



WELITON SILVA FONSECA

**SUPERCAPACITORES À BASE DE NANOESTRUTURAS DE
SULFETOS DE NÍQUEL E COBALTO OBTIDAS A PARTIR
DA CONVERSÃO DE RESÍDUOS URBANOS**

São Luís
2019

WELITON SILVA FONSECA

**SUPERCAPACITORES À BASE DE NANOESTRUTURAS DE
SULFETOS DE NÍQUEL E COBALTO OBTIDAS A PARTIR
DA CONVERSÃO DE RESÍDUOS URBANOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

São Luís
2019

Fonseca, Weliton Silva.

SUPERCAPACITORES À BASE DE NANOESTRUTURAS DE SULFETOS DE NÍQUEL E COBALTO OBTIDAS A PARTIR DA CONVERSÃO DE RESÍDUOS URBANOS / Weliton Silva Fonseca. - 2019.
50 f.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Cabelo Humano. 2. Pentlandita. 3. Supercapacitores. 4. Upcycling. I. Tanaka, Auro Atsushi. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. AURO ATSUSHI TANAKA
Orientador – DEQUI/CCET/UFMA

Prof. Dr ROMILDO MARTINS SAMPAIO
COEQ/CCET/UFMA

Dr. RODOLPHO MOUTA MONTE PRADO
DEFIS/CCET/UFMA

10 de julho de 2019

DADOS CURRICULARES**Weliton Silva Fonseca****NASCIMENTO** 18/01/1993 – SÃO LUIS/ MA**FILIAÇÃO** Wilton Peixoto Fonseca
Rosene Maria Silva Fonseca**2011/2019** Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me apoiaram durante os anos que se passaram.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram durante os anos de graduação dos que me apoiaram diretamente até aos que me apoiaram indiretamente nesta longa jornada pela visita até o centro dos fundamentos desta ciência, refinando o conhecimento, indo ao encontro daquilo que antes era desconhecido e se revela na forma de objeto de admiração dos filósofos.

Aos meus orientadores Prof. Da Deng e Prof. Auro Atsushi Tanaka pelo incentivo e auxílio, não apenas para minha formação acadêmica.

Ao meu amigo e colaborador Dr. Xinghua Meng, por se dedicar ao ensino de técnicas eletroquímicas e aos fundamentos da construção de sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia.

Ao Prof. Paulo Olivi (FFCLRP/USP) pelo auxílio na caracterização dos materiais.

À minha família, meu pai Wilton, minha mãe Rosene e minha irmã Raissa, que sempre estiveram presentes dando apoio incondicional aos meus projetos.

À Lisandra Maria pela companhia e apoio constante.

Às agências de fomento FAPEMA e CNPq.

Ao Mesaque França pela disposição a auxiliar não só a mim, mas a todos os membros do grupo de pesquisa em eletroquímica.

Ao meu colega de curso Luís Germano Lima de Carvalho Siqueira (in memoriam) pelo auxílio em diversas disciplinas que cursamos juntos.

Aos meus amigos do curso Saminez, Cutango e Antônio.

À Wallace Ribeiro, Anne Cidreira, Carla Reis, João Rizzi e Ana Flávia por se unirem a mim para formar a pior equipe e ainda assim alcançar os melhores resultados.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica, Wemerson, William, Anny Thalia, Flaudiner Junior e José Junior, pelas conversas e café.

Aos meus amigos e professores do Liceu Maranhense, Thalisson, Tales, Ronaldo, Márcio, Jessé, Prof. Gáudio Trajano e Prof. Rodrigo.

Nas obras de Jacques Prévert, Bárbara representa a lembrança de um momento feliz, agradeço à minha amiga Bárbara Martins, por lembrar de mim no momento que eu mais precisei.

“Magia profunda é extrair o contrário após ter descoberto o ponto de união”

Giordano Bruno

FONSECA, Weliton Silva. **Supercapacitores à Base de Nanoestruturas de Sulfetos de Níquel e Cobalto obtidas a Partir da Conversão de Resíduos Urbanos**. 2019. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

A demanda da sociedade pela conservação dos recursos naturais e por tecnologias sustentáveis tem direcionado a um crescente esforço, por parte da indústria e de pesquisadores, para o desenvolvimento da próxima geração de sistemas de armazenamento de energia mais eficientes e capazes de suprir não somente a proeminente expansão da indústria de veículos elétricos mas também armazenar o excesso de energia coletada por geradores eólicos e placas solares. Assim sendo, sistemas híbridos compostos por baterias e supercapacitores cumprem todos os requisitos ambientais e energéticos, mas seu uso tem sido limitado à falta de materiais adequados e ao alto custo dos materiais baseados em lítio. Neste cenário, este trabalho busca conciliar métodos de síntese sustentáveis baseados na conversão de resíduos sólidos urbanos ricos em enxofre e a obtenção de materiais funcionais para supercapacitores capazes de auxiliar sistemas híbridos de armazenamento de energia. Por meio de síntese hidrotermal, um material policristalino de composição $\text{NiCo}_2\text{S}_4@ \text{NiCo}$ -Precursor foi inicialmente obtido e, após tratamento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio, convertido num material cristalino com estrutura análoga à da pentlandita com composição $(\text{Ni,Co})_9\text{S}_8$. Experimentos eletroquímicos realizados com este material suportado sobre um eletrodo de níquel em soluções aquosas $\text{KOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ permitiram avaliar a capacitância específica como sendo de 620 F/g sob uma densidade de corrente de 1 A/g e indicaram boa estabilidade cíclica, retendo $80,95\%$ da capacitância inicial após 1000 ciclos sob uma densidade de corrente de 10 A/g .

Palavras-chave: Upcycling. Cabelo Humano. Pentlandita. Supercapacitores.

FONSECA, W. S. **Supercapacitors based on Nickel and Cobalt Sulfides Nanostructured Compounds Obtained from the Conversion of Urban Residues**. 2019. 50 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Modern society's demand for natural resource conservation and sustainable technologies has led to a growing effort by industry and researchers to develop the next generation of energy storage systems capable of supplying not only the prominent expansion of the electric vehicle industry but also store the excess energy collected by wind generators and solar panels. Thus hybrid systems composed of batteries and supercapacitors, meet all the environmental, and energy requirements, but their use has been limited to the lack of adequate materials and the high cost of lithium-based materials. In this scenario, this work seeks to combine sustainable synthesis methods based on the conversion of urban sulfur-rich solid wastes and the production of functional materials for supercapacitors capable of supporting hybrid systems of energy storage. By means of hydrothermal synthesis, a polycrystalline material of NiCo₂S₄@NiCo-Precursor composition was initially obtained and, after heat treatment at 650°C under a nitrogen atmosphere, converted into a crystalline material with a structure similar to that of pentlandite with composition (Ni,Co)₉S₈. Electrochemical experiments performed with this material supported on a nickel electrode in 1.0 mol L⁻¹ KOH aqueous solutions allowed evaluating the specific capacitance as 620 F/g under a current density of 1 A/g presenting good cycling stability with 80.95% capacitance retention after 1000 cycles.

Keywords: Upcycling. Human Hair. Pentlandite. Supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico de Ragone.....	6
Figura 2 – Citações ao termo upcycling na literatura.....	10
Figura 3 – Amostra de cabelo humano utilizada.....	11
Figura 4 – Solução obtida após mistura dos reagentes.....	12
Figura 5 – Aspecto da solução após reação hidrotermal.....	12
Figura 6 – Proporção entre fibras e partículas no material obtido.....	13
Figura 7 – Aspecto qualitativo dos produtos da reação hidrotermal.....	15
Figura 8 – MEV demonstrando a degradação do resíduo.....	16
Figura 9 – MEV estruturas tipo ouriço.....	17
Figura 10 – MEV alta magnificação.....	17
Figura 11 – Distribuição das partículas após tratamento térmico.....	18
Figura 12 – EDS dos produtos de reação hidrotermal.....	19
Figura 13 – EDS após tratamento térmico.....	19
Figura 14 – DRX dos produtos de reação hidrotermal.....	20
Figura 15 – DRX após tratamento térmico.....	21
Figura 16 – Estrutura cristalina do $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$	22
Figura 17 – Janela de Estabilidade.....	24
Figura 18 – Voltametria cíclica.....	26
Figura 19 – Curva de carga e descarga.....	27
Figura 20 – Perfis de descarga do supercapacitor.....	27
Figura 21 – Retenção da capacitância até 10 A/g.....	28
Figura 22 – Estabilidade cíclica.....	29
Figura 23 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
EDS	Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia.
DRX	Difração de raios-x.
OER	Reação de evolução de oxigênio.
ORR	Reação de redução de oxigênio.
HER	Reação de evolução de hidrogênio.
EDLC	Capacitor de dupla camada elétrica.

