua natureza termorrígida. Isso significa que, uma vez que a resina epóxi é curada, ela forma uma rede tridimensional de ligações químicas cruzadas, tornando-se um material rígido e estável. Essa característica é altamente desejável em muitas aplicações, como em compósitos de FC, onde a rigidez e a resistência são importantes. No entanto, essa mesma característica dificulta a reciclagem da resina epóxi, pois as ligações cruzadas tornam o material resistente a processos de fusão e reprocessamento convencionais, como a simples re-fusão do material para reutilização.

Para superar essa dificuldade, uma abordagem promissora é a conversão da resina epóxi em moléculas menores por meio de processos químicos ou

térmicos. A pirólise é um processo que envolve a quebra térmica das ligações químicas da resina epóxi a altas temperaturas na ausência de oxigênio. Isso leva à decomposição da resina em moléculas menores, incluindo gases e produtos líquidos oleosos que podem ser recuperados e usados como matérias-primas para a síntese de novos materiais ou produtos químicos.

Já a hidrólise é um processo que envolve a quebra das ligações químicas da resina epóxi em presença de água. Este processo pode ser realizado em condições controladas para converter a resina em seus monômeros constituintes, como o bisfenol-A (BPA) e o epicloridrina, que podem então ser purificados e reutilizados na síntese de novas resinas ou outros produtos químicos. Além da pirólise e hidrólise, existem outras abordagens de reciclagem química que envolvem a quebra das ligações da resina epóxi por meio de reações químicas específicas (RTI, 2023).

Essas abordagens podem incluir o uso de solventes específicos, catalisadores ou processos de degradação controlada para converter a resina em produtos químicos mais simples e recicláveis. Embora essas abordagens mostrem potencial para a reciclagem da resina epóxi, ainda há desafios técnicos e econômicos a serem superados, incluindo o desenvolvimento de processos eficientes, econômicos e ambientalmente sustentáveis, bem como a viabilidade comercial desses métodos em larga escala. No entanto, à medida que cresce a preocupação com a sustentabilidade e a economia circular, há um interesse crescente em soluções de reciclagem para materiais termorrígidos, como a resina epóxi (BATISTA, 2023).

3.4 Fibra de carbono (FC)

As FC são obtidas a partir da pirólise de precursores orgânicos em forma de fibras, uma grande variedade de fibras precursoras pode ser utilizada na manufatura das fibras de carbono, conferindo características morfológicas e estruturais diferentes. Entretanto, os precursores mais comuns são: fibras de celulose como viscose rayon, algodão, piches de petróleo e alcatrão de hulha e a poliácrolonitrila (PAN), esta última é o mais importante precursor utilizado em produção comercial, para aplicações estruturais, devido ao grande percentual de

carbono em sua constituição (SOUTO et al., 2015). As formas de classificar as fibras de carbono são quanto ao tipo de precursor, ao modo de elasticidade, à resistência e à temperatura de tratamento térmico final. A Tabela 3.2 apresenta a classificação das fibras de carbono quanto as formas de classificação.

Tabela 3.2: Classificação das FC.

Módulo de Elasticidade	Gpa.	Resistência/módulo	Resistência à Tração	Gpa.	Resistência/módulo	Tratamento térmico final	°C
Ultra-alto módulo (UHM)	> 500	-	Ultra-alta resistência (UHS)	> 5,0	$2 - 3 \cdot 10^{-2}$	Tipo I	> 2000
Alto módulo (HM)	300 - 500	$5 - 7 \cdot 10^{-3}$	Alta resistência (HS)	> 2,5	$1,5 - 2 \cdot 10^{-2}$	Tipo II	~ 1500
Módulo intermediário (IM)	até 300	acima de 10^{-2}				Tipo III	1000
Módulo baixo (LM)	100	-					

Fonte: Adaptado de Levy Neto e Pardini (2006).

As fibras PAN são o tipo de precursor mais utilizado para obtenção de fibras de carbono, pois se trata de um polímero linear que contém grupamentos nitrila altamente polares atrelados a estrutura principal. Existem duas rotas de obtenção, a fiação a seco e fiação a úmido. Cada um dos processos produz uma fibra com morfologias diferentes. O processo de fiação a seco dá origem a fibras com seção transversal com formato de feijão, já a fiação a úmido produz fibras com a seção transversal com formato bilobial, ou seja, uma forma que lembra a figura de um oito ou uma forma similar a duas bolhas conectadas. A orientação da PAN é melhorada com o estiramento das fibras, com isso a cristalinidade tem um incremento significativo (FLAMING et al., 2009).

Durante a etapa de estabilização termo-oxidativa, a molécula de cadeia termoplástica é transformada em um polímero anelado infusível, pela ciclização, desidrogenação e oxidação. Este polímero anelado contém cerca de 8% em peso de oxigênio (MORITA et al., 1982; FITZER et al., 1982). A estabilidade térmica da PAN chega até 115°C, com isso há três estágios sucessivos

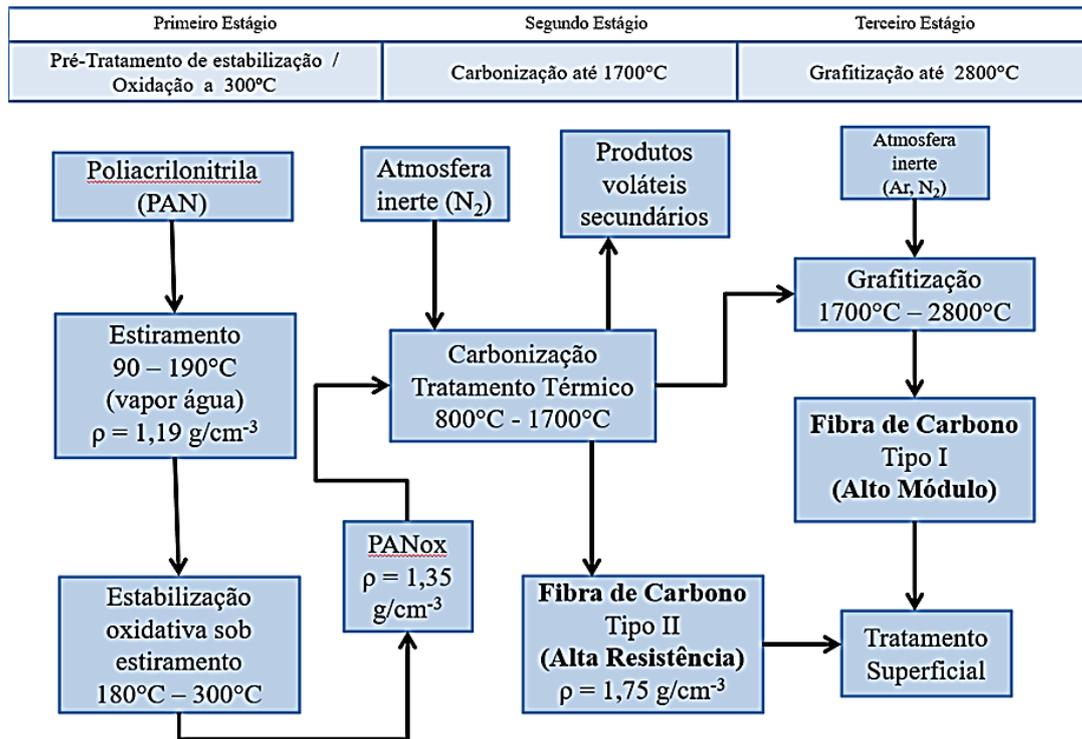
fundamentais que ocorrem na conversão do precursor PAN em FC. Inicialmente, tem-se o processo de estabilização oxidativa do precursor de PAN, este é simultaneamente estirado e oxidado na faixa de temperatura entre 200 – 300°C. Este processo converte a fibra de PAN termoplástica em uma estrutura termorrígida cíclica com a incorporação de oxigênio a sua estrutura, a qual é chamada de PANox. Com esse processamento inicial, o material encontra-se preparado para resistir a tratamentos térmicos na faixa de 1000°C – 1500°C, em atmosfera inerte (FLAMING et al., 2009).

No processo que se denomina carbonização, os elementos que não seja carbono são removidos como voláteis resultando em um rendimento de ~50% da massa original da fibra de PAN, resultando-se assim na FC. A carbonização da fibra estabilizada em atmosfera inerte de nitrogênio é a última etapa na obtenção de fibras de carbono, isto ocorre à temperatura acima de 1000°C, onde são eliminados os demais elementos químicos da fibra, ficando somente carbono com estrutura grafitica. Com a eliminação destes elementos, ocorre uma maior compactação dos anéis formados pelas ligações dos carbonos da estrutura (LEVY et al., 2006; ROSA, 1999).

Durante a subsequente carbonização em atmosfera inerte, nitrogênio heterocíclicos e oxigênio são separados, com isso, são formados poli aromáticos planares. Estas reações todas de estabilização e carbonização resultam em voláteis. A maioria dos subprodutos formados durante o tratamento de estabilização são água, ácido cianídrico e dióxido de carbono e durante a carbonização são formados principalmente ácido cianídrico, amônia, óxido de carbono, água e nitrogênio (FITZER et al., 1986).

Os tratamentos térmicos posteriores as obtenções da FC são aplicadas a fim de melhorar as características específicas de módulo de elasticidade. A temperatura é elevada até 2500°C para as fibras de ultra alto módulo, já para as fibras de alta resistência a tração o tratamento térmico tem a temperatura elevada até 1500°C. A Figura 3.6 mostra um fluxograma do processo de obtenção da FC.

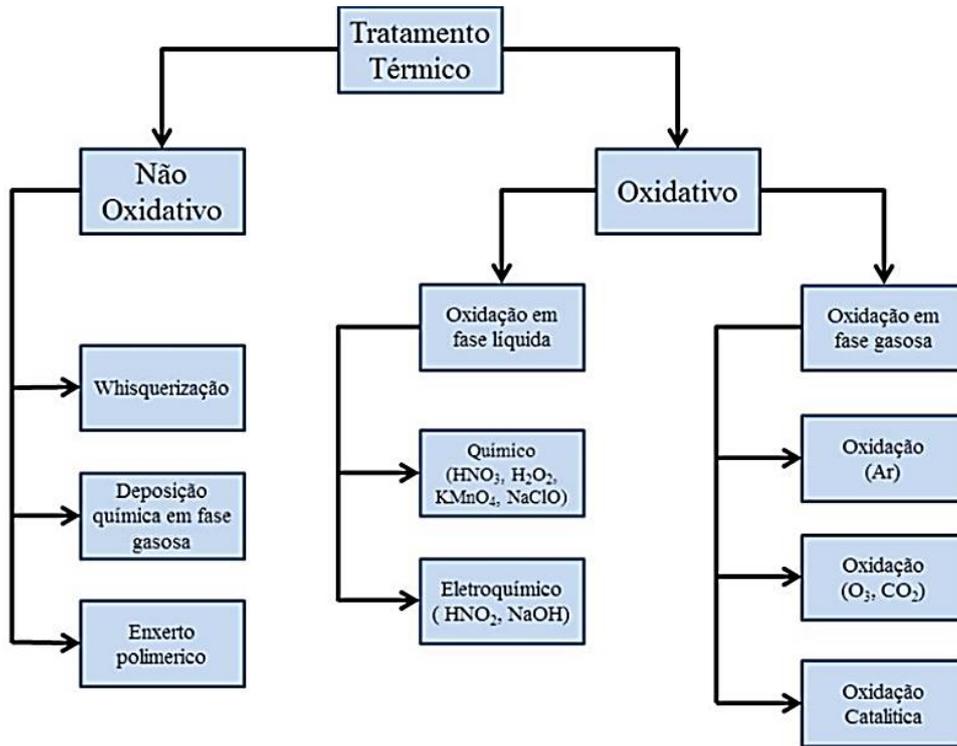
Figura 3.6: Fluxograma do processo de obtenção de fibras de carbono a partir de PAN.



Fonte: Adaptado de Levy Neto e Pardini, (2006).

Por fim, as fibras recebem um tratamento superficial com o objetivo de melhorar a adesão fibra/matriz. Seja qual for o precursor da FC o tratamento superficial é comum a todas elas. Estes tratamentos são cercados de segredos industriais e patentes, porém, uma representação esquemática destes tratamentos é apresentada na Figura 3.7.

Figura 3.7: Tratamentos superficiais para FC.



Fonte: Adaptado de Levy Neto e Pardini (2006).

A FC é conhecida por sua resistência e leveza, mas sua flexibilidade também a torna uma escolha versátil em uma variedade de aplicações. Esta característica da FC permite que ela seja moldada em uma ampla gama de formas e tamanhos, tornando-a uma escolha versátil para uma variedade de indústrias e aplicações onde a combinação de leveza, resistência e flexibilidade é desejada. Embora a FC seja altamente valorizada por sua resistência e leveza, sua flexibilidade pode ser adaptada e controlada em diferentes aplicações, tornando-a uma opção versátil em uma variedade de setores, conforme a Tabela 3.3 revela, de forma plural o uso de fibras de carbono traz grandes contribuições no cotidiano da sociedade com tecnologia de ponta a serviço desde o lazer até aplicações na área da saúde.

Tabela 3.3: Principais aplicações de fibras de carbono.

Aplicação	Descrição
Indústria aeroespacial	A fibra de carbono é amplamente usada na fabricação de componentes de aeronaves, como asas, fuselagens e peças estruturais devido à sua leveza e resistência.
Indústria automotiva	Em carros esportivos e de alto desempenho, a fibra de carbono é usada para reduzir o peso e melhorar a rigidez, bem como em peças de design, como spoilers e difusores.
Esportes e lazer	Equipamentos esportivos, como raquetes de tênis, bicicletas, pranchas de surf e varas de pesca, são frequentemente fabricados com fibra de carbono devido à sua leveza e flexibilidade, proporcionando um melhor desempenho.
Esportes radicais	Praticantes de esportes radicais, como snowboard, esqui, skate e BMX, usam equipamentos que incorporam fibra de carbono devido à sua leveza e resistência.
Equipamentos médicos	A fibra de carbono é usada em dispositivos médicos, como cadeiras de rodas ultraleves, suportes ortopédicos e próteses, devido à sua combinação de resistência e flexibilidade.
Construção civil	Em construções, a fibra de carbono é usada para reforçar estruturas de concreto, aço e madeira, ajudando a aumentar a resistência sísmica e a durabilidade das edificações.
Indústria de petróleo e gás	Componentes flexíveis de tubulações e risers são frequentemente feitos de fibra de carbono para resistir a ambientes corrosivos e condições de alta pressão.
Indústria de manufatura	A fibra de carbono é utilizada na fabricação de ferramentas e equipamentos, como quadros de robôs industriais, devido à sua capacidade de suportar cargas e movimentos repetitivos.

Fonte: Adaptado de Ashby (2012), Composites World (2024), Ashby (2013) e SAMPE (2024).

Os custos de produção da FC podem variar significativamente com base em vários fatores, incluindo a escala de produção, a qualidade da FC desejada e os métodos de produção utilizados, porém em uma visão geral dos principais elementos que influenciam os custos de produção da FC se pode relacionar o custo das matérias-primas sendo um dos maiores fatores que afetam os custos de produção da FC. O precursor mais comum para a sua produção é a poliacrilonitrila (PAN) ou o rayon. Outros precursores, como fibras de pitch, também são usados, a qualidade e o custo desses precursores variam (FRANK et al., 2012).

O método de produção da FC é crítico para determinar os custos. Existem vários métodos, incluindo a pirólise de PAN ou de pitch, e o processo de deposição

química de vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition). Cada método tem requisitos diferentes de equipamentos e energia, afetando os custos. A produção em larga escala geralmente leva a economias de escala, reduzindo os custos por unidade. Empresas que produzem grandes volumes de FC geralmente têm vantagens de custo em comparação com pequenas empresas ou operações de pesquisa (PARDINI et al., 2009).

A qualidade da FC pode variar amplamente, com diferentes níveis de resistência, rigidez e pureza. Uma fibra de alta qualidade requer processos mais rigorosos e controle de qualidade. A produção de FC geralmente requer altas temperaturas e atmosferas controladas, o que consome energia.

Os custos de energia e operacionais são fatores significativos no processo produtivo. As instalações e equipamentos necessários podem ser caros, especialmente se forem necessárias atualizações ou modificações para atender a padrões de segurança e qualidade. A conformidade com regulamentações de segurança e qualidade, juntamente com a obtenção de certificações, pode aumentar os custos de produção.

Devido a essas variáveis, os custos de produção da FC podem variar amplamente, desde alguns dólares por quilo para FC de baixa qualidade até dezenas de dólares ou mais por quilo para produtos de alta qualidade. A pesquisa contínua e o desenvolvimento de novos métodos e materiais podem afetar a competitividade e os custos da fibra de carbono no mercado. No método que utiliza como matéria-prima o picha de alcatrão ou sintético, o quilo da fibra de carbono fica entre US\$ 50 e US\$ 1 mil, o que encarece o produto mesmo com a produção em larga escala.

3.5 Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)

A PNRS é uma lei promulgada em 02 de agosto de 2010, sob o número 12.305, e versa, sobretudo com relação a disposição final dos resíduos sólidos, as responsabilidades durante todo o ciclo de vida de um produto, tanto para fornecedores de matéria-prima, fabricantes e consumidores.

De acordo com a Lei 12.305, Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010), no terceiro artigo define ciclo de vida, reciclagem, reutilização, destinação final ambientalmente adequada, dos resíduos

IV - ciclo de vida do produto: série de etapas que envolvem o desenvolvimento do produto, a obtenção de matérias-primas e insumos, o processo produtivo, o consumo e a disposição final;

VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (SUASA), entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos;

XIV - reciclagem: processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do SISNAMA e, se couber, do SNVS e do SUASA;

XVIII - reutilização: processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do SISNAMA e, se couber, do SNVS e do SUASA.

Em conformidade com a Lei 12.305 a disposição final dos resíduos se dá em aterros sanitários ou incineração, que do ponto de vista ambiental está correto. Se analisar esta problemática por uma abordagem econômica, essa destinação final resulta em uma perda de recursos tendo em vista que os custos de obtenção das FC são elevados e a destinação para a reciclagem, que é muito estimulada pela PNRS, é uma alternativa viável com grande potencial de exploração de novas tecnologias.