LISTA DE SÍMBOLOS

Cs	Capacitância específica
F	Faraday
C	Coulomb
V	Potencial elétrico (Volt)
I	Corrente elétrica
A	Ampére
t	Tempo
g	Unidade de massa (grama)
°C	Unidade de temperatura (graus Célsius)
2θ	Ângulo de difração
CuK α	Fonte de raios-X
eV	Unidade de medida de quantidade de energia (elétron-volt)
ΔV	Diferença de potencial aplicado
v	Velocidade de varredura)
dV	Varição infinitesimal de tensão
dt	Varição infinitesimal de tempo
Δt	Tempo de descarga kg - Unidade de massa (quilograma)
L	Unidade de volume (Litro)
m	Unidade de comprimento (metro)
s	Unidade de tempo (segundo)
mV/s	Unidade de velocidade de varredura (mili volts por segundo)

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
	DADOS CURRICULARES.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	viii
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
	SUMÁRIO.....	xi
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	03
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1	Sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia.....	04
3.1.1	Tipos de células eletroquímicas de armazenamento de energia.....	05
3.2	Supercapacitores.....	06
3.2.1	Pseudocapacitores.....	07
3.3	Resíduos sólidos.....	09
3.3.1	Resíduos ricos em Enxofre	09
3.3.2	Conversão de Resíduos	10
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	11
4.1	Material.....	11
4.2	Síntese dos Materiais.....	11
4.3	Caracterizações Físicas.....	13
4.4	Testes eletroquímicos.....	13
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
5.1	Caracterizações físicas.....	16
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	16

5.1.2	Espectroscopia de raios-x.....	18
5.1.3	Difração de raios-x.....	20
5.2	Testes eletroquímicos.....	22
5.2.1	Janela de estabilidade eletroquímica.....	23
5.2.2	Voltametria cíclica.....	24
5.2.3	Curvas de carga e descarga.....	26
5.2.4	Retenção de capacitância.....	27
5.2.5	Estabilidade cíclica.....	29
5.2.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	30
6	CONCLUSÃO.....	31
	REFERÊNCIAS.....	32

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido à crise energética mundial e as consequências ambientais do aquecimento global, a demanda global por fontes de energia sustentáveis se intensificou, levando a um esforço crescente por parte da indústria, comunidade acadêmica e instituições de pesquisa, no desenvolvimento de tecnologias capazes de substituir sistemas energéticos convencionais baseados em motores à combustão, que utilizam combustíveis não renováveis, por sistemas elétricos com densidade energética próxima ou equivalente. Na área de geração de energia, destacam-se os sistemas de energia solar e eólica, que são tecnologias bem estabelecidas e desenvolvidas com aplicações em larga escala. Tais aplicações exigem sistemas de armazenamento de energia eficientes, como baterias e supercapacitores (SCROSATI; GARCHE, 2010).

Sistemas de armazenamento de energia, referem-se aos diferentes métodos utilizados para armazenar energia. Para aplicações em larga escala, tais sistemas podem solucionar problemas relacionados à oferta e demanda de energia, que nem sempre pode ser gerada na mesma proporção que é solicitada pela rede. A maior parte destas demandas é satisfeita por bancos de baterias, mas o alto custo associado à produção de sistemas de grande porte é o principal fator limitante para uso destas tecnologias. Por outro lado, a proeminente expansão da indústria de carros elétricos criou uma demanda por sistemas de armazenamento de energia mais leves e com alta densidade de energia e potência, capazes de suprir as demandas energéticas de um automóvel, e neste sentido supercapacitores satisfazem grande parte destes requisitos.

Supercapacitores eletroquímicos constituem uma classe de sistemas de armazenamento de energia capazes de fornecer alta densidade de energia em curtos períodos de tempo e eficientes para aplicações que requerem rápidos ciclos de carga e descarga contínuos, sendo normalmente requisitados em situações que demandam alta potência e, em geral, utilizados para reaproveitar energia que normalmente seria perdida (WINTER; BRODD, 2004).

Ao mesmo tempo, a grande quantidade de resíduos produzidos pela sociedade moderna tem gerado sérios problemas de ordem ambiental, principalmente devido a dificuldade de encontrar destinações adequadas aos diversos tipos de resíduos gerados. Problemas de ordem econômica intensificam a problemática, devido à baixa taxa de retorno financeiro e constante necessidade de investimentos.

Assim sendo, o manejo de resíduos é um tópico recorrente em políticas públicas e em diversos estudos publicados (CREMIATO et al., 2018; POL, 2010; ZHUO; LEVENDIS, 2014), e encontrar formas eficazes de conciliar a exploração de energia renovável com formas de converter resíduos ambientais em materiais mais úteis tem chamado atenção, por ser uma alternativa sustentável comparada aos métodos de manejo de resíduos e associada a processos de síntese de materiais nanoestruturados (FONSECA; MENG; DENG, 2015; MENG; DENG, 2016).

Neste cenário, este trabalho visa aplicar técnicas sustentáveis para conversão de um resíduo sólido urbano rico em enxofre na preparação de materiais nanoestruturados e aplicações em eletrodos para supercapacitores.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método para conversão de resíduos de cabelo humano em materiais nanoestruturados e aplicá-los na construção de eletrodos para supercapacitores.

2.2 Objetivos específicos

- Obter materiais nanoestruturados a partir da conversão de resíduos urbanos na presença de sais de níquel e cobalto.
- Avaliar a formação de cristais de níquel e cobalto com fase pentlandita, utilizando síntese hidrotermal e cabelo humano como fonte de enxofre.
- Aplicar os materiais nanoestruturados sintetizados na construção de eletrodos para supercapacitores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas Eletroquímicos de Armazenamento de Energia

Embora fenômenos elétricos sejam conhecidos desde a antiguidade, onde as propriedades elétricas do âmbar foram estudadas por diversos filósofos incluindo Thales de Mileto, a quem é creditada a descoberta do fenômeno (BAILEY, 2001), a primeira forma de armazenar eletricidade foi a Garrafa de Leyden criada em 1745 pelo Alemão Ewald Georg von Kleist e em 1746, independentemente, pelo holandês Pieter van Musschenbroek. O sistema consistia em uma garrafa de vidro que acumulava carga através de fenômenos capacitivos e descarregava através da diferença de potencial entre o vidro e uma haste metálica (HO; JOW; BOGGS, 2010). Mas, foram os trabalhos pioneiros de Alessandro Volta e Luigi Galvani no fim do século XVIII que levaram à descoberta da pilha, o primeiro sistema capaz de gerar energia elétrica baseado na conversão da energia química. Galvani descobriu que os músculos da perna de uma rã se contraíam quando entravam em contato com dois metais diferentes. Inicialmente este fenômeno foi atribuído à “eletricidade animal”, o que ele acreditava ser um tipo de fluido invisível gerado pelos animais. Volta discordou das conclusões tiradas por Galvani e se focou no fato de que dois metais diferentes eram necessários para gerar o fenômeno. Para ele os dois metais eram a fonte do fenômeno e não a rã. Para provar suas conclusões criou a pilha, uma junção de pares de discos metálicos separados por um meio condutor composto de papel molhado com água salgada (DE ANDRADE MARTINS, 2008).

Outras pilhas foram produzidas. Um exemplo notável é a pilha de Daniell criada por John Frederic Daniell, que representou um grande avanço comparada às versões anteriores da pilha (SISTRUNK, 1952). Subsequentemente, em 1866, foram criadas as pilhas de Leclanché, baseadas em um cátodo de zinco e um ânodo de óxido de manganês misturado com carbono imersas em um eletrólito de cloreto de amônia, conceito ainda aplicado para as células primárias atuais conhecidas como pilhas alcalinas. Um grande marco na história das baterias foi a criação da primeira bateria recarregável criada pelo físico francês Gaston Planté, que em 1859 criou a bateria de chumbo-ácido, modelo de bateria adotado até os dias atuais pela indústria automobilística (SCROSATI, 2011).

Em 1899 foi criada pelo engenheiro suíço Waldemar Jungner, a bateria de Níquel-Cádmio (PENSABENE; GOULD, 1976), modelo que dominou o mercado até a década de 80, mas que sofria perda de capacidade causada pelo efeito memória e seu descarte criava problemas ambientais devido à alta toxicidade do cádmio. Foi substituída pelas baterias de íons

de lítio tecnologia que embora tenha sido proposta em 1921 por Gilbert N. Lewis, apenas foram desenvolvidos modelos comerciais a partir da década de setentas através do esforço conjunto de diversos grupos de pesquisa e indústrias de eletrônicos (ZHOU, W., 2017) e até a data de publicação deste trabalho constituem a maior parte das tecnologias de armazenamento de energia existentes.

3.1.1 Tipos de Células Eletroquímicas de Armazenamento de Energia

Baterias são uma classe de dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica e têm como componentes básicos o cátodo, o ânodo e o eletrólito. O cátodo e o ânodo atuam como acumuladores de carga pois são os terminais onde acontecem as reações de oxirredução. Tais dispositivos são a forma de armazenamento de energia mais utilizada pela sociedade moderna (figura 1.a), devido a demanda por fontes de energia cada vez menores e mais leves para suprir energia a eletrônicos portáteis. As baterias podem ser divididas em dois grupos: baterias primárias que uma vez descarregadas não podem ser recarregadas, pois são baseadas em reações químicas irreversíveis e baterias secundárias que podem ser reutilizadas em geral por mais de 300 ciclos com mais de oitenta por cento de retenção de carga (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

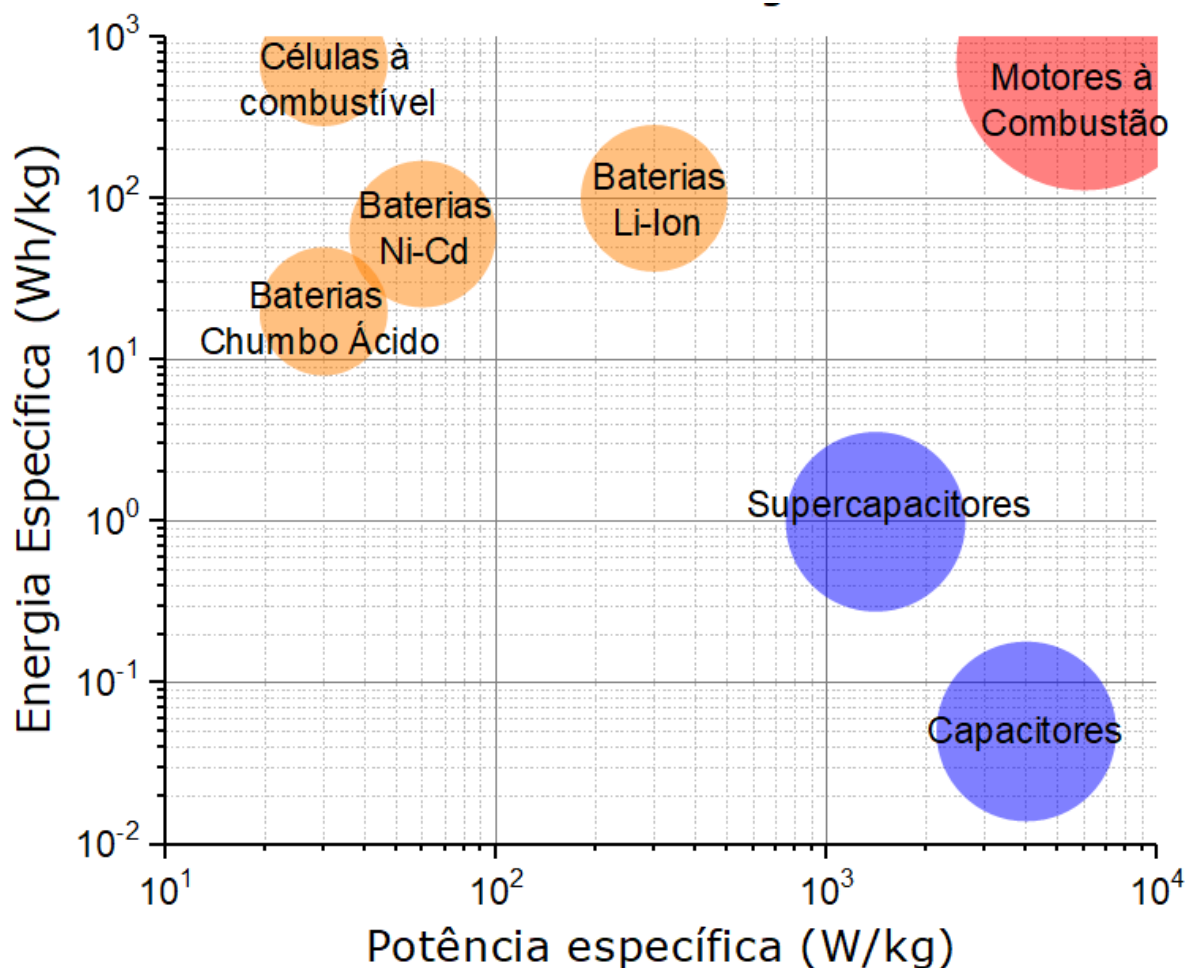
Células a combustível são sistemas abertos onde, diferentemente das baterias, o cátodo e o ânodo atuam apenas como transferidores de carga, enquanto o material ativo que passa pela reação de oxirredução é um combustível removido de um tanque externo de armazenamento ou da atmosfera. É importante ressaltar que o sistema de armazenamento e a célula eletroquímica são dois aparatos separados, mas dependentes (WINTER; BRODD, 2004).

Outra forma de armazenamento de energia são os supercapacitores. Diferentemente dos capacitores convencionais, os quais se baseiam no acúmulo de carga por fenômenos físicos em um campo elétrico, supercapacitores se baseiam no acúmulo de carga através de processos eletroquímicos que ocorrem na dupla camada elétrica entre uma superfície condutora e um eletrólito. Também podem acumular carga através da pseudocapacitância, ou seja, propriedades capacitivas geradas pela adsorção de íons.

As diferenças fundamentais entre qualquer sistema de armazenamento ou conversão de energia, pode ser facilmente visualizada através do gráfico de Ragone (RAGONE, 1968), onde a correlação entre a energia específica (relacionada à capacidade de armazenamento) e a potência específica (relacionada à velocidade com que o sistema consegue fornecer a energia

armazenada), fornecem uma forma simplificada de comparar a performance de qualquer sistema, independentemente de suas características físicas ou químicas.

Figura 1: Gráfico de Ragone.



Fonte: Próprio autor

3.2 Supercapacitores

Os supercapacitores podem ser classificados quanto ao mecanismo de armazenamento de carga, sendo as classificações mais comuns: Capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) e Pseudocapacitores (RAMACHANDRAN et al., 2018).

Em geral, possuem eletrólitos baseados em meio aquoso (neutro, ácido ou alcalino), orgânico e sólido. Os meios aquosos costumam empregar soluções alcalinas concentradas de hidróxido de potássio, lítio ou sódio, ou soluções ácidas de ácido sulfúrico, nítrico ou clorídrico. Para evitar problemas associados à corrosão, soluções neutras como sulfato de sódio ou lítio

também podem ser utilizadas. Já os meios orgânicos utilizam eletrólitos baseados em carbonato de dietila, acetonitrila, sais de amônia alquilados entre outros (BÉGUIN et al., 2014).

A capacitância específica (medida em Faraday por grama ou Faraday por cm^2) de um supercapacitor é o principal fator levado em consideração quando se avalia sua capacidade de armazenamento de energia. Está relacionada à quantidade de carga armazenada em função da variação de potencial (unidade de medida Faraday), em função da massa ou área do material supercapacitivo.

3.2.1 Capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs)

Capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) são sistemas eletroquímicos onde o acúmulo de carga é resultado das reações não faradâicas na interface de um eletrodo e um eletrólito. O conceito de dupla camada elétrica foi primeiro descrito por von Helmholtz no século 19, enquanto estudava a distribuição de cargas opostas na interface de partículas coloidais. Este modelo descreve a superfície da interface eletrodo/eletrólito como duas camadas de cargas opostas separadas por uma distância de tamanho atômico. Este modelo foi expandido por Gouy e Chapman para levar em consideração a diferença de potencial causada pelo efeito da difusão (ZHANG; ZHAO, 2009).

O material mais utilizado para fabricação de EDLCs é o carvão ativado, devido a sua abundância, alta área superficial, baixo custo e possibilidade de utilizar resíduos da agricultura como matéria prima, como exemplo, fibras de banana foram convertidas através de um processo de pirólise e ativadas em cloreto de zinco obtendo uma capacitância específica de 74 F/g e 88% de eficiência coulômbica sob uma densidade de corrente de 500 mA/g por mais de 500 ciclos em eletrólito neutro (SUBRAMANIAN et al., 2007). Outra fonte muito explorada para a produção de carvão ativado são as fibras de coco, que podem ser obtidas facilmente como rejeito da indústria de alimentos. Supercapacitores à base de carvão ativado obtido através de ativação química, originou supercapacitores com uma capacitância específica de 266 F/g e 76% de eficiência coulômbica sob uma densidade de corrente elevada de 100 A/g em um eletrólito alcalino de hidróxido de potássio 6M e capacitância específica 155F/g em um eletrólito orgânico (YIN et al., 2016).