A disposição inadequada de compósitos estruturais descartados pode levar à acumulação de resíduos em aterros sanitários, causando impactos ambientais negativos e ocupando espaço precioso. A reciclagem desses materiais ajuda a

reduzir a quantidade de resíduos destinados a aterros sanitários e promove práticas mais sustentáveis de gerenciamento de resíduos (MANUFATURADIGITAL, 2022; RTI, 2023).

3.6 Reciclagem de compósitos poliméricos reforçados com FC

A frota mundial de aeronaves comerciais está em constante crescimento. Com aproximadamente 20.000 a 25.000 aeronaves em serviço. Estima-se que, globalmente, cerca de 400 a 500 aeronaves comerciais são aposentadas ou desmanteladas a cada ano o que representa 2% da frota mundial. Isso inclui aeronaves que são retiradas de serviço devido à idade, desgaste, ineficiência em termos de consumo de combustível ou mudanças nas regulamentações ambientais (OLIVER WYMAN, 2024).

A reciclagem de compósitos estruturais é importante por várias razões, e pode ser feita com o objetivo de alcançar diversos benefícios. Os compósitos estruturais geralmente contêm materiais não renováveis, como FC e resinas, ao reciclar esses materiais, pode-se reduzir a necessidade de extrair novos recursos e minimizar o impacto ambiental associado à produção de materiais virgens (WANG et al., 2018).

Em muitos países, existem regulamentações ambientais que exigem a gestão adequada de resíduos e promovem práticas de reciclagem. A reciclagem de compósitos estruturais pode ajudar as empresas a cumprirem essas regulamentações e evitar possíveis penalidades legais. Ao adotar a reciclagem como parte de suas práticas de gestão de materiais, as empresas podem contribuir para um futuro mais sustentável e resiliente, o que torna a reciclagem de compósitos estruturais uma prática importante que pode trazer uma série de benefícios ambientais, econômicos e sociais (PARLAMENTO EUROPEU, 2024).

Atualmente, as principais formas de reciclagem são do tipo mecânica, na qual as FC são picotadas e utilizadas novamente, porém não mais como reforços estruturais, pois ao passarem por esses tipos de processamentos elas perdem suas propriedades mecânicas. Além disso, uma diferente forma de reciclar se dá pelo processo de pirólise dos compósitos que busca eliminar a matriz epóxi sobre as fibras, mas esta forma também influencia sobre a resistência das fibras,

inviabilizando-as para utilização em compósitos estruturais (BATISTA, 2023; PICKERING, 2006).

Outra forma de utilizar os produtos da reciclagem mecânica das FC é a sua utilização como cargas em processos de obtenção de compósitos que utilizam FC, ou na conversão dos resíduos poliméricos em grânulos para a posterior utilização na produção de outros produtos como sacos de lixo, mangueiras e partes de automóveis (KERSTING et al., 2012). Contudo, as formas de aplicação da reciclagem dos compósitos estruturais de FC não têm uma destinação nobre, pois se limitam a utilizações secundárias.

As FC são materiais que dispõem de qualidades que as habilitam para a utilização no setor energético, pois estas são condutoras e detêm grande área superficial (CHENG et al., 2016), que desperta grande interesse na utilização das FC como eletrodos de supercapacitores (GUOSONG et al., 2020), ainda mais quando são incorporadas com outros materiais, por exemplo, o óxido de grafeno onde suas propriedades no armazenamento de energia são ampliadas. Segundo Sicong et al. (2018), as FC com óxido de grafeno obtiveram valores de alta capacitância de 344 mF cm^{-2} a $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$, evidenciando a viabilidade de utilizar as FC como eletrodo de supercapacitores.

As FC como materiais estruturais pode ser empregada em outras áreas da sociedade, como no setor da construção civil, de forma que após sua vida útil necessitam ser recuperadas. Neste sentido, após o processo de pirolise empregado por (WANG et al., 2018), obteve excelentes resultados capacitivos aplicando as FC como eletrodos de supercapacitor, apresentando $475,1 \text{ Fg}^{-1}$ com retenção de capacitância 86,1% após 5000 ciclos de carga/descarga.

No presente trabalho, busca-se a reutilização integral da FC, a fim de recobri-la com óxido de nióbio através de plasma spray de modo a aprimorar as características capacitivas deste novo material.

3.7 Nióbio e óxido de nióbio

O Brasil é o maior produtor de nióbio no mundo, tendo cerca de 80% das reservas mundiais, segundo dados divulgados pela Agência Nacional de

Mineração (ANM), cerca de 110 mil toneladas do minério foram produzindo em 2019 (BMS, 2019).

Do material que é retirado do solo, apenas uma fração, é nióbio. Para cada 1 tonelada de minério extraído, são produzidos apenas 15 kg de ferronióbio. O restante é encaminhado para barragens de rejeitos.

Atualmente, no complexo de Araxá da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), como mostra a Figura 3.8, são produzidas 300 toneladas de produtos acabados por dia, como a liga ferronióbio, constituída duas partes de teor de nióbio e uma parte de ferro, onde é empregada no setor industrial em automóveis, turbinas de avião, navios e gasodutos. Na área da saúde é aproveitada em aparelhos de ressonância magnética, no setor de ciência e tecnologia é utilizada aceleradores de partículas, lentes e no setor de beleza é empregue em piercings e bijuterias, de toda produção 90% é encaminhado para o mercado externo (CBMM – 2023).

Figura 3.8: Planta de mineração de nióbio da CBMM em Araxá.



Fonte: BMS (2019).

De acordo com a ANM, as exportações de produtos associados ao nióbio movimentam por ano cerca de R\$ 2 bilhões em média, apesar de ser um valor muito abaixo em comparação ao minério de ferro, representando menos de 5% das vendas de substâncias metálicas para o exterior (ANM - 2019), em 2018, o

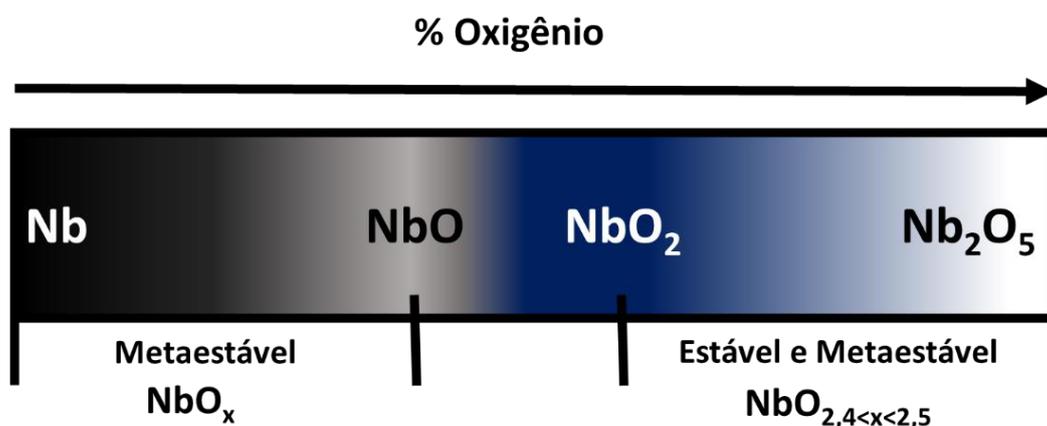
faturamento da CBMM cresceu 55% e chegou a R\$ 7,4 bilhões. O lucro em 2018 foi de R\$ 2,7 bilhões.

A CBMM em parceria com Echion Technologies firmou acordo para a construção de uma nova planta para a produção de óxidos de nióbio para produção de dispositivos de armazenamento de energia (CBMM – 2023), prevendo uma produção de 2000 toneladas/ano de óxido de nióbio a partir de 2024.

O óxido de nióbio ocorre em vários polimorfos cristalinos e também em diversas fases não estequiométricas e a elas estão relacionadas diferentes propriedades químicas e físicas, como elevada resistência a corrosão devido ao filme passivador do óxido, em ligas a base de nióbio esses materiais apresentam altos pontos de fusão e propriedades refratárias que são muito apreciadas nos setores espacial, nuclear e aeronáutico, além de propriedades elétricas de interesse neste trabalho, como capacitância (NICO, 2016; ROSENFELD, 1994).

A Figura 3.9 apresenta o diagrama relacionando os diferentes estados de oxidação presente nos óxidos de nióbio e suas classificações cristalográficas, que durante a transição entre esses polimorfos a estequiometria do oxigênio em relação ao nióbio pode sofrer com diversos fatores como a temperatura ambiente e a pressão, pressão parcial de oxigênio no ambiente, estado de valência e coordenação do íon de nióbio e a formação de defeitos, na estrutura destes cristais (ZILLGEN, 2002; FISCHER, 2003).

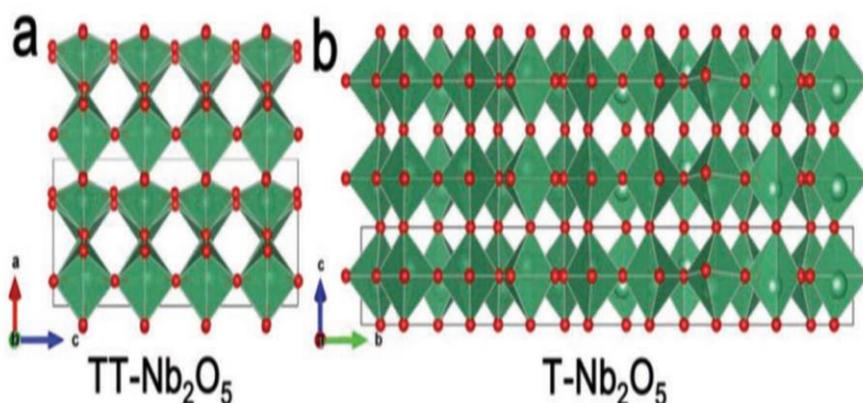
Figura 3.9: Representação esquemática dos estados de oxidação de óxidos de nióbio.



Fonte: Adaptado de Nico (2016).

Normalmente a matriz tridimensional está ligada entre si pelas bordas, com os octaedros para o Nb_2O_6 , pentagonal no Nb_2O_7 e hexagonal bi pirâmide para o Nb_2O_8 , entretanto as fases com interesse neste estudo são, TT- Nb_2O_5 pseudo-hexagonal, onde sua estrutura cristalina é apresentada na Figura 3.10 (a) e T- Nb_2O_5 ortorrômbica, que tem a estrutura cristalina oferecida na Figura 3.10 (b), evidenciando a ligação nas bordas dos octaedros, estas fases apresentaram propriedades elétricas relevantes (NICO, 2016; MENG et al., 2019; CALIARI et al., 2021).

Figura 3.10: Estruturas cristalinas das fases (a) TT- Nb_2O_5 e (b) T- Nb_2O_5 .



Fonte: Adaptado de Meng et al. (2019).

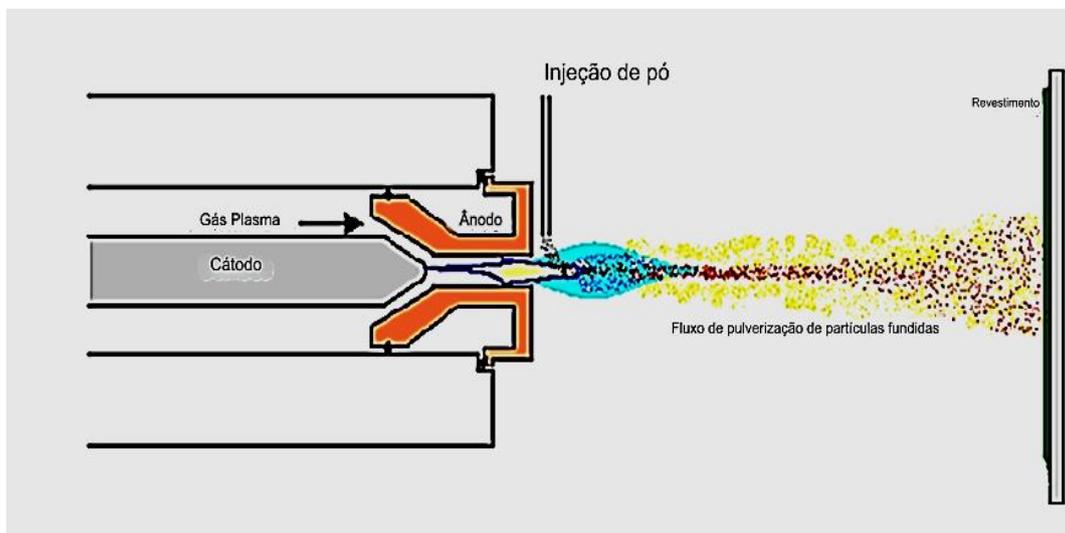
3.8 Aspersão de plasma spray

Afim de controlar os defeitos e definir as fases, como a metaestável, esta ao ser formada tem maior energia livre em comparação com a fase estável porque sua matriz está supersaturada, ou seja, em sua estequiometria ocorre mais nióbio que oxigênio, e a fase pseudo-hexagonal, a qual apresenta estrutura semelhante a hexagonal, mas de fato não é, com isso na transição para a fase ortorrômbica as vacâncias de oxigênio se evidenciam, portanto a técnica de spray plasma mostra-se eficiente neste controle (CALIARI et al., 2021).

O Nb_2O_5 em exposição a temperaturas entre 800°C e 1000°C , com baixa pressão de oxigênio, promove a vacância de oxigênio em suas redes cristalinas, isso ocorre em uma única rota de síntese, o spray de plasma deposita materiais,

através do revestimento como mostra a Figura 3.11. A deposição é caracterizada pela exposição do material a alta temperatura e baixa pressão de oxigênio dentro da pluma de plasma, seguido de uma rápida solidificação.

Figura 3.11: Representação esquemática do recobrimento por spray de plasma.



Fonte: Adaptado de Thermal Spray Coatings (2020).

O óxido de nióbio na forma de pó é injetado em uma chama de plasma de temperatura muito alta, onde é rapidamente aquecido e acelerado a uma alta velocidade. O material quente impacta na superfície do substrato, nesse caso, FCP e esfria rapidamente formando um revestimento.

Este processo de pulverização de plasma é chamado de "processo a frio", pois está relacionado ao material revestido, ou seja, o substrato, pois a temperatura do substrato, não precisa ser aquecida, podendo ser mantida baixa durante o processamento, com isso, evita-se danos, alterações metalúrgicas e distorção no material do substrato, portanto, a FC não é degradada neste processo (GORDONENGLAND, 2022).

O recobrimento de óxido de nióbio realizado sobre FCP, foi visando a melhor característica elétrica do óxido, que apresentou condutividade de até 3430 S/m obtidos por (CALIARI et al., 2021), o qual denomina, de T3, o recobrimento sobre substrato de carbono pirolítico, com isso, obteve-se FCP_T3 a fim de que essa

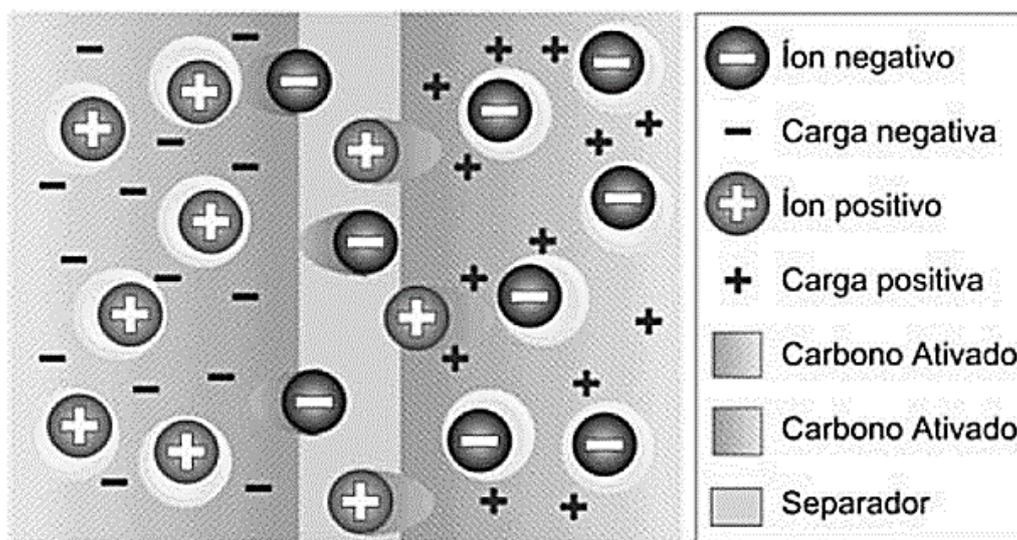
característica elétrica seja aproveitada de forma a aprimorar os processos redox de intrínseca aos óxidos de metais de transição.

3.9 Supercapacitores

Os dispositivos de armazenamento são caracterizados pela quantidade de energia que conseguem acumular pela massa e pela velocidade em que conseguem descarregar essa energia. Para esse carregamento levam em consideração dois aspectos fundamentais: a área superficial e a distância entre as placas, (FERREIRA; POMÍLIO, 2005).

Os capacitores eletrolíticos de placas paralelas têm o acúmulo de energia diretamente no campo elétrico devido a separação entre as cargas. A quantificação da capacitância em um capacitor depende de valores como a área superficial do eletrodo e da distância que os separam, sendo diretamente proporcional a área e inversamente proporcional à distância. A Figura 3.12 apresenta um diagrama esquemático da separação das cargas (FERREIRA; POMÍLIO, 2005).

Figura 3.12: Estrutura interna e distribuição das cargas em um supercapacitor.



Fonte: Ferreira e Pomílio (2005).

Para supercapacitores, o mesmo conceito pode ser aplicado e o que os diferem dos capacitores convencionais é a elevada capacitância. Isso se dá pela enorme

área superficial dos eletrodos e pela mínima separação entre eles (FERREIRA; POMILIO, 2005).

Tanto capacitores eletrolíticos como os supercapacitores tem como característica a grande densidade de energia e de potência, atreladas a grande confiabilidade e durabilidade, além da estabilidade após grande número de ciclos (PAL et al., 2019).

Os dois tipos distintos de supercapacitores estão muito bem documentados na literatura e são baseados no mecanismo de armazenamento de carga.

Em relação aos capacitores de dupla camada elétrica (EDLC), no qual pode ser diferenciada em materiais carbonosos, potencializados por uma fase redox características de materiais baseados em polímeros condutores e óxidos de metais de transição, como o óxido de nióbio. Os EDLCs têm como princípio de funcionamento, o armazenamento de energia somente por processos reversíveis de absorção e dessorção de íons na superfície do eletrodo. Geralmente os EDLCs apresentam valores de capacitância de até 200 F g^{-1} (ZHANG et al., 2009).

Para a pseudo-capacitância ocorre transferência de cargas através da interface entre eletrodo/eletrólito, ocorrendo o carregamento por pseudo-capacitância.

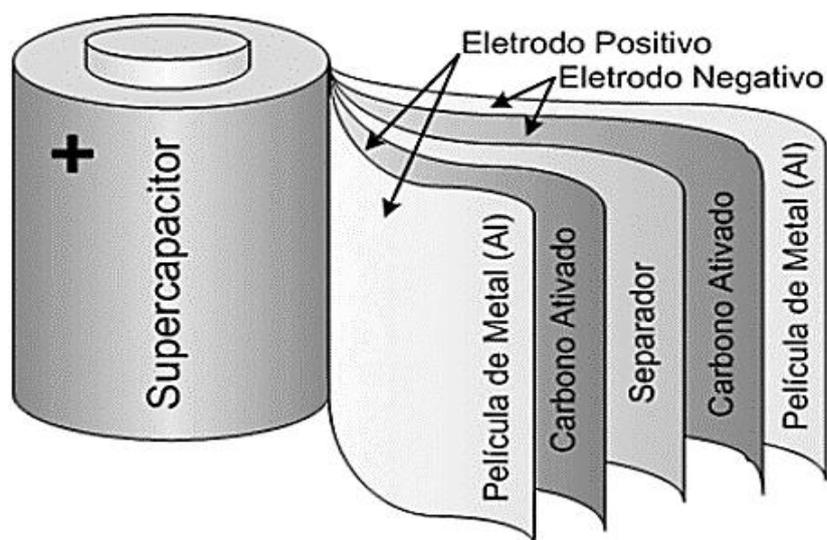
Embora a pseudo-capacitância traga maior velocidade no processo de carregamento, apresenta como desvantagem uma potência relativamente baixa quando comparada aos EDLCs, pois a difusão dos íons dentro da massa do eletrólito é lenta e/ou a condutividade eletrônica é restrita (WANG et al., 2012).

Os capacitores baseados em pseudo-capacitância têm o ciclo de vida nos processos de carga/descarga, inferior, comparando-os aos eletrodos baseados em materiais carbonosos. Este processo normalmente é atribuído aos sítios ativos na estrutura de polímeros condutores e /ou óxidos metálicos de transição, não sendo suficientes para viabilizar os processos redox durante a ciclagem do eletrodo (DE LA FUENTE SALAS; SUDHAKAR; SELVAKUMAR, 2014).

A estrutura atual de supercapacitores comerciais é composta por um filme metálico com revestimento de uma camada de carbono ativo, seguida por uma

lâmina do eletrodo, um separador que impede o contato elétrico dos eletrodos de carbono ativado. Esta configuração pode ser evidenciada na Figura 3.13.

Figura 3.13: Estrutura básica de camadas de um supercapacitor.



Fonte: Ferreira e Pomílio (2005).

Com relação a aplicação de supercapacitores em CubeSats e satélites, estes podem fornecer grandes quantidades de energia em curtos períodos de tempo, o que é ideal para situações em que são necessárias descargas rápidas e potentes, como durante ajustes de órbita. Em CubeSats, onde a agilidade e a capacidade de realizar manobras rápidas são importantes, os supercapacitores podem fornecer a energia necessária para motores de reação ou outros sistemas de propulsão (TOTU, 2013; SHIMIZU et al., 2013; LLORENTE et al., 2020).

Os supercapacitores possuem uma vida útil muito longa em termos de ciclos de carga/descarga em comparação com as baterias tradicionais, o que reduz a necessidade de manutenção e substituição frequente. Supercapacitores podem operar em uma ampla faixa de temperaturas, tornando-os adequados para o ambiente extremo do espaço. Eles requerem menos manutenção devido à ausência de componentes químicos reativos e a sua robustez estrutural. Em algumas configurações, os supercapacitores podem ser mais leves e ocupar menos espaço do que as baterias tradicionais, o que é crítico para CubeSats,

que têm restrições severas de peso e espaço (CHIN et al., 2021; POONAM et al., 2019; BUERGLER et al., 2017).

3.10 Aplicação de fibras de carbono reciclada revestida com óxido de nióbio como eletrodos de supercapacitores

Alguns poucos relatos dentro da comunidade científica mostram a viabilidade de aplicar FC reciclada como eletrodos em sistemas de armazenamento de energia.

Em uma notícia escrita por AzoCleantech (2018), o renomado Fraunhofer ICT, Instituto de Química e Tecnologia na Alemanha apresenta uma inovação para produzir placas para baterias com o uso de fibras de carbono picadas, que são processadas por pirólise através de micro-ondas, com excelentes ganhos, uma vez que o gasto energético para realizar o procedimento é menor em comparação com o processo que utiliza um forno convencional, pois somente o material é aquecido a temperaturas próximas de 900°C, ao invés de aquecer o forno inteiro.

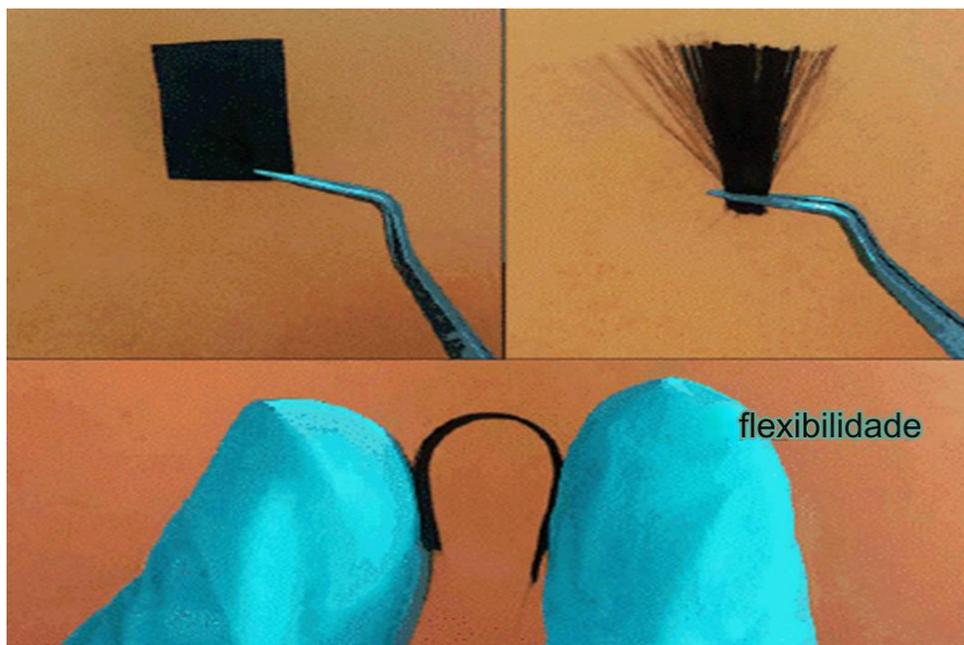
Após este processo, o material é utilizado como matéria-prima substituinte do grafite na fabricação de placas de baterias e células combustíveis e, desta forma é possível viabilizar uma independência da importação de grafite da China por parte da Alemanha.

Demais aplicações são possíveis na área da manufatura aditiva, pois segundo AzoClenatech (2018) o material obtido pode ser usado como aditivo para alimentar impressoras 3D, empregando assim um processo de reciclagem para os compósitos de FC. Desta forma as fabricantes de aeronaves conseguem atender os requisitos de órgãos ambientais de diversos países e em especial ao bloco econômico da União Europeia.

Em estudos recentes demonstraram a utilização compósitos feitos com FC recicladas/polianilina/óxido de manganês como eletrodos flexíveis em supercapacitores, como evidenciado na Figura 3.14. Para tais resultados foram utilizados compósitos oriundos da construção civil, que passam por pirólise para eliminação de matriz epóxi. Desta forma, a fibra serve como material de ancoragem para um filme uniforme de polianilina/óxido de manganês, os quais

foram eletroquimicamente depositados, estabelecendo para as propriedades elétricas do material excelente capacitância específica ($475,1 \text{ F g}^{-1}$) e alcançando estabilidade cíclica após 5000 ciclos de carga e descarga em 1 A g^{-1} , em torno de 86 % de retenção de capacitância (WANG et al., 2018).

Figura 3.14: Eletrodos flexíveis de supercapacitores de fibra de carbono.



Fonte: Adaptado Wang et al. (2018).

Em termos de aplicabilidade envolvendo FC, sua condição superficial apresenta uma importância significativa sobre as propriedades faradaicas e capacitivas, uma vez que uma área superficial maior determina uma capacidade de carregamento maior, em estudo realizado sobre incremento de área superficial com fibras de carbono, obteve-se usando o método de cálculo BET $375 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, como apresentado por (CAETANO et.al., 2015), enquanto para fibras de carbono pirolisadas, oriunda de compósitos estruturais, estudos recentes trazem a área superficial BET, $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Características que facilitam transferência eletrônica por meio de grupamentos funcionais superficiais específicos que determinam processos redox potencializando a densidade energética do material (RODRIGUES et al., 2021).

Alguns tratamentos superficiais buscam mudar o aspecto de rugosidade da fibra e, conseqüentemente, aumentar a área superficial. Esses tratamentos são realizados por diferentes processos físico-químicos, tais como, térmicos, químicos e eletroquímicos. De acordo com Tiwaria e Bjiwe (2014), o tratamento por oxidação química com ácido nítrico teve um efeito significativo sobre a superfície das fibras de carbono, com o qual obteve-se um aumento considerável da rugosidade da fibra de carbono.

Baseado nas descrições de trabalhos publicados quanto aos diferentes tratamentos superficiais empregados para alterações superficiais das fibras de carbono, ficou evidenciado a importância de se explorar tais processos para promover o aumento da área superficial de fibras de carbono através do aumento da rugosidade superficial para desta forma, potencializar o efeito capacitivo e faradaico no processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica.

Com o aumento da área de superfície e com a introdução do revestimento de óxido de nióbio, busca-se os processos redox atrelados ao nióbio, este tem ganhado grande destaque por promover o rápido carregamento e por aumentar o ciclo de vida do eletrodo (SULTAN, 2018).

Eletrodos de supercapacitores baseados em óxido de nióbio, vem ganhando destaque, por exemplo a análise de voltametria cíclica foi obtida na literatura com formato próximo do ideal, ou seja, retangular, promovendo com isso o aumento da densidade de energia do material a ser aplicado como eletrodo de sistemas de armazenamento de energia.

Os dispositivos de armazenamento de energia de óxido de nióbio são baseados em materiais que contêm óxido de nióbio, normalmente armazenando energia elétrica na forma de óxido de nióbio (Nb_2O_5). Esses dispositivos podem ter uma variedade de aplicações, desde supercapacitores de alta densidade de energia até baterias de íons de lítio (CBMM – 2023).

O óxido de nióbio é interessante para essas aplicações de armazenamento de energia devido às suas propriedades únicas, como alta capacidade, alta estabilidade química e capacidade de armazenar cargas elétricas. O óxido de

nióbio pode ser usado como um material de eletrodo em supercapacitores de alta densidade de energia devido à sua alta capacidade de armazenamento de carga. O óxido de nióbio pode ser incorporado em baterias de íons de lítio, baterias de íons de sódio ou outras baterias recarregáveis como um material de cátodo. Isso pode melhorar o desempenho das baterias, como aumentar a capacidade e a vida útil (KIM et al., 2012).

Alguns dispositivos de armazenamento de energia podem combinar supercapacitores e baterias em uma configuração híbrida, conhecida como baterias supercapacitores, nesse caso, o óxido de nióbio pode ser usado para melhorar a parte do supercapacitor no dispositivo (HENRIQUES JUNIOR et al., 2017).

A fim de aumentar a capacitância e a condutividade dos supercapacitores à base de carbono, a utilização de óxidos de metais é considerada viável. O óxido de nióbio é atrativo para o desenvolvimento de supercapacitores com alta potência e desempenho de energia devido à sua boa condutividade elétrica, resultante dos estados de oxidação possíveis para os metais de transição, além das fases metaestáveis e pseudo-hexagonais obtidas através do processo de recobrimento, influenciando positivamente na capacitância do eletrodo, FCP_T3 (SULTAN et al., 2018; JIANHUA et al., 2016; CHENG et al., 2016; CALIARI et al., 2021).

4 METODOLOGIA

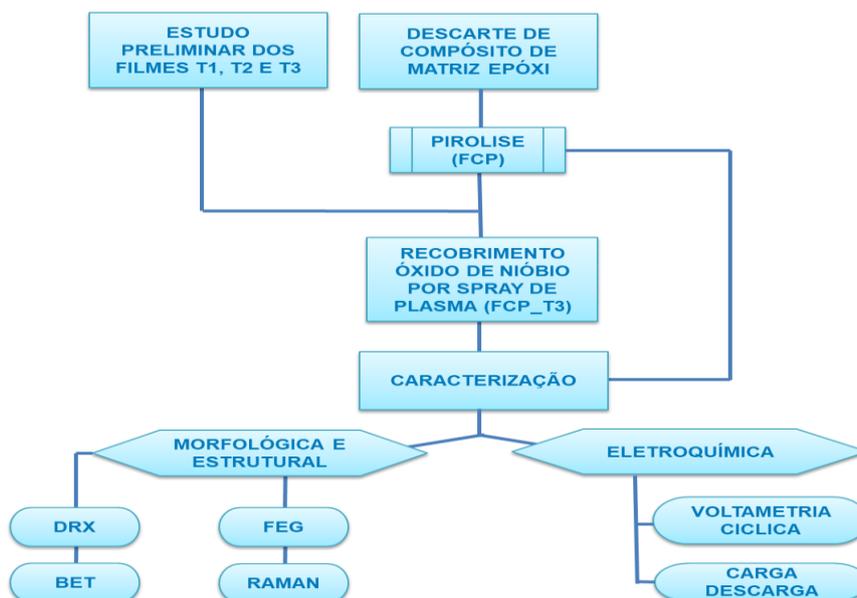
A Figura 4.1 apresenta o fluxograma da metodologia deste estudo. As amostras foram preparadas através da pirólise do compósito de fibra de carbono e matriz epoxídica, concomitantemente, realizou-se os estudos preliminares para a determinação do melhor filme de óxido de nióbio para a deposição por aspensão de plasma.

Em seguida as amostras foram produzidas sendo FCP a fibra de carbono pirolisada. A outra amostra recebeu o recobrimento de óxido de nióbio e denominada FCP_T3.

Posteriormente, procedeu-se com a caracterização morfológica através das análises de BET e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização estrutural foi analisada com a técnica de espalhamento Raman e a cristalografia foi estudada por difração de raios-X.

Para a caracterização eletroquímica as amostras foram submetidas as análises de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga por cronopotenciometria.

Figura 4.1: Fluxograma para a metodologia empregada.



Fonte: Produção do autor.

4.1 Materiais e métodos para produção da FCP e FCP_T3

A FCP foi oriunda do processo de reciclagem via pirólise de retalhos de pré-impregnados (prepreg) baseado em tecido plain wave e resina epoxídica 8552/AS4 (Hexcel) advindos da empresa EMBRAER.

A reciclagem consistiu em submeter os retalhos de prepregs ao processo de pirólise à temperatura $500^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, durante 4 horas com rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que ocorreu no forno InforGel (temperatura de trabalho 100°C a 1200°C) sob atmosfera de Argônio PA.

Neste processo, ocorre a decomposição da resina epóxi na ausência de oxigênio ou com uma quantidade muito limitada e, dessa forma, impede a combustão completa dos materiais orgânicos e promove a decomposição térmica. Isso resulta na quebra das moléculas orgânicas em fragmentos menores, como gases, líquidos e sólidos carbonizados.

O tecido de fibra de carbono é, então, separado da resina epóxi que foi decomposta e submetida a um tratamento químico realizado em meio de ácido nítrico 65% em temperatura de ebulição, efetivado em equipamento de aquecimento EVEN modelo HJ-4, realizada em uma capela Permutation modelo CE0703. Procedimento realizado no intuito de diminuir a ensimagem que é proveniente da fabricação da fibra de carbono. Com isso a amostra é seca em estufa analógica para secagem Sterilifer modelo SX 1.3 AS a 60°C por 24 horas.

Ressalta-se que o tratamento de superfície realizado no tecido de fibra de carbono reciclada foi estabelecido em um estudo realizado por Rodrigues et al. (2021), no qual se avaliou a limpeza do submetido em diferentes condições físico-químicas.

As amostras de FCP com recobrimento de Nb_2O_x foram produzidas conforme o método definido por Caliarì et al (2021). Este método envolve um processo de aspersão por plasma do Nb_2O_5 , utilizando uma tocha de plasma SimplexTM (Oerlikon Metco), operada com uma razão de Ar/H_2 na proporção de 8,3 de Ar para 24 de H_2 . O plasma oferece uma condição de alta temperatura e um ambiente redutor que varia para resultar no recobrimento da FCP, com entalpias de plasma correspondentes à $14,4 \text{ MJ.Kg}^{-1}$. Velocidade e temperatura em voo

das partículas foram adquiridas usando um sensor de diagnóstico de partículas DPV 2000, Tecnar Automation Lte., até o acúmulo de 5.000 partículas.

A condição experimental para o recobrimento da FCP com Nb₂Ox (amostra FCP_T3) também foi estabelecida a partir de um estudo preliminar em colaboração internacional com Center for Thermal Spray Research, Stony Brook University, Stony Brook, NY-USA. Neste estudo foram avaliadas as propriedades eletroquímicas de filmes de Nb₂Ox produzidos por aspersão por plasma com diferentes estequiometrias de oxigênio e deficiência de global de oxigênio (x) para Nb₂Ox entre 0,04, 0,14 e 0,21 denominadas de T1, T2 e T3, respectivamente. A Tabela 4.1 apresenta as características estruturais e elétricas dos três filmes de Nb₂Ox utilizados neste estudo.

Tabela 4.1: Fases predominantes e a condutividade para T1,T2 e T3.