Materiais à base de grafeno têm sido cotados como materiais avançados para supercapacitores. Entretanto, a dificuldade de obter o material ainda é um fator limitante para as aplicações práticas de tecnologias baseadas neste material, e a viabilidade econômica de sua obtenção e uso pela indústria continua sendo um tema controverso (AMADEI; ARRIBAS;

VECITIS, 2018). A alta retenção coulômbica é uma característica dos materiais baseados em grafeno devido ao alto grau de estruturação das nanoestruturas de carbono. Compostos baseados em grafeno tiolado apresentaram uma capacitância de 137 F/g sob uma elevada densidade de corrente de 7.5 A/g e elevada retenção coulômbica de 98% após 10000 ciclos.

Nanotubos de carbono apresentam papel estrutural fundamental na criação de nanoestruturas híbridas devido a sua alta condutividade elétrica e propriedades estruturais unidimensionais. Nanotubos de carbono foram sintetizados diretamente sobre uma estrutura de silício obtendo micro-supercapacitores com uma capacitância volumétrica de 410 Faradays/cm³ em eletrólito aquoso, sendo estável por mais de 10000 ciclos (HUANG et al., 2016).

3.2.2 Pseudocapacitores

Pseudocapacitores possuem um mecanismo de acúmulo de carga baseado na pseudocapacitância que é um fenômeno originado nas rápidas reações faradáticas de oxirredução que ocorrem em uma grande parte dos óxidos, sulfetos e selenetos de metais de transição assim como em polímeros condutores. Dentre os metais de transição níquel, cobalto, ferro e manganês são aqueles que recebem grande atenção nos estudos recentes sobre supercapacitores pois seus óxidos, sulfetos e selenetos apresentam boas propriedades elétricas podendo ser classificados como semicondutores ou até condutores como é o caso de alguns tioespinélios (XIA et al., 2015). Além disso são minerais abundantes na crosta terrestre e com aplicações bem estabelecidas em outros tipos de baterias, o que viabilizaria, o uso comercial destes dispositivos.

Os estudos com calcogenetos de metais de transição têm atraído muita atenção devido ao seu baixo custo e alta atividade eletrocatalítica. Neste grupo sulfetos bimetálicos (tioespinélios de fórmula geral AB₂S₄, onde A e B representam metais de transição e S enxofre) se destacam por combinar as propriedades físico-químicas de dois metais e apresentar condutividade superior as suas contrapartes monometálicas. Estudos recentes demonstram que materiais nano estruturados baseados em carbono dopado com heteroátomos de nitrogênio (N), enxofre (S) e fósforo (P) modificados com óxidos e sulfetos (espinélios e tioespinélios) de metais de transição vem se destacando como materiais promissores para as reações de redução (GAO; JIANG; YU, 2012) e de evolução do oxigênio (SWESI; MASUD; NATH, 2016), catálise bifuncional (WANG, H. F. et al., 2017) e aplicações em supercapacitores (ZHU, J. et al., 2014), por apresentarem propriedades facilmente modificadas e alta atividade eletroquímica.

Tioespinélios de níquel e cobalto (NiCo_2S_4) apresentam propriedades elétricas que os classificam como um material condutor. O que pode ser explicado pelo arranjo de sua estrutura cristalina que favorece a transmissão de elétrons (XIA et al., 2015). Este material é foco de estudos recentes na área de pseudocapacitores devido à alta capacidade específica e possibilidade de nanoestruturação através de diversos métodos de síntese.

O método de síntese por moldes de sacrifício em geral se baseia na construção de um cristal base e na subsequente troca de íons causada pelo efeito Kirkendall em nanoescala. Utilizando esta estratégia de síntese, pesquisadores obtiveram um supercapacitor com capacitância de 933 F/g e 63% de retenção de capacitância após 1000 ciclos sob uma densidade de corrente de 1 A/g (WAN et al., 2013). Através do mesmo método, foi construído por outro grupo de pesquisa, um supercapacitor com capacitância específica de 437 F/g, estável por 1000 ciclos com retenção de capacitância de 81% do valor inicial (PU et al., 2013).

3.3 Resíduos Sólidos

Resíduos sólidos são classificados pela legislação brasileira (BRASIL, 2010) quanto a origem como resíduos sólidos urbanos, quando provenientes da limpeza urbana e de atividades domésticas em residências urbanas. Outro tipo de resíduo muito comum são os resíduos sólidos de origem agrossilvopastoris, sendo estes gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades.

3.3.1 Resíduos Ricos em Enxofre

Resíduos ricos em enxofre são resíduos orgânicos que podem ter origem urbana, ou agrossilvopastoris e contêm uma alta concentração de cisteína ou outros aminoácidos estruturais contendo enxofre. Embora, muitos resíduos biodegradáveis possam ser reaproveitados como fertilizante, a saturação do solo por nutrientes torna-se um fator limitante para este tipo de aplicação. Em geral, resíduos ricos em enxofre se degradam liberando dissulfeto de hidrogênio, um gás tóxico que, além do odor desagradável, causa danos ambientais como acidificação do solo e chuva ácida (WANG, X. et al., 2008).

3.3.2 Conversão de Resíduos

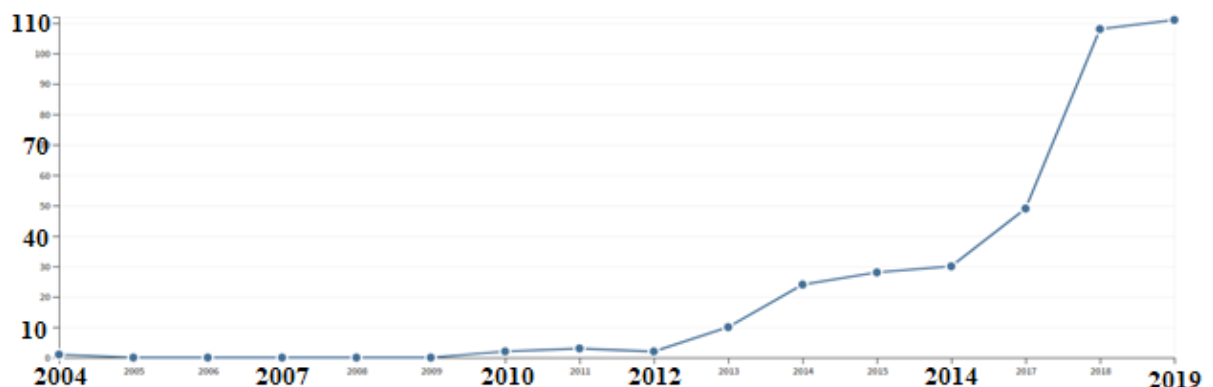
O potencial da conversão de resíduos sólidos em materiais nanoestruturados foi associado à técnica de “*upcycling*” termo utilizado para processos de tratamento de resíduos que elevam o valor agregado do produto final (POL, 2010).

A conversão de polímeros de baixo valor agregado (poliestireno expandido, poliuretano) pela técnica de “*upcycling*” se mostrou uma alternativa viável para tornar economicamente viável o processo de “reciclagem” destes polímeros (FONSECA et al., 2015). E nos últimos anos o uso do termo *upcycling* tem se tornada cada vez mais frequente nas áreas da engenharia (Figura 2.).

O processo de conversão de resíduos orgânicos (comumente de origem agrossilvopastoris) é uma técnica bem estabelecida para a produção industrial de carvão ativado (SUBRAMANIAN et al., 2007). Diversos resíduos da agricultura são transformados em material micro estruturado e fonte energética, como cascas de coco (DANDEKAR; ARABALE; VIJAYAMOHANAN, 2005), cascas de milho (CAO et al., 2016) e bagaço de cana (RUFFORD et al., 2010), que exemplificam os resíduos mais abundantes da indústria agrícola.

A conversão de resíduos ricos em enxofre em cristais nanoestruturados foi exemplificada recentemente como uma alternativa para tratar os resíduos de cascas de ovo, obtendo cristais nanoestruturados de pentlandita de cobalto com aplicação favorável em baterias de íons de lítio (MENG; DENG, 2016).

Figura 2: Citações ao termo *upcycling* nas áreas de engenharia.