Filme	Sistema Cristalino	Condutividade S.m ⁻¹
T1	Ortorrômico e Monoclinico	1
T2	Pseudo-Hexagonal e Monoclinico	715
T3	Pseudo-Hexagonal e Ortorrômico	3430

Fonte: Produção do autor.

4.2 Caracterização morfológica e estrutural

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterização morfológica das amostras FCP e FCP_T3 foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura MEV modelo SEM-FEG FEI Quanta 650 (FEG-SEM do inglês Field Emission Gun – Scanning Electronic Microscopy) e auxiliado pelo software VegaTCx64 gerou-se as imagens em diferentes ampliações.

Esta técnica foi utilizada para caracterizar a morfologia superficial em alta resolução e fornece informações detalhadas sobre a morfologia, estrutura e composição em escala microscópica e submicroscópica. Isso inclui a

identificação de características como porosidade, textura superficial, forma de partículas e distribuição de tamanhos de partículas.

Em especial, a técnica MEV é usada para investigar a estrutura dos materiais carbonosos, incluindo a identificação de regiões porosas, como também, investigar interfaces entre materiais carbonosos e outros materiais, como polímeros, metais, óxidos ou outros compostos, a partir da qual é útil em aplicações onde a aderência, a compatibilidade ou a interação entre diferentes materiais são importantes.

4.2.2 Análise de área superficial

As amostras de FCP e FCP_T3 também foram submetidas para a análise de área superficial adotando o método de cálculo Brunauer, Emmett e Teller (BET) para a determinação da área superficial.

O princípio básico do método BET é a adsorção física de uma molécula de gás sobre a superfície do material poroso. O gás mais comum usado para essa finalidade é o nitrogênio, devido à sua baixa temperatura crítica e inércia química.

Para esta análise, emprega-se um analisador de área superficial BET para determinar a área superficial específica de materiais porosos, como sólidos pulverizados, pós ou materiais porosos. Este analisador mede a quantidade de gás adsorvido em função da pressão, criando uma curva chamada de isoterma de adsorção. Esta curva é usada para determinar a área superficial específica do material.

Os resultados são interpretados para fornecer informações sobre a porosidade, textura superficial e área superficial do material. Na pesquisa de materiais, a área superficial específica é frequentemente usada como uma métrica para caracterizar materiais porosos e estudar sua estrutura e propriedades.

Para realizar a análise de área superficial BET, as amostras FCP e FCP-T3 foram previamente desgaseificadas por 24 h a 200°C e caracterizada por um equipamento automático ASAP 2020 PLUS usando gás nitrogênio (N₂) a 77 K.

4.2.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman trata-se de uma técnica poderosa usada para analisar e fornecer informações sobre a estrutura cristalina e molecular, ligações químicas, defeitos, dopagem e propriedades ópticas de diferentes tipos de materiais, incluindo semicondutores, nano materiais, materiais carbonosos, filmes finos, entre outros.

O princípio da técnica envolve a interação entre a luz e a matéria. Quando a luz incidente interage com uma amostra, a maioria dos fótons é dispersa de volta à mesma energia (espelhamento elástico ou Rayleigh). No entanto, uma pequena fração da luz incidente sofre espalhamento inelástico, conhecido como espalhamento Raman. Nesse processo, a energia da luz é alterada devido à interação com as vibrações moleculares da amostra. Durante o espalhamento Raman, a luz dispersa pode ser deslocada para frequências mais altas (deslocamento Stokes) ou para frequências mais baixas (deslocamento anti-Stokes) em relação à frequência da luz incidente. Esses deslocamentos estão relacionados às vibrações moleculares da amostra.

Neste trabalho, os espectros Raman foram registrados por um instrumento de alta resolução da marca Horiba Scientific e modelo LabRAM HR Evolution. A distinção estrutural foi realizada por Espectroscopia de Espalhamento Raman, utilizando um laser ($\lambda = 514,6 \text{ cm}^{-1}$).

Os dados gerados pela técnica Raman foram tratados em softwares distintos, o FitYK realiza a deconvolução da massa de dados e o SciDavis plota a curva a partir dos dados tratados. O espectro Raman é gerado plotando a intensidade da luz dispersa em função do deslocamento Raman. Cada pico no espectro Raman corresponde a uma vibração molecular específica da amostra, permitindo a identificação de compostos químicos e análise de sua estrutura.

4.2.4 Espectroscopia de difração de Raios X

As análises de difração de raios-X são realizadas em difratômetros, que consistem em uma fonte de raios-X, um detector e um sistema de amostragem que permite a rotação da amostra em relação aos raios-X incidentes. Os picos

de difração são observados em um detector quando a Lei de Bragg é satisfeita para diferentes planos cristalinos do material. A posição e a intensidade dos picos de difração fornecem informações sobre a estrutura cristalina do material.

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino, os átomos no cristal dispersam os raios-X. Esses raios dispersos interferem entre si de maneira construtiva ou destrutiva, dependendo da distância entre os átomos e do ângulo de incidência dos raios-X. A difração ocorre quando a diferença de caminho entre os raios-X refletidos por planos atômicos consecutivos no cristal é igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente.

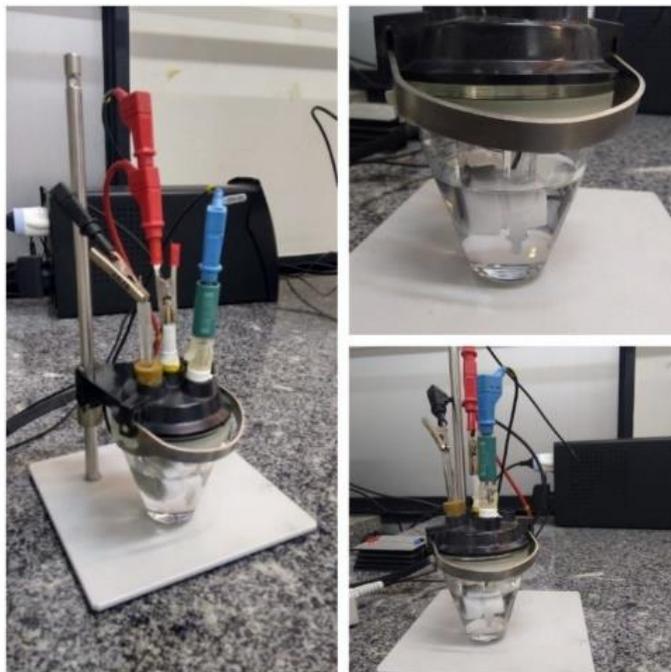
Neste trabalho, os espectros de difração de raios-x das amostras FCP e FCP_T3, foram gerados por um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV X-RAY DIFRACTOMETER, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu}(K\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$), medidos no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ para obter informações sobre a estrutura cristalina incluindo os espaçamentos de rede e a simetria cristalina.

4.3 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um equipamento potenciostato AUTOLAB, modelo AUT84095 e tipo PGSTAT302N, com o auxílio do Booster AUTOLAB modelo BST7321 e tipo BSTR10A.

Neste equipamento, foi acoplada uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, cuja montagem é observada na ilustração feita na Figura 4.2. Nesta montagem, pode ser visualizada o uso de uma tampa plástica contendo orifícios para a entrada dos eletrodos e para o borbulhamento de gás inerte. Para as medidas eletroquímicas, foi utilizado como eletrodo de trabalho, as amostras de FCP, Nb_2O_x e FCP_T3. Um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl foi usado como referência e um sistema na forma de rede de Pt foi empregado como eletrodo auxiliar ou como contra-eletrodo.

Figura 4.2: Montagem da célula eletroquímica.



Fonte: Produção do autor.

4.3.1 Voltametria cíclica

O estudo do comportamento eletroquímico dos filmes de Nb₂O₅ produzidos por Caliari et al, 2021, da FCP e da FCP_T3 foi realizado por voltametria cíclica.

A voltametria cíclica é uma técnica que permite investigar reações eletroquímicas reversíveis e irreversíveis, é uma ferramenta valiosa para caracterizar eletrodos modificados, materiais eletroquímicos e sistemas de armazenamento de energia, fornecendo informações sobre a atividade eletroquímica, estabilidade eletroquímica e propriedades de transporte de carga.

Na voltametria cíclica, um potencial aplicado é varrido ciclicamente entre dois valores limites em uma taxa de varredura constante. Durante a varredura de potencial, a corrente elétrica resultante é medida. Essa corrente é registrada em função do potencial aplicado. Simultaneamente a varredura de potencial, as reações eletroquímicas ocorrem no eletrodo de trabalho, resultando em variações na corrente medida. Essas reações podem incluir processos de oxidação, redução ou reações de adsorção/dessorção de espécies eletroativas.

4.3.2 Cronopotenciometria

O processo de carga/descarga foi analisado por cronopotenciometria em diferentes valores de corrente numa faixa de potencial entre 0,0 e 1,0 V e foi usada a mesma solução eletrolítica, equipamento e configuração de célula empregada para as medidas de voltametria cíclica.

A técnica eletroquímica de carga e descarga, também conhecida como ciclagem de carga e descarga, é uma abordagem fundamental para caracterizar e avaliar a performance de sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, como baterias e supercapacitores.

Durante o ciclo de carga, o dispositivo eletroquímico é submetido a uma corrente elétrica que o carrega, armazenando energia química. Durante o ciclo de descarga, essa energia armazenada é liberada na forma de corrente elétrica.

O procedimento envolve o monitoramento da corrente elétrica (ou densidade de corrente) em função do tempo durante os ciclos de carga e descarga. Isso resulta na obtenção de curvas de carga e descarga, que fornecem informações sobre a capacidade, eficiência, cinética e estabilidade do dispositivo eletroquímico.

As curvas de carga e descarga também forneceram dados utilizados para o cálculo da capacitância específica (C_{esp}), da eficiência coulômbica (α), da energia específica (W) e da potência específica (P) de acordo com as equações 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

$$C_{esp} = \frac{i\Delta t}{\Delta V_m} \quad (4.1)$$

$$\alpha = \frac{t_D}{t_C} 100\% \quad (4.2)$$

$$W = \frac{1}{2} C_{esp} (E_D)^2 \quad (4.3)$$

$$P = \frac{W}{t_D} \quad (4.4)$$

Onde i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação do tempo (s), ΔV é a variação de potencial, m é a massa dos eletrodos, t_D é o tempo de descarga, t_C é o tempo de carga e E_D é o potencial de descarga.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados e discussão dos estudos eletroquímicos preliminares dos filmes T1, T2 e T3

Como descrito na parte metodológica, o recobrimento da FCP com Nb₂Ox foi baseado e otimizado a partir da análise eletroquímica de três amostras de Nb₂Ox (T1, T2 e T3) produzidas no Centro de Pesquisa em Spray Térmico, Stony Brook University, Stony Brook, NY-USA.

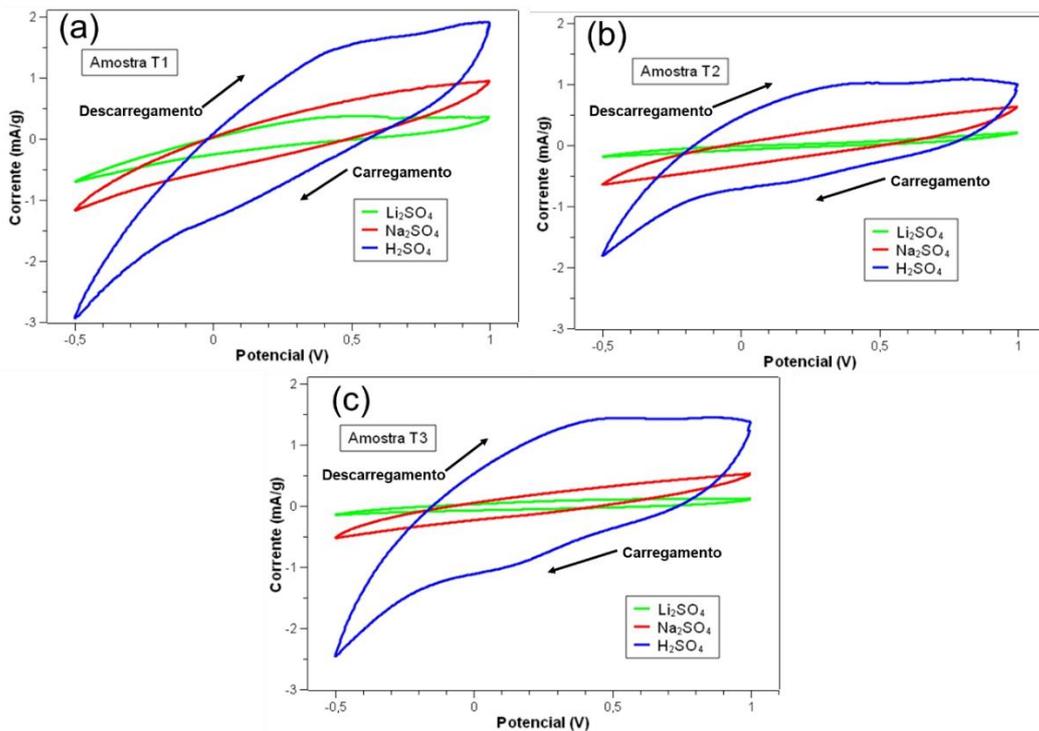
O propósito deste trabalho consistiu em estudar o comportamento dos filmes de Nb₂Ox produzidos por aspersão térmica visando aplicações como material de eletrodo para armazenamento de energia. Para esta proposta estabeleceu-se avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes de Nb₂Ox em soluções aquosas contendo diferentes eletrólitos para avaliar processos de dupla camada elétrica e de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito por voltametria cíclica em função do efeito de tamanho do cátion (mesma carga elétrica) no processo de redução da água e a reversibilidade ao analisar o comportamento em potenciais positivos de varredura.

A Figura 5.1 ilustra os voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb₂Ox T1, T2 e T3 obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ em três soluções aquosas contendo 2,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, Na₂SO₄ e Li₂SO₄, respectivamente. A escolha desses três eletrólitos estabelece soluções contendo diferentes cátions com mesma carga, porém com o mesmo ânion sulfato (SO₄²⁻), a fim de analisar o efeito desses cátions nas vacâncias de oxigênio na estrutura dos filmes Nb₂Ox T1, T2 e T3.

Os íons de interesse (H₃O⁺; Na⁺ e Li⁺) para este estudo foram selecionados de acordo com a literatura, devido ao efeito do tamanho do íon na forma hidratada, a fim de avaliar o comportamento quanto a disponibilidade de sítios eletroativos relacionados as vacâncias de oxigênio, interação e influência no limite catódico na descarga de hidrogênio com o processo de redução da água (WESTPHAL et al., 2017; FRANCISCO et al., 2004; JAYARAMULU et al., 2020; IDREES et al., 2016).

Como pode ser observado na Figura 5.1, os voltamogramas cíclicos obtidos para três filmes de Nb_2O_x nos diferentes eletrólitos apresentaram um perfil voltamétrico semelhante, porém com um perfil de corrente diferenciado e inclinado em função da varredura de potencial aplicada dentro da janela de potencial estabelecida. Ressalta-se que o perfil de corrente com uma leve inclinação é resultado de processos que ocorre com uma compensação ôhmica devido a resistividade elétrica característica do sistema eletrodo/eletrólito. Nas condições eletrolíticas estabelecidas neste trabalho, descarta-se essa resistividade elétrica associada ao movimento de íons até a superfície do eletrodo devido força iônica das soluções resultante da concentração eletrolítica estabelecida neste estudo. Portanto, essa resistividade elétrica se deve puramente a característica estrutural dos filmes de Nb_2O_x .

Figura 5.1 – Voltamogramas cíclicos registrados a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtidos para os filmes Nb_2O_x T1, T2 e T3 em solução aquosa contendo $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , Na_2SO_4 e Li_2SO_4 .



Fonte: Produção do autor.

Ao comparar os perfis voltamétricos dos três filmes de Nb₂Ox nos três diferentes eletrólitos estudados, verifica-se um perfil voltamétrico com valores de corrente mais elevados medidos na presença do íon H₃O⁺ comparado com os perfis obtidos na presença de Na⁺ e Li⁺, independentemente das características associadas com a diferença de condução elétrica e de área de superfície resultante da presença de vacâncias de oxigênio dos filmes de Nb₂Ox T1, T2 e T3 avaliados.

Como mostrado na Tabela 5.1, o cátion H₃O⁺ é caracterizado por apresentar um raio de hidratação menor e uma condutividade iônica maior que os cátions Na⁺ e Li⁺, levando a inferir que o cátion H₃O⁺ possui tamanho e condutividade iônica mais apropriada para contribuir na formação da dupla camada elétrica.

Tabela 5.1 – Tamanho de íons hidratados e condutividade elétrica

Íon	Tamanho iônico (Å)	Tamanho do íon hidratado (Å)	Condutividade iônica (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	0.115	2.80	350.1
Li ⁺	0.60	3.82	38.69
Na ⁺	0.95	3.58	50.11

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

Outra característica adquirida pelos filmes de Nb₂Ox e observada na presença do cátion H₃O⁺ é a definição do potencial de redução, quando ocorre a antecipação deste potencial para valores mais positivos há reação de evolução de hidrogênio.

Associada a esse deslocamento de potencial, observa-se também que o processo de evolução de hidrogênio ocorre em multi-etapas, sendo evidenciado por dois patamares de corrente catódica, o primeiro patamar de corrente catódica em torno de 0,5 V, formado em potenciais mais positivos, que evidencia a ocorrência da formação de hidrogênio atômico e o segundo patamar que caracteriza a reação de evolução de hidrogênio com a recombinação dos hidrogênios atômicos formados na primeira etapa do processo. Além do que, a elevada condutividade iônica do H₃O⁺ explica a facilidade e um caminho menos

energético para a reação de formação de hidrogênio comparado aos cátions Na^+ e Li^+ . Esses patamares de corrente não se observam para os filmes de Nb_2O_x analisados na presença de Na^+ e Li^+ , sendo a reação de formação de hidrogênio caracterizada a ocorrer em uma única etapa.

A etapa de formação de hidrogênio adsorvido nos filmes de Nb_2O_x na presença do cátion H_3O^+ também pode ser analisada na varredura positiva de potencial, durante a qual, se verifica a ocorrência de um processo anódico caracterizado por um ombro de corrente em torno de 0,3 V que pode estar associada ao processo de dessorção de hidrogênio que foi formado no primeiro patamar de corrente catódica conforme já descrito anteriormente.

A Figura 5.2 ilustra os voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb_2O_x T1, T2 e T3 em cada eletrólito específico. Independentemente do tipo de filme Nb_2O_x , observa-se que, na faixa de potencial estabelecida (-0,5 V a 1,0V) observa-se que o processo de carregamento/descarregamento de dupla camada elétrica teve um maior envolvimento de corrente sob a influência do íon H_3O^+ comparado ao Na^+ e Li^+ .

O fato de que o processo de carregamento/descarregamento se defina pela característica interfacial eletrodo/eletrólito, seja pela facilidade com que forme a dupla camada elétrica, pela maior difusão iônica à superfície e no interior dos poros do material caracterizado pelo tamanho e condutividade iônica do íon hidratado, explica o maior envolvimento de corrente de carregamento/descarregamento na presença do íon H_3O^+ , conforme mostram os valores de condutividade iônica e tamanho de íons apresentados na Tabela 4.1.

Associada à corrente de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica, nos perfis voltamétricos mostrados na Figura 5.2, se observa uma queda ôhmica devido a mudança abrupta na inclinação do perfil voltamétrico, sendo que este efeito é mais acentuado no filme T1 e explicado por apresentar uma característica condutora elétrica mais bem comparada com a dos filmes T2 e T3.

Ao independer do eletrólito e sim, do tipo de filme Nb_2O_x analisado, observa-se uma tendência maior do filme T1 para o acesso a valores maiores de corrente de carregamento/descarregamento de dupla camada elétrica, porém, os

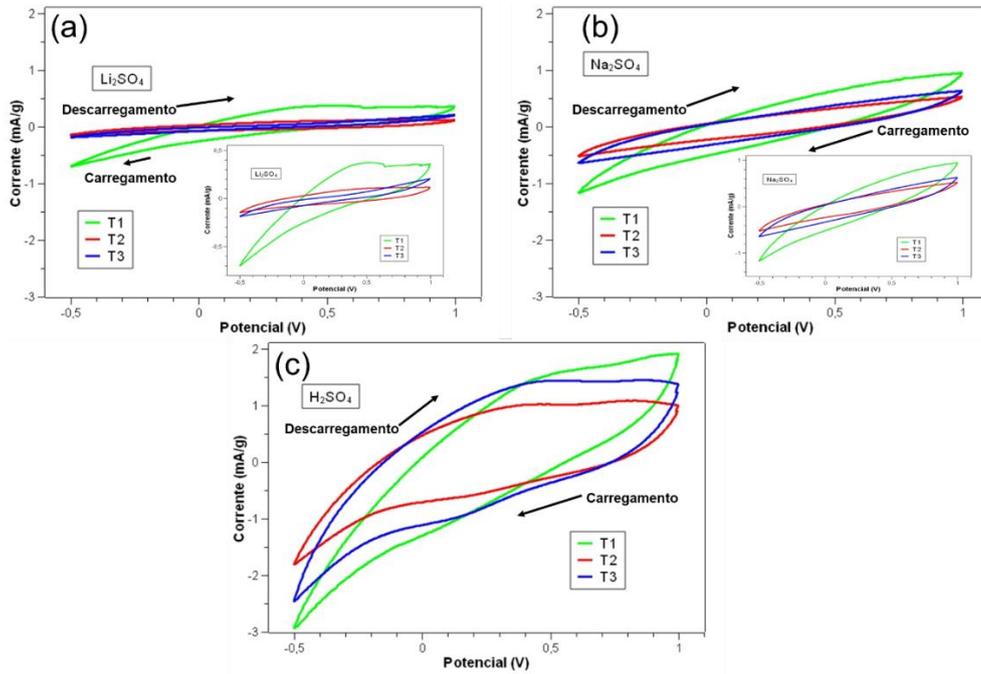
aspectos morfológicos e estruturais requerem ser mais bem avaliados para se alcançar uma característica mais bem otimizada para aplicações como dispositivos de armazenamento de energia em se tratando de aplicações envolvendo eletrólitos aquosos e sua composição química.

Nos perfis voltamétricos fica também evidenciado na presença do íon H_3O^+ a presença de processos redox, que caracterizado por patamares no perfil voltamétrico, são estabelecidos na interface eletrodo/eletrólito que independe da característica de filme Nb_2O_x adquirida e que determina uma capacidade específica de armazenamento de energia por característica pseudocapacitiva (WANG et al. 2011). Este comportamento pseudocapacitivo é mais bem definido no filme T3 devido a sua melhor característica condutora elétrica.

Portanto, dos três filmes de Nb_2O_x preparados por Caliaro et al. (2021) e avaliados eletroquimicamente através da parceria de colaboração já destacada anteriormente, fica evidenciado um melhor comportamento eletroquímico em meio aquoso na presença de íon H_3O^+ para o filme T3. Isso porque trata-se do filme que apresentou maior valor de condutividade elétrica atrelada as vacâncias de oxigênio em sua estrutura que permite um melhor acúmulo de carga elétrica que foi avaliada em função da característica do eletrólito, uma composição fundamental em um sistema de armazenamento de energia responsável em definir uma melhor condição para otimizar a capacidade de armazenamento de energia, seja pela sua capacidade condutora elétrica e o tamanho de íons que o constitui.

Uma análise comparativa entre a Figura 5.2 (a) e (b) revelam ao serem confrontadas na mesma escala, que ocorreu uma distorção no perfil voltamétrico de forma que para observar melhor os processos fez-se necessário a inserção dos perfis em escalas reduzidas.

Figura 5.2 - Voltametria Cíclica em H_2SO_4 , Na_2SO_4 e Li_2SO_4 , 2M para T1, T2 e T3.



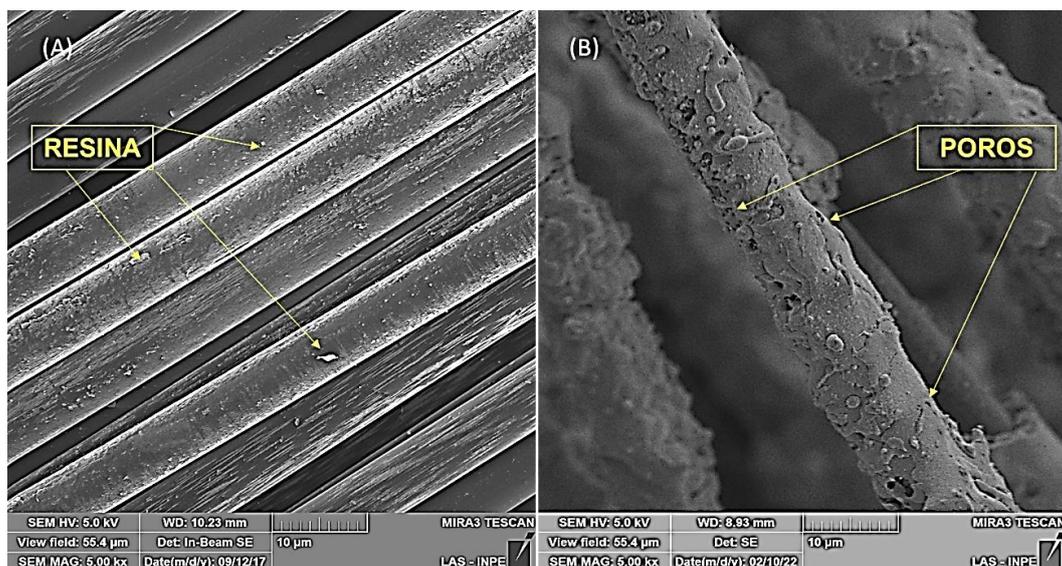
Fonte: Produção do autor.

5.2 Resultados da caracterização física, morfológica e eletroquímica de FCP e FCP_T3

A Figura 5.3(A) e (B), mostram as imagens FEG-MEV das amostras de FCP e FCP_T3 respectivamente. Na Figura 5.3(A) é visto que os filamentos da fibra de carbono ainda apresentam uma quantidade mínima de resíduo da resina epóxi sobre sua superfície após o processo de pirólise a 500°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. À princípio, a integridade estrutural dos filamentos foi preservada, observando-se apenas sulcos superficiais característicos do material.

Com o recobrimento de óxido de nióbio (FCP_T3), houve uma alteração morfológica no sentido demonstrar a grande adesão sobre a FCP, conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.3(B), o recobrimento tem a presença de poros após a solidificação das partículas de óxido de nióbio apresentando uma rugosidade maior em relação a FCP. A não homogeneidade do filme não apresenta uma característica negativa em relação as propriedades capacitivas do material conforme verificado no perfil voltamétrico das amostras.

Figura 5.3: Imagens FEG-MEV (A) FCP, (B) FCP_T3. Ampliação de 5.000 x.



Fonte: Produção do autor.

A área superficial específica foi estimada através da aplicação da teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET), o diâmetro médio e o volume de poros nas etapas de adsorção e dessorção foram calculados com base no método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para as amostras FCP e FCP-T3 apresentados na Tabela 5.2.

Comparando os dados de BET verifica-se para a área de superfície de FCP o valor correspondente a área de superfície da FCP $20,20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Este valor se aproxima do que foi determinado por NAHIL et al. (2011) de $32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ao recuperar as fibras de carbono a partir da reciclagem de um compósito de resina polibenzoxazina.

Para a FCP_T3 o valor determinado foi de $15,88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, este valor se aproxima daqueles determinados por SILVA et al. (1997) de $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, para obter óxido de nióbio suportado em alumina.

O recobrimento com aspersão de óxido de nióbio agrega partículas micrométricas. Quanto aos diâmetros médios verifica-se que as amostras encontram diâmetro entre 20 e 25 Å, ou seja, entre 2 e 2,5 nm colocando-os na classificação de mesoporos, baseado na condensação capilar como proposto

pelo clássico método BJH, as imagens FEG-MEV que auxiliam nas análises de morfologia superficial (ACEVEDO et al., 2021; BRESCIA et al., 2022).

Tabela 5.2: Área de superfície BET e diâmetro médio de poros das amostras de FCP e FCP-T3.

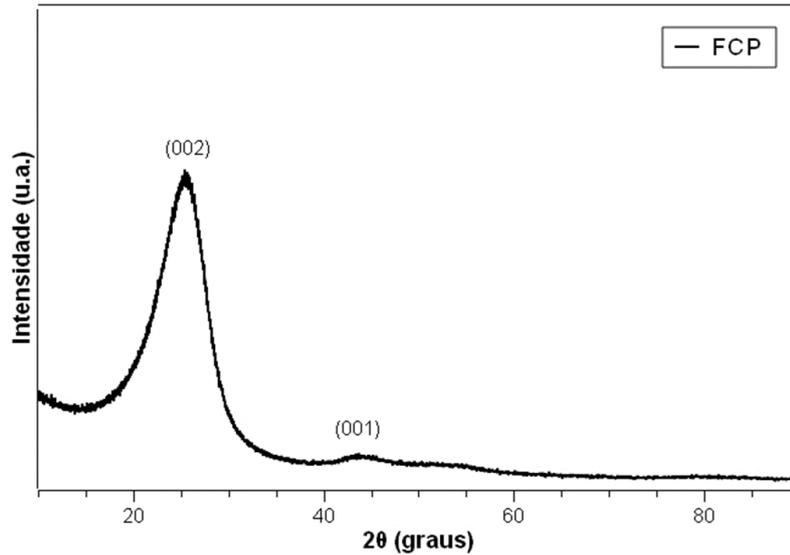
	Área de superfície BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (Å)
FCP	20,20	20,00
FCP_T3	15,88	25,00

Fonte: Produção do autor.

A presença de mesoporos nos eletrodos pode influenciar significativamente a resposta eletroquímica do sistema, especialmente em sistemas que envolvem a difusão de espécies químicas dos eletrólitos. Mesoporos de tamanhos característicos podem restringir o acesso das espécies químicas aos sítios ativos dos eletrodos, dificultando a adsorção e dessorção eficientes. Isso pode resultar em uma resistência aumentada na adsorção e dessorção durante os ciclos de voltametria cíclica. A presença de mesoporos mal conectados ou mesoporos de tamanho inadequado pode criar barreiras físicas que impedem ou retardam o transporte de espécies químicas para os sítios ativos dos eletrodos, aumentando assim a resistência na adsorção e dessorção (IDREES et al., 2016).

Os espectros de difração de raio-X para a FCP apresentado na Figura 5.4, o modelo difratograma da amostra exibe 2 reflexões amplas distintas nos ângulos θ localizados aproximadamente em 25 e 44°, estas reflexões estão associadas às linhas de difração (002) e (001), respectivamente, já o alargamento dos picos é indicativo de um aspecto estrutural amorfo (MATSUSHIMA; BALDAN et al., 2017). Além de terem padrões de difratograma corroborados com CIF 31829 para o carbono (LINPSON et al., 1942).

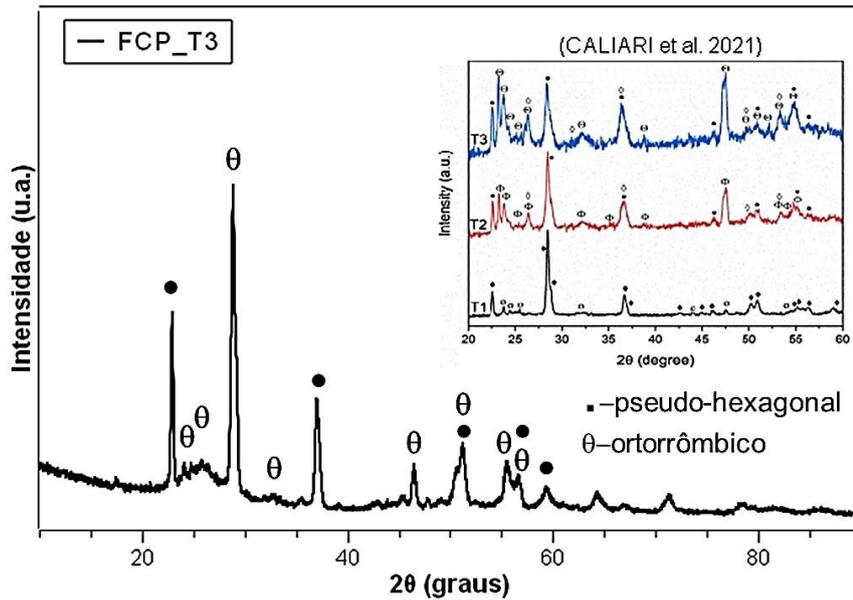
Figura 5.4: Espectros de difração de raio-X para a FCP.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.5 ilustra o difratograma do recobrimento T3 sobre a FC, na qual pode ser observado os picos de difração correspondentes as fases pseudo-hexagonal $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ e ortorrômbica $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, presentes na estrutura do filme T3. Como mostrado nos difratograma registrados para os três filmes de NbO_x e inseridos na Figura 5.5, os picos de difração do recobrimento T3 sobre FCP apresentam a mesma posição 2θ ao comparar com o filme T3. No difratograma do recobrimento de T3, Caliarì et al. (2021) afirma que a fase correspondente a pseudo-hexagonal $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ é a fase predominante, mas outras fases minoritárias estão presentes, tais como a fase ortorrômbica $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ como também a fase tetragonal NbO_2 . Segundo Caliarì et al. (2021), a formação das fases pseudo-hexagonal $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ e ortorrômbica $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ é resultado direto do aumento da entalpia do plasma Ar/H_2 .

Figura 5.5: Espectros de difração de raio-X para a FCP_T3.



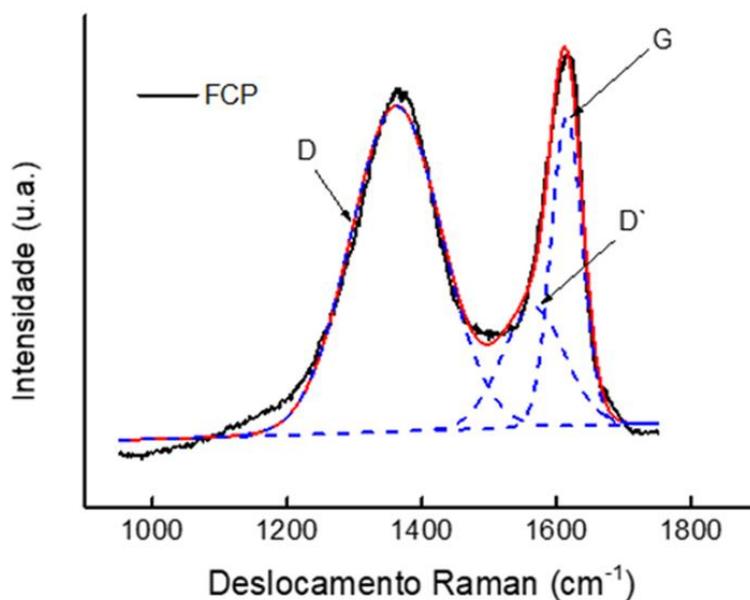
Fonte: Produção do autor.

A fase pseudo-hexagonal TT-Nb₂O₅ é muito semelhante à fase ortorrômbica T-Nb₂O₅. Entretanto, a principal diferença entre elas é o alargamento dos picos de difração de raios X entre 20 e 30° da fase TT-Nb₂O₅, devido à localização dos átomos de Nb (KO; WEISSMAN,1990). Este alargamento também pode ser observado por Caliori et al. (2021) e quando comparados os difratogramas, estes picos aparecem evidenciando as fases ortorrômbica e TT-Nb₂O₅. Os picos de difração foram avaliados em comparação com o padrão CIF 1840 (KATO; TAMURA, 1975), de forma a caracterizar as fases presentes na amostra.

A Figura 5.6 mostra o espectro Raman obtido para FCP. O espectro foi deconvoluído por funções gaussianas para a separação de efeitos Raman devido a sobreposição das bandas características de materiais carbonosos. Três bandas denominadas como D, D' e G foram definidas com a análise gráfica. As duas bandas de maior intensidade (D e G) definem o grau de organização estrutural de materiais carbonosos. A banda D centrada em 1330-1350 cm⁻¹ é atribuída ao defeito e a desorganização estrutural de material carbonoso e a banda G localizada em 1580-1600 cm⁻¹ está relacionada a estrutura ordenada gráfica, de acordo com (DRESSELHAUS et al., 2005; PIMENTA et al., 2007).