Fonte: Web of Science.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Cloreto de Cobalto Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cloreto de Níquel (II) Hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Hidróxido de Potássio (KOH), Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), N-Metil-Pirrolidona (solvente NMP) e Fluoreto de polivinilideno (PVDF) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Negro de Fumo Super P® (TIMCAL) e Espuma de Níquel foram adquiridos da MTI Corporation. Toda a água utilizada no experimento foi deionizada por um sistema de purificação (Milipore Milli-Q).

4.2 Síntese dos Materiais

Nanoestruturas de NiCo_2S_4 foram preparadas através de um método de síntese hidrotermal de etapa única utilizando como doador de ânions matéria orgânica (cabelo humano). Todos os reagentes mencionados possuíam grau analítico e foram utilizados sem tratamento adicional.

Uma amostra de cabelo humano (Figura 3) foi doada pelo autor (W.S.F), lavada por 2 horas em isopropanol e água deionizada com o intuito de remover qualquer traço de produtos químicos. Em seguida a amostra foi seca em uma mufla aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. E então 500 mg foram pesadas em uma balança analítica e reservadas para uso futuro.

Figura 3: Amostra de cabelo humano utilizada



Fonte: Próprio Autor

Em uma síntese convencional, 475,88 mg de Cloreto de Cobalto Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ~2 mMol), 237,69 mg de Cloreto de Níquel Hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ~1 mMol) e 110 mg de Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ~0.91 mMol) foram completamente dissolvidos em uma solução de 35 mL de água deionizada (Milipore Milli-Q) e 5 mL de Etilenoglicol (Figura 4).

Figura 4: Solução Obtida após mistura dos reagentes



Fonte: Próprio Autor

Em seguida, 500 mg de resíduos de cabelo humano foram adicionados à 40 mL da solução previamente preparada e após 1 hora de agitação a mistura foi transferida para um autoclave de 50 mL forrado com Teflon. O autoclave foi selado e mantido a 200°C por 24 horas e então resfriado até a temperatura ambiente, obtendo um sólido disperso em solução aquosa (Figura 5).

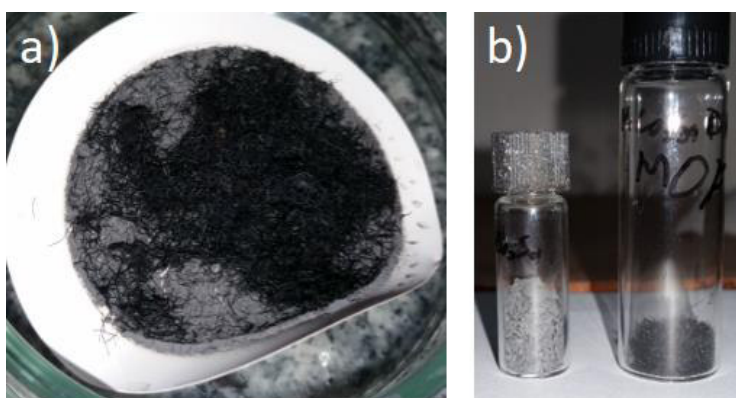
Figura 5: Aspecto da solução após reação hidrotermal



Fonte: Próprio Autor.

Após a reação hidrotermal o sólido foi separado através de filtração a vácuo e o produto foi coletado e dividido em duas amostras para verificar a proporção entre fibras orgânicas e partículas, uma contendo partículas negras de menor granulometria e outra contendo fibras organometálicas carbonizadas denominada $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{HC}$ (Figura 6. b). A amostra (Figura 6. a) foi tratada termicamente sob atmosfera de Nitrogênio com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 650°C onde foi mantida por 2h, e em seguida o pó negro resultante foi coletado e identificado como $(\text{Ni}, \text{Co})_9\text{S}_8$.

Figura 6: a) Material obtido, b) Proporção entre fibras e partículas



Fonte: Próprio Autor.

4.3 Caracterizações Físicas

Com o intuito de analisar a morfologia e a estrutura cristalina do material desenvolvido, diferentes técnicas físicas foram aplicadas ao material. As investigações sobre a morfologia do material foram realizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM 3030 operado a 1.5 kV. As medidas por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDX) foram realizadas utilizando um espectrômetro para microanálise elementar (EDX) IXRF Systems 500 Digital Processing. O material obtido foi analisado por meio de difração de raios-x utilizando um difratômetro de raios-x modelo Siemens D5005, operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) gerada a 40 kV e 40mA.

4.4 Testes Eletroquímicos

Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir de uma mistura da amostra de material obtido, negro de fumo Super P® e Fluoreto de polivinilideno (PVDF) com uma

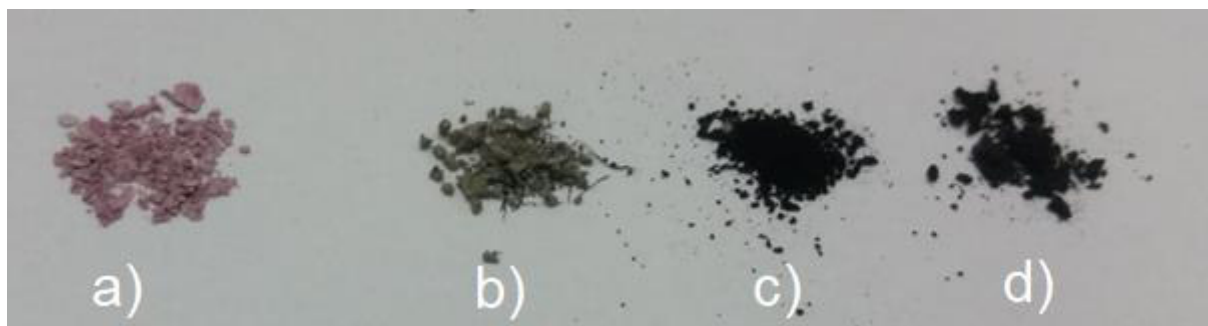
relação de peso de 8: 1: 1. A mistura foi macerada em um almofariz com pistilo de ágata e em seguida, a tinta obtida foi aplicada no revestimento de um coletor de corrente de espuma de níquel. E então o coletor de corrente revestido com a mistura foi seco a 100 ° C por 1 h em atmosfera inerte (Nitrogênio), e prensados junto com um fio de níquel sob pressão constante de 3 MPa. A massa de material eletroativo em cada eletrodo foi determinada após a secagem, e sua superfície geométrica foi de cerca de 0,5 cm². Um fio de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl_{sat} KCl 3M) foram utilizados como contra eletrodo e de referência respectivamente. Uma solução de 1 M KOH foi utilizada durante os experimentos. Os testes eletroquímicos, voltametria cíclica, carga e descarga e retenção cíclica, foram realizados em um Potenciostato Autolab 302N (Methrom Autolab., Utrecht, Países Baixos), controlado pelo Software NOVA 2.1.3, com uma configuração experimental de três eletrodos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de conversão de resíduos de cabelo humano foi avaliado através de análises, qualitativas, físicas e eletroquímicas do material obtido, avaliando as características nanoestruturais do composto, assim como a viabilidade de sua aplicação como material ativo para supercapacitores.

Em termos qualitativos, é possível observar mudanças de cor nos produtos da reação hidrotermal, que podem ser associadas à mudança de fase cristalina do composto (ZHU, YINGCHUN et al., 2002), sendo este um parâmetro importante na verificação da eficiência do método de síntese escolhido. Na Figura 7.a, é possível observar que, na ausência do resíduo ou de um doador de ânions adequado, os produtos de reação adquirem um aspecto róseo similar à coloração da maioria dos carbonatos de níquel e cobalto (HOU et al., 2016). A mesma reação hidrotermal quando realizada com as mesmas proporções de reagentes, mas com a adição do resíduo, resulta em um pó de aspecto acinzentado (Figura 7. b). A conversão do resíduo por síntese hidrotermal seguida de tratamento térmico em atmosfera inerte resulta em um pó negro indicando uma possível degradação da fase cristalina composta por carbonatos e intensificação da sulfidação do cristal (Figura 7. c). Como comparação, um doador de ânions de pureza analítica, sulfeto de sódio (Na_2S), foi utilizado no lugar do resíduo, resultando em um pó negro (Figura 7. d), de aspecto óptico similar ao obtido pelo método descrito neste trabalho.

Figura 7: Aspecto qualitativo dos produtos da reação. a) NiCo-Precursor, b) NiCo_2S_4 @NiCo-Precursor obtido por síntese hidrotermal na presença do resíduo, c) $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$. Obtido após tratamento térmico dos produtos de reação hidrotermal e d) Síntese realizada com doador de ânions de pureza analítica para obtenção de sulfeto de níquel e cobalto puros.