Além disso, um ombro que se define na faixa do espectro em 1500-1550 cm^{-1} (banda D') está associado com as formas amorfas ou defeitos intersticiais, assim afirma (SADEZKY et al., 2005; JAWHARI et al., 1995).

Figura 5.6: Espectros Raman da amostra FCP.



Fonte: Produção do autor.

Os valores da área das bandas D, D' e G extraídos a partir da deconvolução dos espectros Raman e da razão da intensidade de pico das bandas D e G (I_D/I_G) e das bandas D' e G ($I_{D'}/I_G$) apresentados na Tabela 5.3, são indicadores que permitem obter maiores informações a respeito do grau de organização estrutural da FCP.

Tabela 5.3: Valores da área das bandas D, D' e G extraídas a partir da deconvolução dos espectros Raman e da razão das intensidades de pico das bandas D e G (I_D/I_G) e das bandas D' e G ($I_{D'}/I_G$).

	Área			I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$
	D	D'	G		
FCP	63.20	16.20	20.70	1.05	0.38

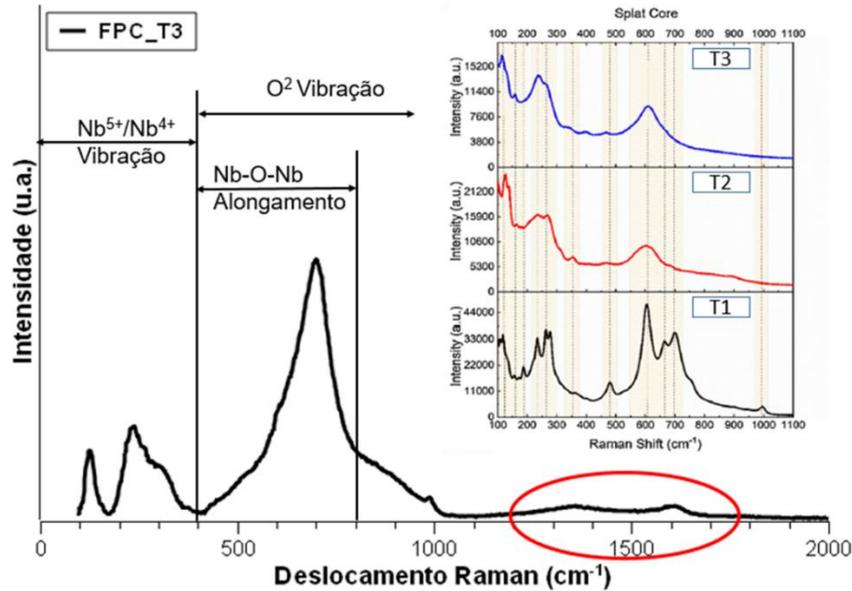
Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.7 é mostrado o espectro Raman para FCP_T3 no qual assim como nos óxidos produzidos por Caliari et al. (2021) os espectros Raman registrados para os três filmes foram inseridos na Figura 5.7 para facilitar a comparação, pode se observar bandas de deslocamento Raman correspondentes às vibrações de cátions ocupando centros de octaedros que são encontradas na faixa de $100-400\text{ cm}^{-1}$. Bandas das vibrações da estrutura de oxigênio são encontradas na faixa de $500-1100\text{ cm}^{-1}$. Dentro dessa faixa, as bandas na região de $400-800\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao modo de estiramento da ligação Nb-O-Nb, enquanto a banda Raman entre $200-360\text{ cm}^{-1}$ representa o modo de flexão de Nb-O-Nb conforme apresentado por Caliari et al. (2021) podendo ser observado também neste trabalho.

Bandas Raman na faixa de $240-265\text{ cm}^{-1}$ e perto de $600-660\text{ cm}^{-1}$ nas amostras T1, T2 e T3 estão relacionadas às fases pseudo-hexagonal TT-Nb₂O₅ ou ortorrômbica T-Nb₂O₅, os picos identificados na amostra T3 próximos a 170, 265 e 736 cm^{-1} podem ser relacionados as fases não-estequiométricas do filme, sendo objeto de interesse devido as vacâncias de oxigênio que podem ser geradas na estrutura do material, proporcionando uma maior interação com o eletrólito dissociado, promovendo com isso uma melhora na resposta capacitiva do material.

Os picos têm uma intensidade elevada em relação aos picos característicos da fibra recuperada, entretanto mesmo com menor intensidade os picos de espalhamento Raman correspondentes as bandas D e G aparecem com menor intensidade em relação aos picos relacionadas as estruturas do filme de óxido de nióbio e estão circuladas na Figura 5.7 nas regiões esperadas entre 1200 e 1700 cm^{-1} , que foi detalhada anteriormente para FCP.

Figura 5.7: Espectros Raman da amostra FCP_T3.



Fonte: Produção do autor.

Para uma melhor apresentação dos resultados eletroquímicos cabe ressaltar que as análises eletroquímicas do FCP_T3 foram baseadas nos estudos eletroquímicos previamente apresentadas.

A Figura 5.8 traz os voltamogramas cíclicos obtidos para FCP e FCP_T3 e registrados em solução aquosa 2,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de 2 mV.s⁻¹. Para estudar o comportamento do FCP e FCP_T3 visando aplicação como material de eletrodo de supercapacitor estabeleceu-se uma janela de potencial de -0,1V a 1,0 V sem que houvesse a ocorrência da reação de decomposição da água. Como pode ser observado na Figura 5.8, a reação de redução da água dá seu início a partir -0,1 V verificado com o abrupto aumento da corrente catódica. É necessário ressaltar a importância em estabelecer essa janela de potencial, já que, os supra potenciais além desta janela representam a decomposição da água e, desta forma, leva a uma diminuição da eficiência do dispositivo.

Ao comparar os voltamogramas cíclicos ilustrados na Figura 5.8, verifica-se um perfil voltamétrico semelhante entre a FCP e FCP_T3. Para um processo capacitivo de dupla camada elétrica ideal, esperava-se que o perfil voltamétrico

apresentasse um formato retangular simétrico de corrente na faixa de potencial estabelecido na análise (LUKATSKAYA et al., 2016). No entanto, os perfis voltamétricos observados para o FCP e FCP_T3 tende a perder essa simetria retangular, visto que os processos de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica não acontece com a mesma taxa, demonstrando que esses processos são influenciados por fatores associadas as características morfológicas, estruturais e elétricas dos materiais, atreladas as diferenças quanto a porosidade e a resistividade elétrica.

Considerando-se a influência da morfologia e da porosidade do material, tem-se que a relação entre mesoporos e aumento da resistência na difusão de espécies químicas dos eletrólitos durante a voltametria cíclica pode ser complexa e depende de vários fatores, incluindo a distribuição, tamanho e conectividade dos mesoporos, bem como as características específicas do eletrólito e do material do eletrodo. Mesoporos com tamanhos específicos podem restringir o movimento iônico, criando uma barreira para um processo difusivo eficiente. Mesoporos muito pequenos podem limitar o acesso das espécies químicas aos sítios ativos dos eletrodos, aumentando assim a resistência na difusão.

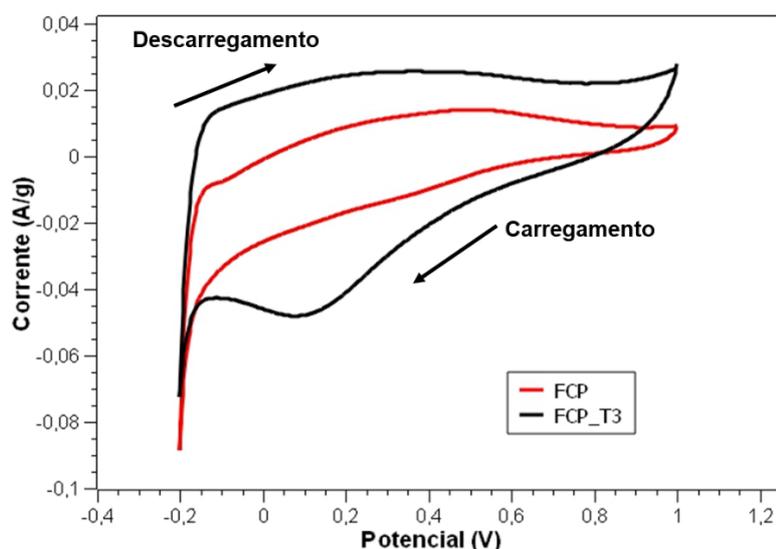
Quanto a corrente resultante dos processos de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica, verifica-se um maior envolvimento para FCP_T3 comparada a FCP. Esse aumento de corrente envolvida é o que confirma o ganho em termos de capacitância de dupla camada elétrica do recobrimento de T3 sobre a FCP. Isso se deve a uma melhoria das características capacitivas já evidenciadas nos estudos eletroquímicos realizados previamente.

Um ponto importante a se ressaltar é com relação ao comportamento eletroquímico do recobrimento T3 sobre a FCP quando comparado ao T3 produzido por Caliaro et al. (2021). Ao comparar os perfis voltamétricos apresentados na Figura 5.2 e Figura 5.8, verifica-se que os processos de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica estabelecido na FCP_T3 ocorreram com uma contribuição mínima de queda ôhmica durante a varredura de potencial aplicada.

Além dessa característica adquirida, ao comparar o comportamento eletroquímico da FCP e FCP_T3, verifica-se que a corrente que foi medida para FCP_T3, além daquela resultante dos processos de carregamento e descarregamento da dupla camada, também se verificou corrente faradáica que foi medida e atribuída a processos pseudocapacitivos devido a reação redox rápida do par $\text{Nb}^{+5}/\text{Nb}^{+4}$, conforme representada a seguir: $\text{Nb}_2\text{O}_5 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{H}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (KIM et al., 2012).

A ocorrência de processo redox pode ser evidenciada pelo ombro de corrente formada durante a varredura negativa de potencial entre 0,4 V e -0,2 V, porém, ao inverter o sentido da varredura de potencial, não ocorreu o processo de oxidação $\text{Nb}^{+4}/\text{Nb}^{+5}$ com envolvimento de corrente anódica que resultasse na mesma corrente catódica medida devido à redução de $\text{Nb}^{+4}/\text{Nb}^{+5}$. Essa irreversibilidade de processo redox sobre o recobrimento T3, pode ser explicado pela facilidade de difusão dos íons e incorporação e reação desses íons em todo o volume de poros durante a varredura negativa de potencial, mas que, ao inverter o sentido, provavelmente houve uma alteração de composição da dupla camada elétrica que dificultasse a medida de corrente faradáica, podendo ser observado na Figura 5.8.

Figura 5.8: Voltamogramas cíclicos da FCP e FCP_T3 em $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 2 mVs^{-1} .

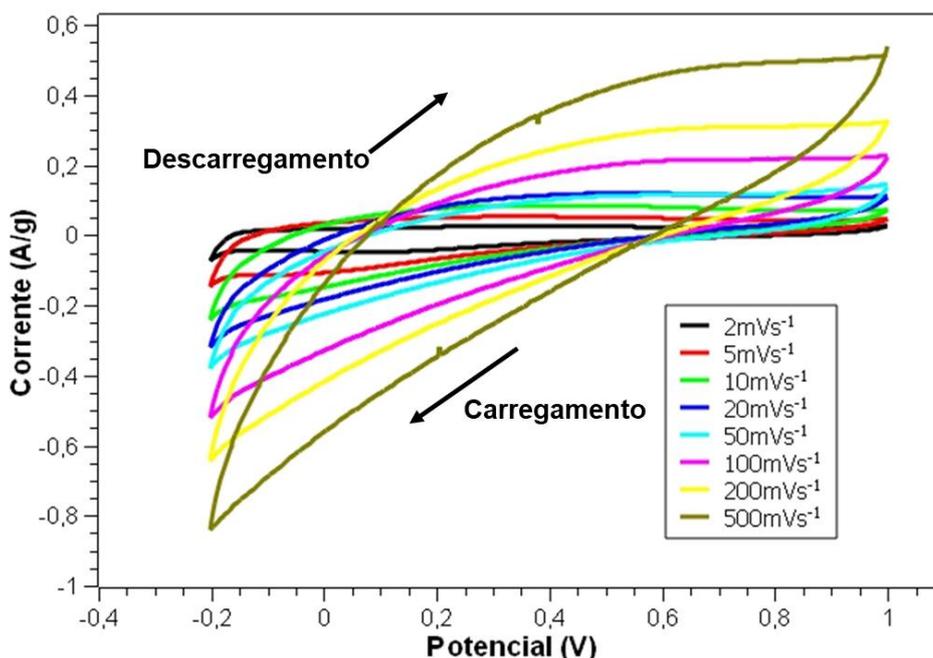


Fonte: Produção do autor.

O processo de carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica pode ser mais bem avaliado por meio de uma análise considerando a influência da velocidade de varredura.

A Figura 5.9 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para FCP_T3 em uma solução aquosa $2,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em diferentes velocidades de varredura. Como pode ser visualizado nesses voltamogramas, verifica-se que a medida que se aumenta a velocidade de varredura, a contribuição da queda ôhmica vai se tornando mais acentuada, uma vez que tempo de incidência em cada potencial durante varredura diminui e, desta forma, dificultando estabelecer íons em toda a área superficial devido a característica porosa e irregular dos poros que requer mais tempo para ocorrer o processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Portanto, a capacidade de armazenamento de energia do recobrimento T3 depende da velocidade de varredura e do tempo de carregamento/descarregamento para uma melhor eficiência de processo.

Figura 5.9: Voltamogramas cíclicos obtidos para a FCP_T3 em solução aquosa contendo $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em diferentes velocidades de varredura.

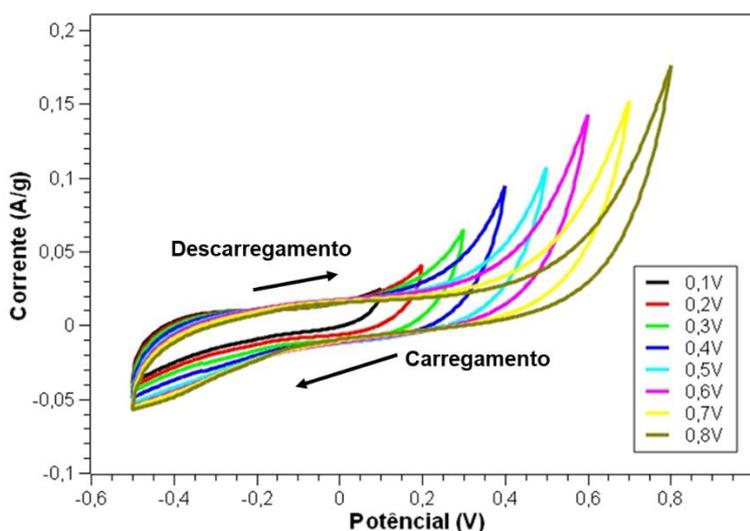


Fonte: Produção do autor.

Como já enfatizado anteriormente, a eficiência quanto a capacidade de armazenamento de energia depende de vários fatores e, um deles, é o meio eletrolítico, tanto em função da condutividade iônica, quanto da composição. Como já foi mostrado nos estudos eletroquímicos realizados para três filmes de Nb₂O_x em diferentes eletrólitos, verificou-se que eletrólitos neutros não foram efetivos para melhorar o comportamento eletroquímicos desses filmes. Portanto, a análise do recobrimento T3 sobre FCP foi realizada somente em solução aquosa ácida em meio de H₂SO₄ e alcalina em meio de KOH.

Foi realizado o levantamento do perfil voltamétrico em eletrólito alcalino, KOH na concentração de 2 M, de forma que, pode-se verificar na Figura 5.10, que a região do potencial, está deslocada em relação as curvas realizadas em meio ácido. Variando-se o potencial até que ocorresse a degradação do eletrólito, o potencial positivo variou de 0,1 V até 0,8 V, na faixa de potencial entre 0,5 V e 0,8 V a uma abrupta inclinação no perfil voltamétrico indicando que não há mais contribuições faradáicas no processo, além disso a região na qual se concentra uma maior janela e patamares de corrente estão entre -0,5 V e 0 V, de forma que este se torna intervalo de potencial a ser estudado.

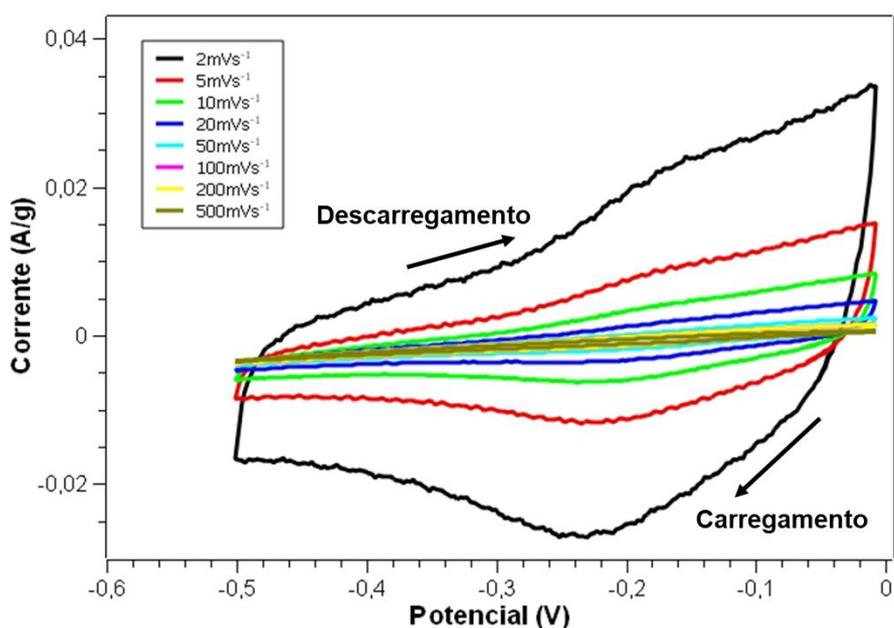
Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos FCP_T3 em 2,0 mol L⁻¹ KOH variando o potencial final.



Fonte: Produção do autor.

Após a definição da faixa de potencial para o eletrólito KOH, pode-se variar as velocidades de varredura, afim de verificar a influência do eletrólito nas interações de adsorção e dessorção dos íons, com o carregamento da dupla camada, a Figura 5.11 apresenta as diferentes velocidades de varredura (GUOSONG et al., 2020), de modo que em baixas velocidades, ocorre o favorecimento dos processos redox de pseudo-capacitância, para este tipo de configuração, eletrólito/eletrodo.

Figura 5.11: Voltamogramas cíclicos FCP_T3 em 2,0 mol L⁻¹ KOH em 2-5-10-20-50-100-200 e 500 mV s⁻¹.



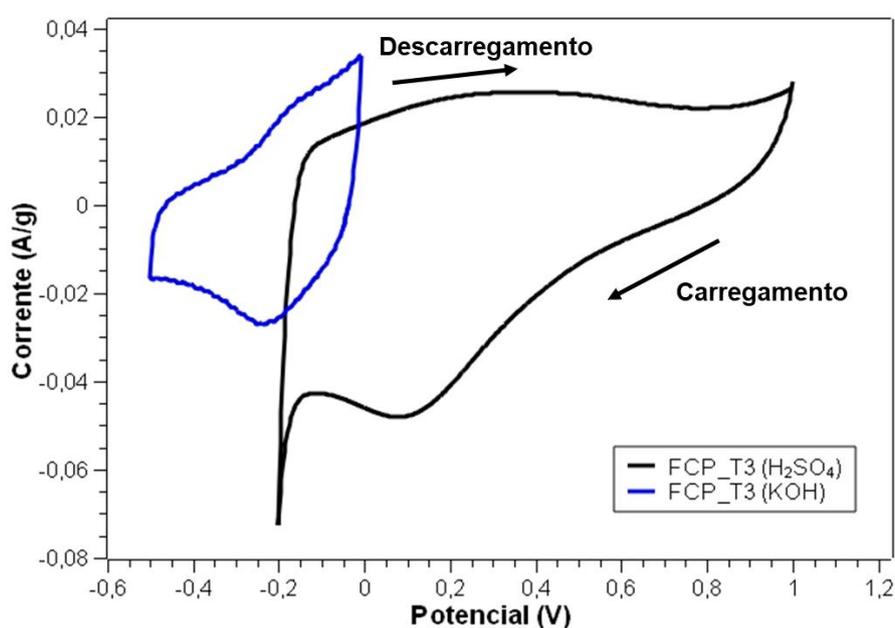
Fonte: Produção do autor.

O deslocamento da faixa de potencial fica bem evidenciado quando comparados os perfis voltamétricos dos dois eletrólitos para FCP e FCP_T3, conforme mostra a Figura 5.12.

A faixa de potencial para KOH é menor que para H₂SO₄ na mesma concentração. É possível verificar também, que, para o processo de carregamento onde o eletrólito está ficando inundado com íons negativos, a uma resistência atrelada neste processo, pois tem-se uma inclinação acentuada no perfil do voltamograma de FCP_T3, isto em KOH, no sentido inverso de carregamento, essa resistência aparece no eletrólito H₂SO₄.

O eletrólito em meio ácido apresentou uma janela de corrente maior em relação ao meio alcalino, evidenciando ser o meio com o qual favoreceu-se as interações das espécies dissociadas do eletrólito com a superfície do eletrodo revestido com óxido de nióbio, ou seja, na interface eletrólito/eletrodo de forma que a formação da dupla camada e os processos rápidos redox ocorressem em uma faixa de potencial maior, com isso tem-se ganhos de corrente e de potencial para o eletrólito H_2SO_4 , de acordo com a Figura 5.12.

Figura 5.12: Comparação entre FCP e FCP_T3 nos eletrólitos H_2SO_4 e KOH $2,0\ mol\ L^{-1}$.



Fonte: Produção do autor.

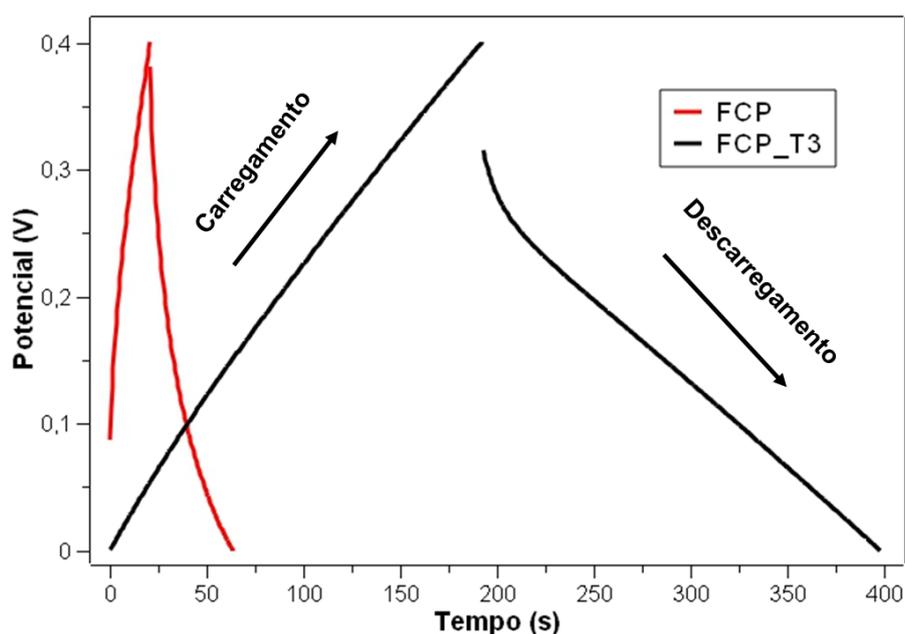
Analisando-se as curvas galvanostáticas apresentada na Figura 5.13, registradas para o 3º ciclo, as curvas de carga e descarga para as amostras FCP e FCP_T3, no qual foram obtidas no potencial variando de 0 – 0,4V e uma corrente de 1mA, com o tempo total de 64 segundos para FCP, para esta amostra o gap de energia entre a etapa de carregamento e descarregamento é menor em relação a fibra recoberta com óxido de nióbio.

A curva de carga e descarga para FCP_T3, verifica-se que o processo de carregamento e descarregamento ocorre de forma quase linear, com o tempo total do processo de 398 segundos. A linearidade da curva de carga/descarga é

resultado de processos que ocorre na interface eletrodo/eletrólito puramente capacitivos.

Outra verificação é o tempo total em que ocorre o processo, tempos maiores para uma determinada corrente envolvida significa maior capacidade de armazenamento e entrega de energia em uma determinada faixa de potencial, onde é possível verificar um aumento significativo no tempo total do processo, em relação a fibra sem o revestimento cerâmico.

Figura 5.13: Curvas de carga e descarga de FCP_T3 obtidas em solução 2,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ estabelecidas em uma corrente de 1mA.



Fonte: Produção do autor.

A Tabela 5.4 traz os valores de capacidade específica (Cesp), densidade de potência (P) e de energia (W) para as FCP e FCP-T3. Com base nos valores de Cesp e densidade de energia (W). Esta última verifica-se incrementos significativos para FCP-T3 já discutida a partir da análise morfológica, voltametria cíclica e curva carga/descarga.

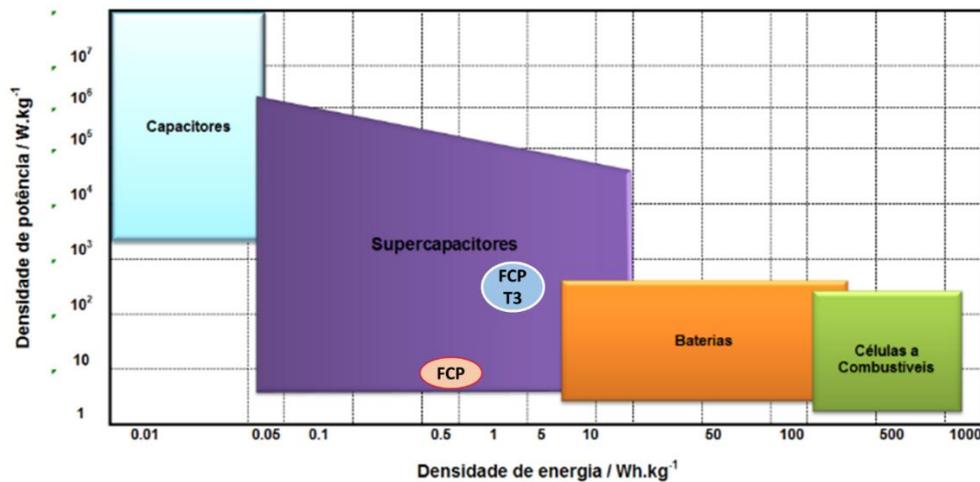
Tabela 5.4: Valores de Cesp, P e W.

	$C_{esp.} / F g^{-1}$	$P / W kg^{-1}$	$W / W h kg^{-1}$
FCP	4,30	48,20	0,59
FCP_T3	113,60	565,30	2,84
Supercapacitores convencionais	-	$\sim 10,00$ a 10^5	$\sim 0,06$ a 10^1

Fonte: Produção do autor.

Os resultados obtidos para as FCP e FCP_T3 quando confrontados com o diagrama de Ragone, permite um posicionamento claro do potencial de cada tipo de tratamento realizado. Com isso é possível verificar, de acordo com a Figura 5.14, que as fibras de carbono recicladas oriundas de compósitos estruturais juntamente com as fibras com filme de óxido de nióbio, apresentam características satisfatórias para a aplicação em supercapacitores, no seu desempenho quanto ao armazenamento de energia. Isso possibilita o direcionamento dos estudos para o quanto é possível melhorar as propriedades capacitivas do material de forma a buscar o estado da arte.

Figura 5.14: Posicionamento das amostras dentro do diagrama de Ragone.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2024).

5.3 Discussão da caracterização física, morfológica e eletroquímica de FCP e FCP_T3

Mesmo adotando-se condições de pirólise bem estabelecidas na literatura (MEYER et al., 2009; OLIVEUX et al., 2015; FERNANDEZ et al., 2020), observou-se a permanência de uma quantidade mínima de resina epóxi sobre a superfície dos filamentos das fibras de carbono na imagem FEG-MEV mostrada na Figura 5.3(A). Segundo Fernandez et al. (2020), a remoção da resina epóxi em temperaturas abaixo de 400°C não é efetiva e temperaturas de pirólise acima de 550°C ocorre a degradação das fibras de carbono recuperadas.

Como pode ser observado, a degradação dos filamentos não foi verificada para a amostra FCP submetida as mesmas condições de pirólise realizada por Fernandez et al. (2020), porém a integridade estrutural dos filamentos foi preservada conforme a análise dos espectros Raman feita com a FCP onde as bandas D e G estão presentes, evidenciando a estrutura grafítica da FCP, como pode ser visualizada no espectro Raman apresentado na Figura 5.6, efeitos que corroboram para o resultado encontrado no espectros de difração para a FCP, confrontado com os padrões cristalográficos descritos na literatura, com picos bem característicos, ângulos θ localizados aproximadamente em 25 e 44° exibe 2 reflexões amplas, pode-se assegurar a estrutura grafítica para a fibra recuperada por pirólise.

Em contrapartida, a deposição de óxido de nióbio na fibra recuperada, agregou características desejadas de metais de transição devido as suas fases cristalográficas apresentarem diversas geometrias espaciais, as quais conseguem expor diferentes sítios energéticos devido as disposições espaciais dos átomos de nióbio e oxigênio. A transição entre as fases ortorrômbica (T-Nb₂O₅) e pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅) a principal diferença entre as duas fases é o alargamento característico do pico de difração de raios X da fase TT devido à localização dos átomos de Nb, além de uma concentração aumentada de lacunas de oxigênio (KO; WEISSMAN,1990; CALIARI et al., 2021). A influência na linearidade da curva de carga/descarga é resultado de processos que ocorre

na interface eletrodo/eletrólito puramente capacitivos, que interagem de forma eficiente com a disposição espacial dos átomos na superfície.

A área superficial específica apresentada na Tabela 5.2 foi determinada por medidas BET em atmosfera de N₂ a 77K. FCP e FCP-T3 apresentaram área de superfície BET de 20,00 m²g⁻¹ e 15,88 m²g⁻¹. Os valores são próximos e confirma uma influência pouco significativa e confirmando o efeito negativo da limpeza química com HNO₃, na finalidade de melhorar a superfície da fibra que ainda encontra resquícios de ensimagem resultante do processo de fabricação da fibra de carbono, com uma provável dissolução química dos poros e, conseqüentemente, a diminuição da área de superfície específica da FCP quando comparada com a literatura (NAILL et al., 2011) já o recobrimento apresenta mesoporos que resultam em valores menores para a área superficial, com isso os valores moires de corrente encontrados no voltamograma esta atribuída as propriedades elétricas dos metais de transição.

Para a FCP_T3 o valor determinado foi de 15,88 m²g⁻¹ pois o recobrimento com aspersão de óxido de nióbio agrega partículas micrométricas, as quais se contrapõem aos poros nanométricos pretendidos com tratamentos superficiais empregados as fibras recuperadas (RODRIGUES; MATSUSHIMA et al., 2021). Esta área BET de FCP-T3 é um valor próximo quando comparada com FCP, isso mostra que o revestimento realizado diminuiu o resultado total da área determinada, e pouco contribuiu para o aumento da área de superfície, o que evidencia uma melhoria nas propriedades capacitivas da FCP_T3 advém das propriedades elétricas desejadas dos metais de transição. Isso também pode ser conferido a partir das imagens FEG-MEV, Figura 5.3(B).

O grau de degradação da amostra FCP pode ser verificado na formação de pequenos sulcos superficiais no sentido longitudinal dos filamentos, conforme ilustra a Figura 5.3(A). A formação destes sulcos superficiais favoreceu o aumento da rugosidade superficial. (TIWARIA, 2014) destaca a influência dos tratamentos de superfície em fibras de carbono sobre a rugosidade e, como consequência, o aumento da área de superfície facilitando a adesão da camada de recobrimento óxido de nióbio. Para material de eletrodo, o aumento da área

superficial é crucial para o aumento da capacitância específica seja por carregamento da dupla camada elétrica ou por processos redox superficiais rápidos evidenciados por (JAVAID, 2017; PANDOLFO et al., 2006; MILLER, 2008).

O aumento da capacitância pode ser verificado pelos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 5.8, porém, o desvio da forma retangular do voltamograma evidencia a influência do tratamento superficial através do recobrimento cerâmico no processo de descarregamento da dupla camada elétrica devido à resistividade elétrica, independente da amostra analisada. O comportamento voltamétrico visto na Figura 5.8 confirma que a resistividade elétrica é uma característica intrínseca das fibras de carbono recuperadas e determinada pela sua estrutura condutora e porosa atrelada.

As análises para o eletrólito de KOH, revelam nas Figuras 5.10 e 5.10 uma faixa de potencial estreita, para que não ocorra a degradação do próprio eletrólito, com isso, o efeito desejado do óxido de nióbio não pode ocorrer em altas velocidades de varredura, e atrelada, também pode-se verificar uma resistência no carregamento, no sentido positivo da varredura (GUOSONG et al., 2020).

O voltamograma apresentado na Figura 5.8 evidencia um aumento relevante na janela de capacitância de FCP_T3 quando comparada a FCP, demonstrando que as propriedades desejadas de pseudo-capacitância do óxido de nióbio, ou seja, óxido de metais de transição, somaram-se as propriedades de carregamento da dupla camada, intrínseca dos materiais carbonosos como a FC, entretanto estas propriedades, para que possam ocorrer, precisa de baixas velocidades de varredura, para que o efeito sinérgico dos diferentes materiais que compõe FCP_T3 possam se somar (SULTAN et al., 2018; JIANHUA et al., 2016; CHENG et al., 2016; CALIARI et al., 2021; RODRIGUES; MATSUSHIMA et al., 2021).

6 CONCLUSÃO

Os estudos eletroquímicos preliminares realizados nos filmes T1, T2 e T3 de óxido de nióbio foram determinantes para a escolha de T3 como o que apresentou as melhores características para efetuar o recobrimento, pois este filme contém as fases predominantes do sistema cristalino, pseudo-hexagonal e ortorrômbico, conferindo a melhor janela de corrente para a mesma faixa de potencial, em relação aos demais filmes.

Além disso pode-se definir o eletrólito aquoso de H_2SO_4 com as melhores respostas para a interação dos íons na interface eletrodo/eletrólito para a formação da dupla camada e processos redox.

Em relação as fibras recuperadas por pirólise estas mantiveram-se dentro das características eletroquímicas que as validam como materiais apropriados para aplicação em eletrodos de supercapacitores, entretanto, com o recobrimento do filme T3, ocorreu um efeito sinérgico dos materiais envolvidos de forma que houve um incremento significativo de 26,42 vezes na capacitância específica do material, indo de $4,30 \text{ F.g}^{-1}$ em FCP, para $113,60 \text{ F.g}^{-1}$, além da melhora expressiva das densidades de potência e de energia, resultado direto da presença do óxido de nióbio com suas vacâncias de oxigênio, promovidas pelo processo de recobrimento adotado, nas fibras de carbono recicladas.

Espera-se através deste trabalho contribuir com a pesquisa tanto na área ambiental como na área de desenvolvimento de materiais. Para isso, é esperado que os materiais desenvolvidos e estudados sejam viáveis como eletrodos de supercapacitor e que tenham uma boa eficiência energética, ou seja, que para serem utilizados para essa finalidade tenham densidade de potência e energia apropriadas, portanto os resultados obtidos com o estudo deste material apontam para a viabilidade da utilização como eletrodo de supercapacitor do ponto de vista das propriedades eletroquímicas.

6.1 Estudos futuros

Para estudos futuros pode-se buscar melhorias superficiais para o recobrimento ou em relação ao eletrólito pode-se buscar intercalações de lítio com eletrólitos

sólidos. Contudo para fases de prototipagens de dispositivos armazenamento de energia que é uma etapa posterior a verificação da viabilidade energética, proposto por este trabalho, vários estudos serão demandados, sempre com foco no custo efetivo de produção para ser um produto final com valores monetários atrativos ao mercado consumidor que cada vez mais demanda de tais dispositivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO G. A. **Análise das propriedades mecânicas e elétricas de compósitos reforçados por fibras naturais dopados com nanotubos de carbono**. 2022. 83f. Projeto (Graduação) - Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: <https://www.cefet-rj.br/attachments/article/2943/An%C3%A1lise%20das%20Propriedades%20Mec%C3%A2nicas%20e%20El%C3%A9tricas%20de%20Comp%C3%B3sitos%20Refor%C3%A7ados%20por%20Fibras%20Naturais%20Dopados%20com%20Nanotubos%20Carbono.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2024.