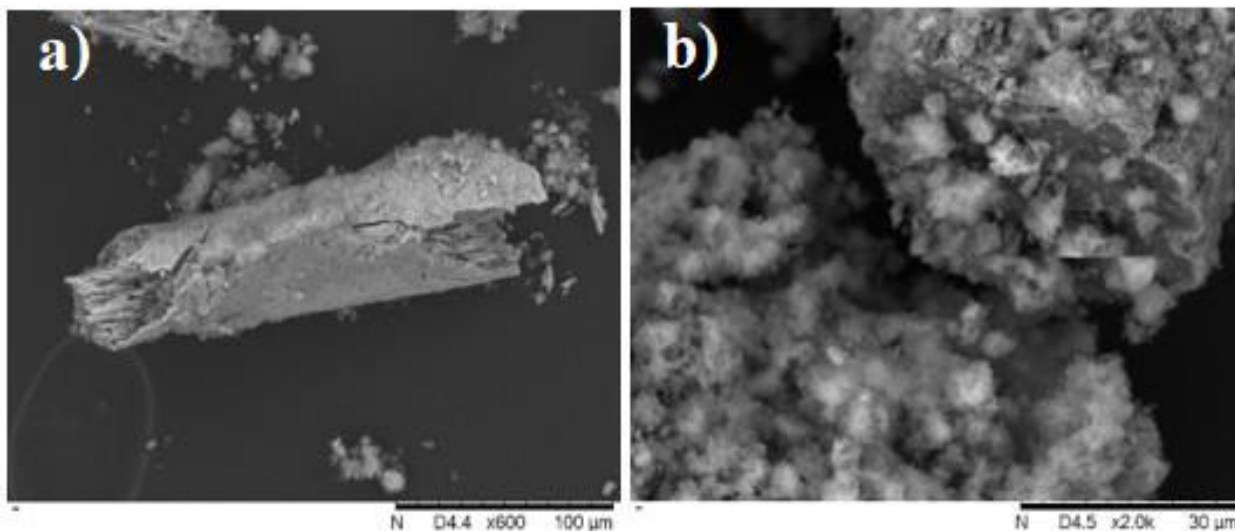
Fonte: Próprio Autor.

5.1 Caracterizações Físicas

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A decomposição das fibras orgânicas de cabelo humano utilizadas como doador de ânions foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 8. a). O tratamento hidrotermal resultou na degradação das macroestruturas, resultando em fibras semi-carbonizadas revestidas por nanoestruturas cristalinas, evidenciando que as estruturas atuam como sítio de nucleação das estruturas cristalinas (Figura 8. b).

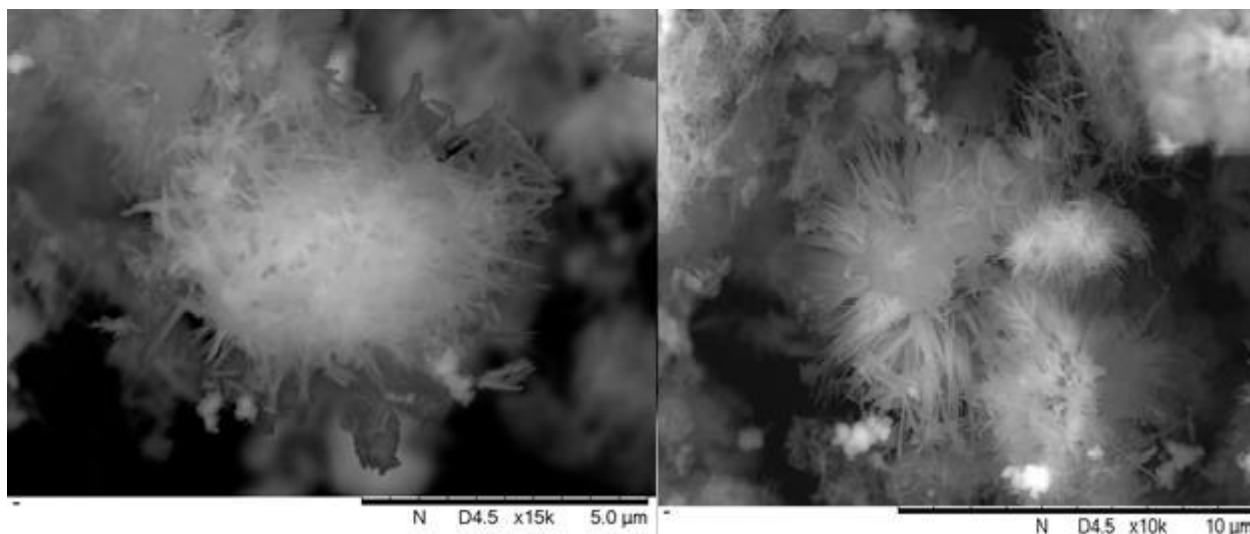
Figura 8: Microscopia demonstrando a degradação do resíduo após reação hidrotermal
a) fibras de cabelo humano não degradadas completamente pelo processo hidrotermal
b) ampliação das fibras revela nanoestruturas na superfície das fibras.



Fonte: Próprio Autor.

As imagens descritas na figura 9, representam a morfologia das microestruturas do material obtido após a síntese hidrotermal, indicando a formação de microestruturas de tamanho relativamente uniforme do tipo “ouriço”, caracterizadas por nano agulhas que se originam de uma microesfera. A figura 9, demonstra microesferas com diâmetro de aproximadamente 3-5 µm com diversas agulhas distribuídas radialmente a partir do centro da esfera (LIU, W. et al., 2018).

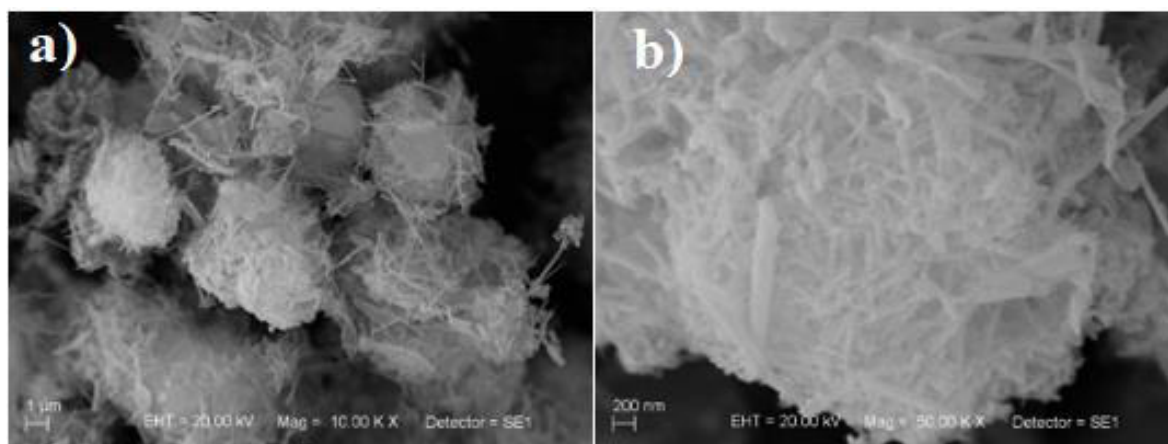
Figura 9: Magnificação de partículas do catalisador, revelando nanoestruturas do tipo ouriço



Fonte: Próprio Autor.

Na figura 10, através de uma imagem MEV de alta magnificação, é possível observar diversos mesoporos que proporcionam uma área de reação mais efetiva e acesso do eletrólito aos sítios de reação durante a reação pseudocapacitiva. Ainda nesta imagem, é possível observar que as nano agulhas possuem diâmetros que variam entre 57 e 114 nm.

Figura 10: MEV de alta magnificação



Fonte: Próprio Autor.

A distribuição das partículas tende a se manter constante após tratamento térmico como evidencia a figura 11. A diminuição do tamanho das fibras orgânicas é um indício de liberação de enxofre no meio reacional.