AEROIN. **Com mais de 134 mil voos comerciais em um dia, FlightRadar24 registra novo recorde da plataforma**. Disponível em: <https://aeroin.net/com-mais-de-134-mil-voos-comerciais-em-um-dia-flightradar24-registra-novo-recorde-da-plataforma/#:~:text=Ap%C3%B3s%20longos%20anos%20de%20pandemia,de%202019%2C%20antes%20da%20Covid>. Acesso em: 22 maio 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Informe mineral - 2019 2º semestre**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/informes/informe-mineral-2019-2o-semester/view>. Acesso em: 20 maio 2024.

AKESSON, D.; FOLTYNOWICZ, Z.; CHRISTEEN J. Microwave pyrolysis as a method of recycling glass fiber from used blades of wind turbines. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, p. 1136-1142, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/240162064_Microwave_pyrolysis_as_a_method_of_recycling_glass_fibre_from_used_blades_of_wind_turbines#:~:text=The%20possibility%20of%20recycling%20glass,of%20glass%20fibre%2Dreinforced%20composites. Acesso em: 10 maio 2024.

ALVES, A. P. P. et al. One-step electrodeposited 3D-ternary composite of zirconia nanoparticles, rGO and PolyPyrrole with enhanced supercapacitor performance. **Nanoenergia**, v. 31, p. 225-232, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221128551630502X>. Acesso em: 8 jun. 2024.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering materials 1: an introduction to properties, applications, and design**. 4.ed. Oxford: Elsevier, 2012.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering materials 2: an introduction to microstructures and processing**. 4.ed. Oxford: Elsevier, 2013.

AZO CLEANTECH. **Recycled carbon fiber-reinforced plastics could be used for producing bipolar plates for fuel cells & batteries.** Disponível em: <https://www.azocleantech.com/news.aspx?newsID=25533>. Acesso em: 20 mar. 2021.

BATISTA, L. A. P. S. **Reciclagem de compósitos estruturais de resina epóxi e fibra de carbono visando aplicações no setor automotivo.** 2023. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de São Paulo, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unifesp.br/items/61aabc53-098e-4d82-96b9-d7015f297145>. Acesso em: 15 jun. 2024.

BEBER, A. J. **Comportamento estrutural de vigas de concreto armado reforçadas com compósitos de fibras de carbono.** 2003. Dissertação (Doutorado em Engenharia) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/2974>. Acesso em: 18 fev. 2024.

BRASILMININGSITE. **Produção recorde de nióbio em 2019 posiciona o Brasil como líder mundial neste tipo de exploração.** Disponível em: <https://brasilminingsite.com.br/producao-recorde-de-niobio-em-2019-posiciona-o-brasil-como-lider-mundial-neste-tipo-de-exploracao/>. Acesso em: 20 nov. 2022.

BUERGLER, B. et al. Towards supercapacitors in space applications. **E3S Web of Conferences**, v. 16, p. 17003-17011, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/317115036_Towards_Supercapacitors_in_Space_Applications. Acesso em: 20 jun. 2024.

CAETANO, G. M. D.; BALDAN, M. R.; MATSUSHIMA, J. T. **Preparação de compósitos baseados em fibra de carbono, polipirrol e óxido de grafeno para aplicações como dispositivos de armazenamento de energia.** São José dos Campos: INPE, 2015. Disponível em: <http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/08.03.19.24/doc/Gustavo%20Machado%20Caetano.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2023.

CALIARI, F. et al. Phase evolution in plasma sprayed Nb₂O₅ coatings, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 5248-5257, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221921002752>. Acesso em: 1 set. 2021.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada.** 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2.ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CANTANE, D. A. et al. **Tecnologias de armazenamento de energia aplicadas ao setor elétrico brasileiro**. São Carlos: Scienza, 2020.

CHIN, K. B. et al. Flight demonstration of a hybrid battery/supercapacitor energy storage system in an Earth Orbiting CubeSat. **IEEE A&E Systems Magazine**, v. 36, n. 5, p. 24-36, 2021. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9426385>. Acesso em: 1 jul. 2024.

COCA, S. M.; MILLÁN, E. R.; PINDADO, S. Flight demonstration of a hybrid battery/supercapacitor energy storage system in an Earth Orbiting CubeSat. **IEEE A&E Systems Magazine**, v. 36, n. 5, p. 24-36, 2021. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9426385>. Acesso em: 1 jul. 2024.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM). **CBMM e Echion anunciam parceria para construção de nova planta de óxidos de Nióbio para baterias em Araxá-MG**. Disponível em: <https://cbmm.com/pt/Media-Center/Noticias/Noticias-Internas/CBMM-e-Echion-anunciam-parceria-em-oxidos-de-Niobio-para-baterias>. Acesso em: 20 nov. 2022.

COMPOSITES WORLD. **Carbon fibers**. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/topics/carbon-fibers>. Acesso em: 26 mar. 2024.

DE LA FUENTE, S. et al. High performance of symmetrical supercapacitor based on multilayer films of graphene oxide/polypyrrole electrodes. **Applied Surface Science**, v. 296 p. 195-203, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433214001202>. Acesso em: 26 mar. 2024.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nano-tubes. **Physical Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0370157304004570>. Acesso em: 13 mar. 2024.

FAN, L. Z. et al. Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 105, n.30, p. 299-304, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001346861300844X>. Acesso em: 13 mar. 2024.

FERNANDEZ, A. et al. **Characterization of carbon fibers recovered by pyrolysis of cured prepregs and their reuse in new composites**. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/recent-developments-in-the-field-of-carbon-fibers/characterization-of-carbon-fibers-recovered-by-pyrolysis-of-cured-prepregs-and-their-reuse-in-new-co>. Acesso em: 20 mar. 2021.

FERREIRA, A. A.; POMILIO, J. A., Estado da arte sobre aplicação de supercapacitores em eletrônica de potência. **Eletrônica de Potência**, v. 10 p. 25-32, 2005. Disponível em: <https://sobraep.org.br/site/uploads/2018/06/rvol10no2p4.pdf>. Acesso em: 1 set. 2021.

FITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibers. **Carbon**, v.24, n. 4, p.387-395, 1986. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008622386902575>. Acesso em: 1 set. 2021.

FROMMER LAWRENCE & HAUG. **Method for the preparation of porous, carbon-based material**. US 2007/0013094A1. 14 nov. 2005. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/89/dd/7d/bb04d38594680b/US20070013094A1.pdf>. Acesso em: 1 set. 2021.

GARNICA, D. J. F. **Síntese e caracterização de grafeno por CVD em filmes finos de Ni e Cu**. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-08012018-105347/publico/DeissyJohannaFeriaGarnicaCorr17.pdf>. Acesso em: 3 mar. 2024.

GORDONENGLAND. **Plasma spray process**. 2020. Disponível em: <https://www.gordonengland.co.uk/ps.htm>. Acesso em: 12 nov. 2023.

GUOSONG, N. et al. Nitrogen-doped asphaltene-based porous carbon fibers as supercapacitor electrode material with high specific capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 330, e135270, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468619321425>. Acesso em: 13 set. 2022.

HENRIQUES JUNIOR, M. F. et al. **Sistemas de armazenamento de energia: tecnologia, regulação e políticas públicas**. Rio de Janeiro: INT, 2017.

HUANG, B. X. et al. Characterization of oxides on niobium by Raman and infrared spectroscopy, **Electrochimica Acta**, v. 44, n.15, p. 2571–2577, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468698003855>. Acesso em: 20 mar. 2021.

IDREES, F. et al. Template-free synthesis of highly ordered 3D-hollow hierarchical Nb₂O₅ superstructures as an asymmetric supercapacitor by using inorganic electrolyte, **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 332–338, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468616319193?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2021.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, **Motores iônicos espaciais ficam 10 vezes mais potentes**. 2023. Disponível em: <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=motores-ionicos-espaciais-ficam-10-vezes-mais-potentes&id=010130230130>. Acesso em: 25 jul. 2024.

JACOB, A. Composites can be recycled. **Reinf Plast**, v. 55, p. 45-60, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0034361711700790>. Acesso em: 13 mar. 2024.

JAVOID, A. **Activated carbon fiber and textiles**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00011-0>. Acesso em: 20 mar. 2021.

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://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/000862239500117V>, Acesso em: 21 out. 2021.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, p.100–107, 1991. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm00013a025>, Acesso em: 12 nov. 2024.

KATO, V. K.; TAMURA, S. Die Kristallstruktur von T-Nb₂O₅. **Acta Crystallographica Section B**, v. 31, p.673–677, 1975. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?buy=yes&cnor=a11999&showscheme=yes&single=yes>. Acesso em: 17 mar. 2024.

KERSTING, D. F.; MARINICCI, G.; WEIBECK, H. Reciclagem de compósitos Carbono/Epóxi: uso da reciclagem química associada a outros métodos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 20, 2012. **Anais...** 2012. p. 11907-11914. Disponível em: <https://repositorio-api.ipen.br/server/api/core/bitstreams/18f649d4-7bc4-472e-8950-c4bd3d29cf9f/content>. Acesso em: 25 mar. 2023.

KIM, J. W.; AUGUSTYN, V.; DUNN, B. The effect of crystallinity on the rapid pseudocapacitive response of Nb₂O₅, **Advanced Energy Materials**, v. 2 p.141–148, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201100494>. Acesso em: 13 mar. 2024.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27–36, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092058619087005N>. Acesso em: 13 out. 2022.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LI, N. et al. One step functionalization of carbon fiber using in situ generated aromatic diazonium salts to enhance adhesion with PPBES resins. **RSC Advances**, v. 74, n. 6, p. 70704-70714, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra12717g>. Acesso em: 25 out. 2022.

LIPSON, H. S.; STOKES A. R. The structure of graphite. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 181, p. 101-105, 1942. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1942.0063>. Acesso em: 25 out. 2023.

LLORENTE, G. J. et al. In-orbit feasibility demonstration of supercapacitors for space applications. **Acta Astronautica**, v. 174, p. 294-305, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0094576520302903>. Acesso em: 11 nov. 2024.

LUKATSKAYA, M. R.; DUNN, B.; GOGOTSI, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. **Nature Communications**, v. 7, e12647, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms12647>. Acesso em: 6 jan. 2024.

MANUFATURADIGITAL. **Reciclagem de fibra de carbono**. 2022. Disponível em: <https://www.manufaturadigital.com/reciclagem-fibra-de-carbono/>. Acesso em: 25 jul. 2024.

MENG, J. et al., Identification of phase control of carbon-confined Nb₂O₅ nanoparticles toward high-performance lithium storage. **Advanced Energy Materials**, v.9, n.18, p. 1614-1625, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201802695>. Acesso em: 30 set. 2023.

MEYER, L. O.; SCHULTE, K.; NIELSEN, E.G. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials. **Journal of Composite Materials**, v. 43, p. 1121-1132, 2009. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998308097737>. Acesso em: 3 maio 2023.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Electrochemical capacitors for energy management. **Science**, v. 321, n. 5889, p. 651-652, 2008. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1158736>. Acesso em: 13 mar. 2022.

MORITA, K. et al. **On carbon**. Toyahashi: Carbon Society of Japan, 1982.

NAILL, M. A.; WILLIAMS, P.T. Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 67-75, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016523701100009X>. Acesso em: 17 out. 2023.

NASCIMENTO, M. C. **Estudos das variáveis de preparação de filmes MnO₂ aplicado a supercapacitores**. 2019. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/7683>. Acesso em: 6 nov. 2021.

NATIONAL AEROSPACE NTD BOARD OF AUSTRALIA. **Seminar 2017**. Disponível em: <https://www.ndtboard.com/wp-content/uploads/2019/10/B787-READINESS.pdf>. Acesso em: 6 nov. 2021.

OLIVEUX, G.; DANDY, L. O.; LEEKE, G. A. Current status recycling of fiber reinforced polymers: review of technologies, reuse and resulting properties, **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 61-99, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642515000316>. Acesso em: 6 nov. 2021.

PAL, B. et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 10, p. 3807–3835, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/na/c9na00374f>. Acesso em: 13 mar. 2021.

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://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775306003442>. Acesso em: 13 mar. 2021.

PATTARACHAI, S. et al. Solid-type supercapacitor of reduced graphene oxide-metal organic framework composite coated on carbon fiber paper. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 69-77, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468615001024>. Acesso em: 13 mar. 2021.

PARLAMENTO EUROPEU. **Política ambiental: princípios gerais e quadro de base**. 2024. Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/pt/sheet/71/politica-ambiental-principios-gerais-e-quadro-de-base#:~:text=Em%20fevereiro%20de%202024%2C%20o,atualmente%20a%20vota%C3%A7%C3%A3o%20no%20Conselho>. Acesso em: 19 jun. 2024.

PAULSEN, A. L. et al. Stoichiometry, vibrational modes, and structure of niobium(V) oxosulfato complexes in the molten Nb₂O₅-K₂S₂O₇-K₂SO₄ system studied by Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 28, p. 7485–7493, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp103667h>. Acesso em: 19 jun. 2024.

PICKERING, S. J. Recycling technologies for thermoset composites materials, current status. **Composites Part A**, v. 37, p. 1206-1215, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X05002101>. Acesso em: 19 jun. 2021.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 11, p. 1276-1290, 2007. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/cp/b613962k>. Acesso em: 19 jun. 2021.

POONAM, K. S. et al. Review of supercapacitors: materials and devices. **Journal of Energy Storage**, v. 21, p. 801-825, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X18306339>. Acesso em: 19 jun. 2024.

PW CONSULTING. **Análise de mercado de fibra de carbono de alto módulo**. 2024. Disponível em: <https://pmarketresearch.com/high-modulus-carbon-fiber-market-analysis/>, Acesso em: 19 jun. 2024.

REDES TELECOM E INSTALAÇÕES (RTI). **Compostos com fibra de carbono poderão ser reciclados**. 2023. Disponível em: <https://www.arandanet.com.br/revista/rti/noticia/5927-Compostos-com-fibra-de-carbono-poderao-ser-reciclados.html>, Acesso em: 27 jul. 2024.

RESEARCH AND MARKETS. **Oportunidades e estratégias do mercado global aeroespacial para 2033**. 2024. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/report/commercial-aerospace>. Acesso em: 19 jun. 2024.

REZENDE, I. H. W. S. et al. Supercapacitores: revisão. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, v. 15, e226111537069, 2022. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/download/37069/30943/408450>. Acesso em: 19 jun. 2023.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber, 2011.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 4-10, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/Sp5xW8K4WctGhyppz5Fhbmb/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 19 jun. 2023.

ROCHA, R. J. et al. Revestimentos de alta camada obtidos com a modificação de resinas epóxi novolaca pela reação com organo-siloxano e catálise ácida. **Nova Química**, v. 40, n. 2, p. 146-153, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/GxFD9488Qx8RNvhVP7JWGLS/?lang=pt>. Acesso em: 19 jul. 2022.

RODRIGUES, V. E. et al. Reciclagem de fibras de carbono oriundas de compósitos estruturais de matriz epóxi por processo térmico de pirólise e aplicação como materiais de eletrodo em supercapacitores. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/CdnNQckp7Mq6nCT5TMrCDVP/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 16 jun. 2021.

ROSA, A. M. A., **Modelagem e simulação da etapa de estabilização termo-oxidativa de fibras de poliácrolonitrila (PAN) precursoras na fabricação de fibras de carbono**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999. Disponível em: https://www.academia.edu/117036469/Modelagem_e_simula%C3%A7%C3%A3o_da_etapa_de_estabiliza%C3%A7%C3%A3o_termo_oxidativa_de_fibras_de_poliacrilonitrila_PAN_precursoras_na_fabrica%C3%A7%C3%A3o_de_fibras_de_carbono. Acesso em: 23 ago. 2022.

SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H., Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731-1742, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622305001247>. Acesso em: 23 ago. 2022.

SAMPE. **Carbon fiber** Disponível em: <https://www.sampe.org/carbon-fiber/>, Acesso em: 26 jun. 2024.

SHAN, Y. et al. Niobium pentoxide: a promising surface-enhanced Raman scattering active semiconductor substrate. **NPJ Computer of Materials**, v. 3, n. 11, 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41524-017-0008-0>. Acesso em: 26 jun. 2024.

SHIMIZU, T.; UNDERWOOD, C. Super-capacitor energy storage for micro-satellites: Feasibility and potential mission applications. **Acta Astronautica**, v. 85, p. 138-154, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0094576512004857>. Acesso em: 26 jun. 2024.

SICONG T. et al. Hydrophilic carbon fiber paper-based electrode coated with graphene for high performance supercapacitors. **Materials Letters**, v. 233, p. 278-281, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X18314125>.

Acesso em: 26 jun. 2024.

SULTAN, A. et al. High rate performance supercapacitor based on Nb₂O₅ nanoparticles, **AIP Conference Proceedings**, v.1953, p.30250-30255, 2018. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/1953/1/030250/797211/High-rate-performance-supercapacitor-based-on?redirectedFrom=PDF>.

Acesso em: 23 ago. 2022..

TIWARIA, S.; BIJWE, J. Surface treatment of carbon fibers, **Procedia Technology**, v. 14, p. 505-512, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212017314001005>.

Acesso em: 23 ago. 2022.

TOTU, M. An innovative CubeSat power system. **Applied Mechanics and Materials**, v. 436, p. 40-46, 2013. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/272117259_An_Innovative_CubeSat_Power_System. Acesso em: 26 jun. 2024.

WANG, X. et al. Recycled carbon fiber-supported polyaniline/manganese dioxide prepared via one-step electrodeposition for flexible supercapacitor integrated electrodes. **Polymers**, v.10, p. 1153-1163, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/10/10/1152>. Acesso em: 23 ago. 2022.

ZHANG, L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2520–2531, 2009. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/26751497_Carbon-based_materials_as_supercapacitor_electrodes. Acesso em: 25 ago. 2022.

ZHANG, X. et al. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites. **Applied Physics A**, v. 95, p. 793-799, 2009. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-009-5073-x>. Acesso em: 25 ago. 2022.

ZHEN, L. Oxygen group-containing activated carbon aerogel as an electrode material for supercapacitor, **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 209-214, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540815002998>.

Acesso em: 25 ago. 2022.