Figura 11: Distribuição das partículas após tratamento térmico a 650°C



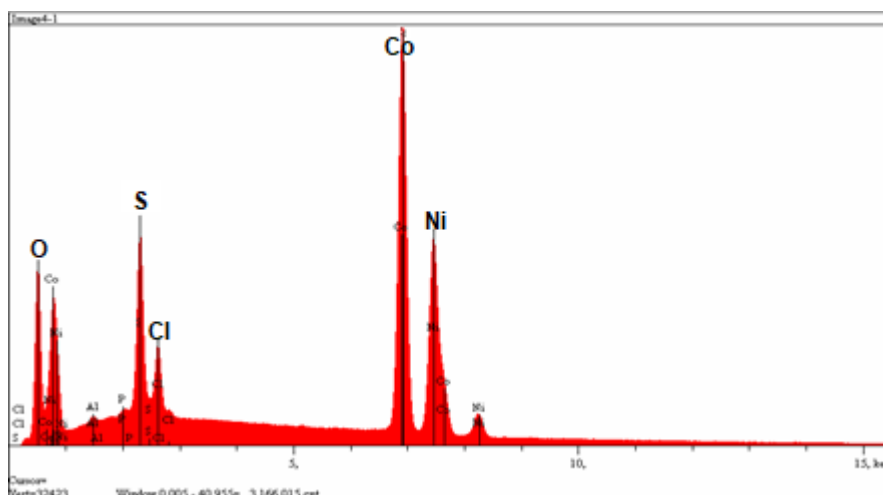
Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS)

Com o intuito de obter a composição de elementos do material obtido foram realizadas análises por espectroscopia de raios-x por dispersão em energia. A figura 12 demonstra que a composição do material obtido predomina compostos de níquel e cobalto na proporção de 1:2, valor proporcional a estrutura cristalina dos principais espinélios de níquel e cobalto.

Entretanto, a proporção de enxofre sugere que o processo de sulfidação, ocasionado pela decomposição das estruturas de queratina presentes no cabelo humano, proporcionou uma conversão de aproximadamente 14,34% da superfície do precursor (com base na proporção atômica de enxofre) em uma estrutura de NiCo_2S_4 , sendo possível também determinar a presença de um hidróxido carbonato cloreto de níquel e cobalto. Tais informações ajudam a classificar o material como sendo uma estrutura cristalina de composição $\text{NiCo}_2\text{S}_4@ \text{NiCo}_2(\text{CO}_3)_x\text{Cl}_x(\text{OH})_x$ possivelmente do tipo “*core-shell*” conforme reportado na literatura em estruturas cristalinas similares (LI, R. et al., 2016).

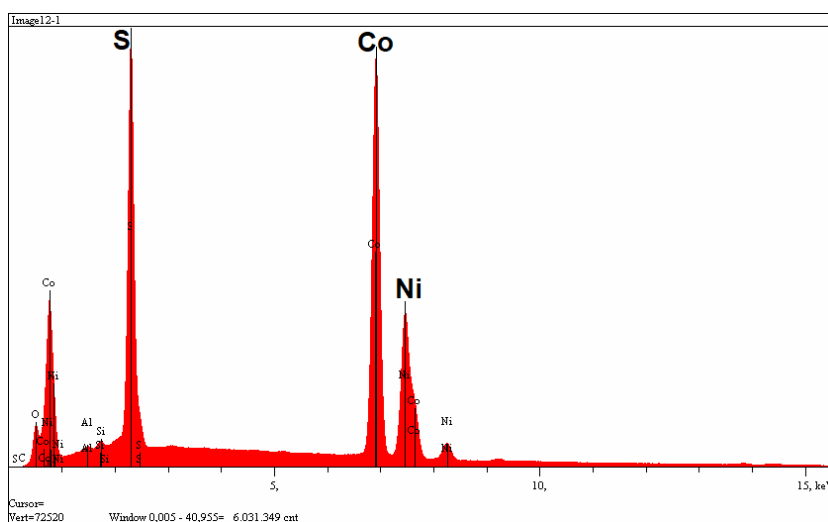
Figura 12: Análise EDS do material obtido por síntese hidrotermal



Fonte: Próprio Autor.

Os espectros EDS da amostra após o tratamento térmico (Figura 13) indicam uma mudança na composição do material, evidenciada pelo aumento na intensidade do pico associado ao elemento enxofre. Estruturas cristalinas pertencentes ao grupo das pentlanditas se enquadram na composição observada onde (Ni,Co):S apresentam uma proporção de 9:8. A proporção entre níquel e cobalto observada foi de aproximadamente 1:2,5. A mudança na proporção estequiométrica entre níquel e cobalto sugere mudança na estrutura cristalina indicando que a fase mudou para um outro tipo de arranjo cristalino onde níquel e cobalto podem competir pela mesma posição na estrutura cristalina. O espectro EDS de pontos distintos da amostra pode demonstrar outras proporções devido a esse efeito.

Figura 13: Análise EDS após tratamento térmico



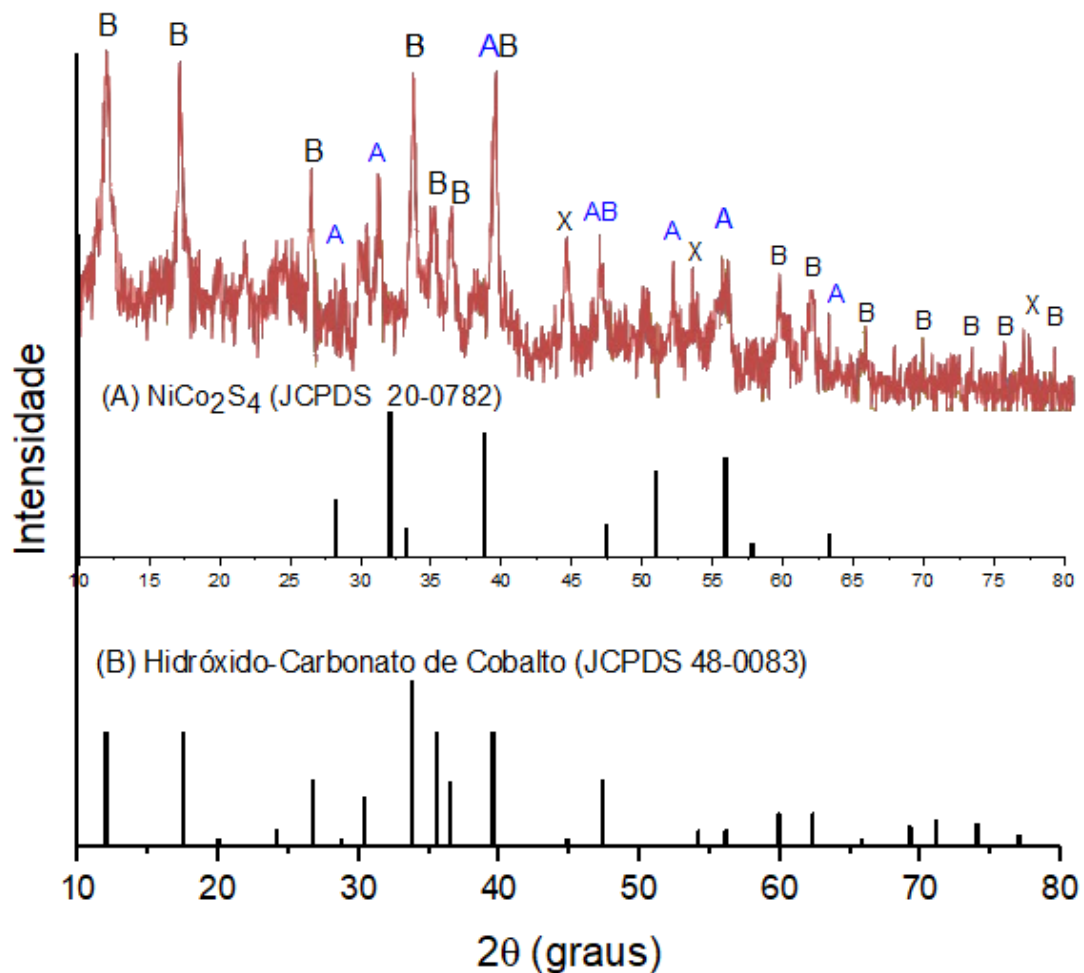
Fonte: Próprio Autor.

5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para análise microestrutural dos compostos obtidos foi utilizada a técnica de difração de raios-X que permite a identificação dos principais planos cristalinos presentes no material.

A figura 14 refere-se ao espectro da Difração de Raios-X obtido para o material comparado aos respectivos padrões de difração presentes na literatura, evidenciando a fase cristalina do material obtido através de picos característicos aos de tioespinélios de Níquel e Cobalto.

Figura 14: DRX para o material obtido comparado com cartões JCPDS para NiCo_2S_4 (A) e Hidróxido Carbonato de Cobalto (B)



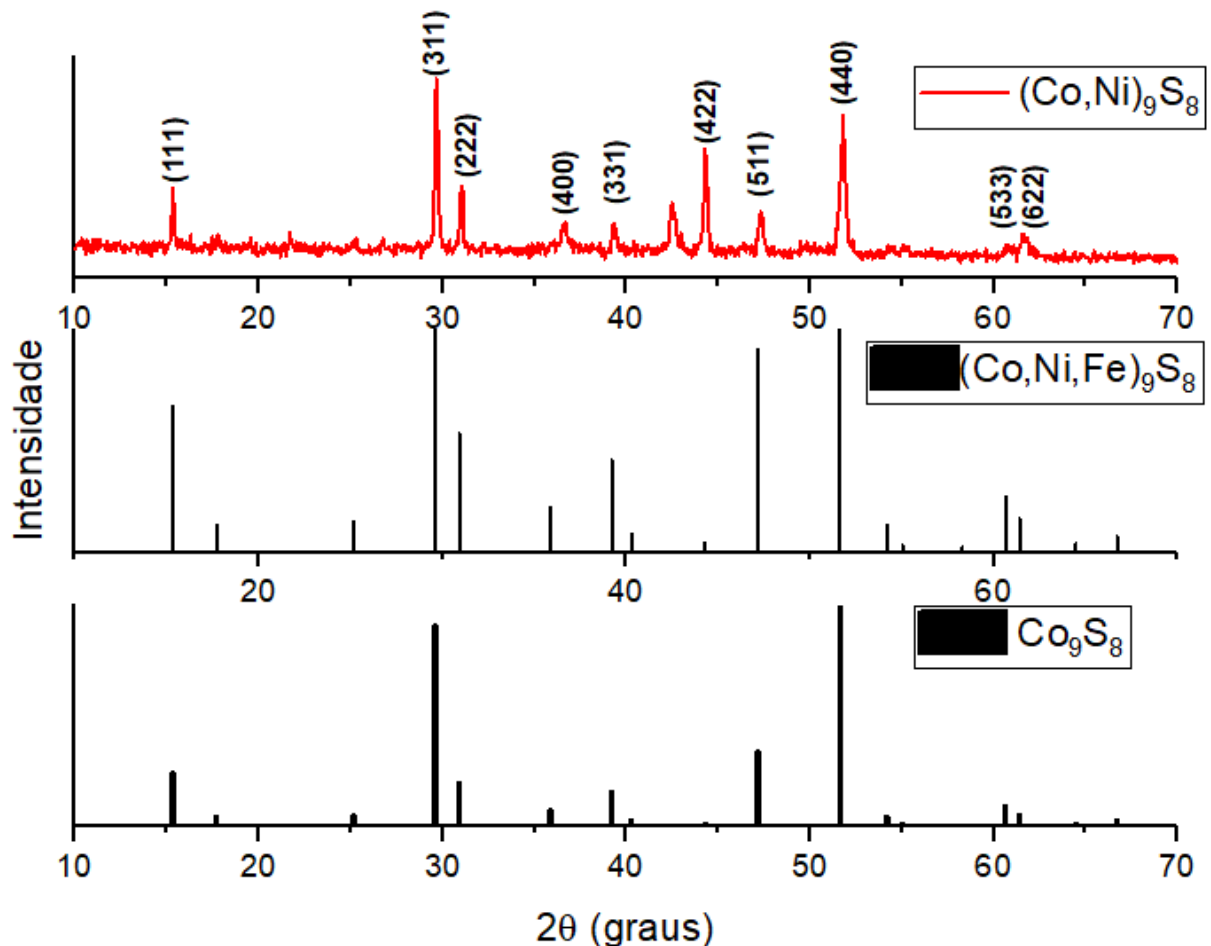
Fonte: Próprio autor.

A análise do composto obtido após o tratamento térmico demonstra a formação de uma estrutura cristalina análoga à pentlandita, com picos de difração longos e bem definidos, indicando alto grau de cristalização do composto (ZHOU, Y. X. et al., 2010). Os picos de

difração observados na figura 15, podem ser atribuídos à uma pentlandita de cobalto e níquel de fase cúbica com picos similares às principais pentlanditas de cobalto ou de níquel e cobalto reportadas na literatura.

A ausência de picos relacionados ao carbono indica que sua composição é predominantemente amorfa, o que pode ser atribuído à baixa temperatura de carbonização (650°C). O tamanho do cristalito foi estimado a partir do pico de maior intensidade, com base na equação de scherrer, como 30.13 nm.

Figura 15: Difração de raios X da amostra após tratamento térmico, em contraste com outras pentlanditas reportadas na literatura.

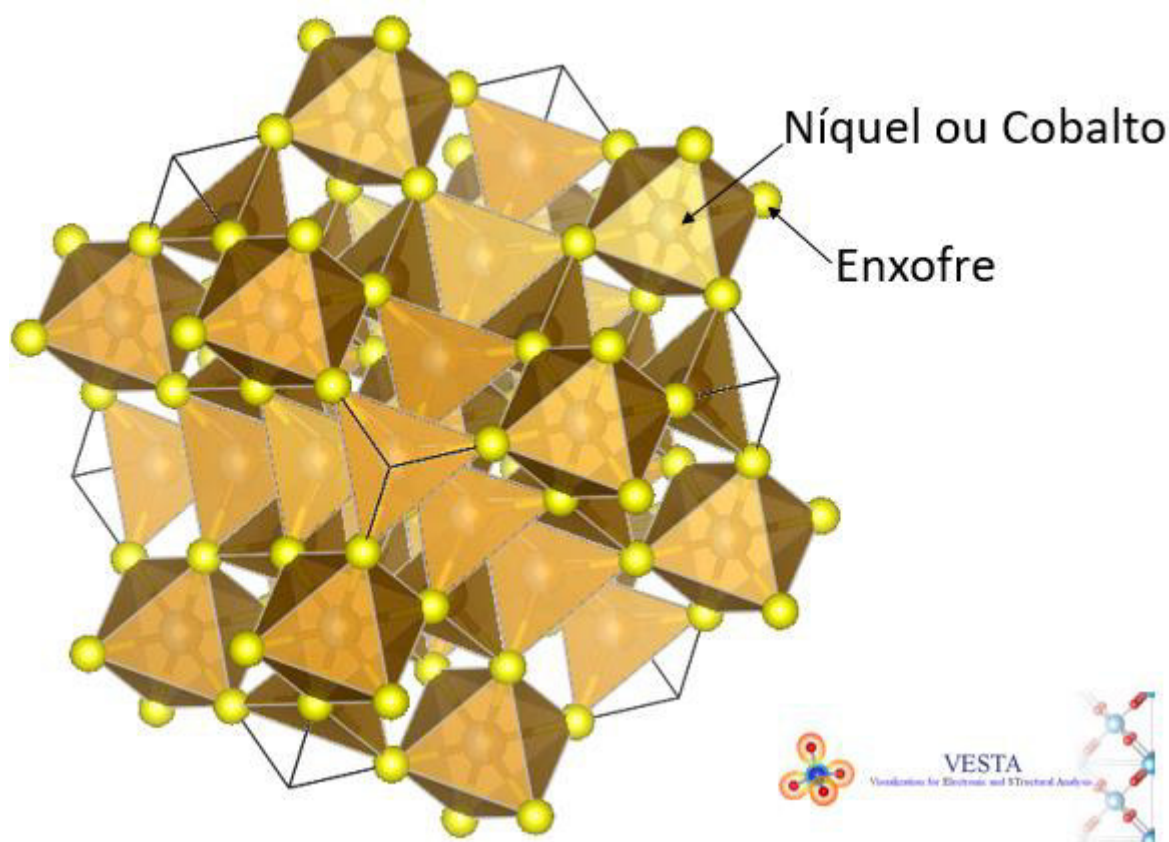


Fonte: Próprio Autor.

Níquel e cobalto competem por posições na estrutura cristalina da pentlandita e tal fator explica a variação de intensidade nos picos. A proporção exata entre cobalto e níquel tende a ser 2:1 quando se considera a totalidade da amostra devido à proporção estequiométrica adotada no método de síntese, mas pode variar dentro de cada cristal conforme demonstra o

modelo de estrutura cristalina (Figura 16) construído através do software VESTA 3 utilizando como base os planos observados na difração de raios-x (MOMMA; IZUMI, 2011). A célula unitária apresenta uma estrutura cúbica formada por 36 átomos de níquel ou cobalto e 32 átomos de enxofre arranjados na forma $\text{Ni}_{12}\text{Co}_{24}\text{S}_{32}$, resultando em uma composição $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$ pois não é possível confirmar a posição exata dos átomos de níquel e cobalto através das técnicas utilizadas (LIU, Y. et al., 2019).

Figura 16: Modelo de estrutura cristalina do $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$, em amarelo estão representados os átomos de enxofre e no centro da estrutura os átomos de níquel ou cobalto.



Fonte: Próprio Autor.

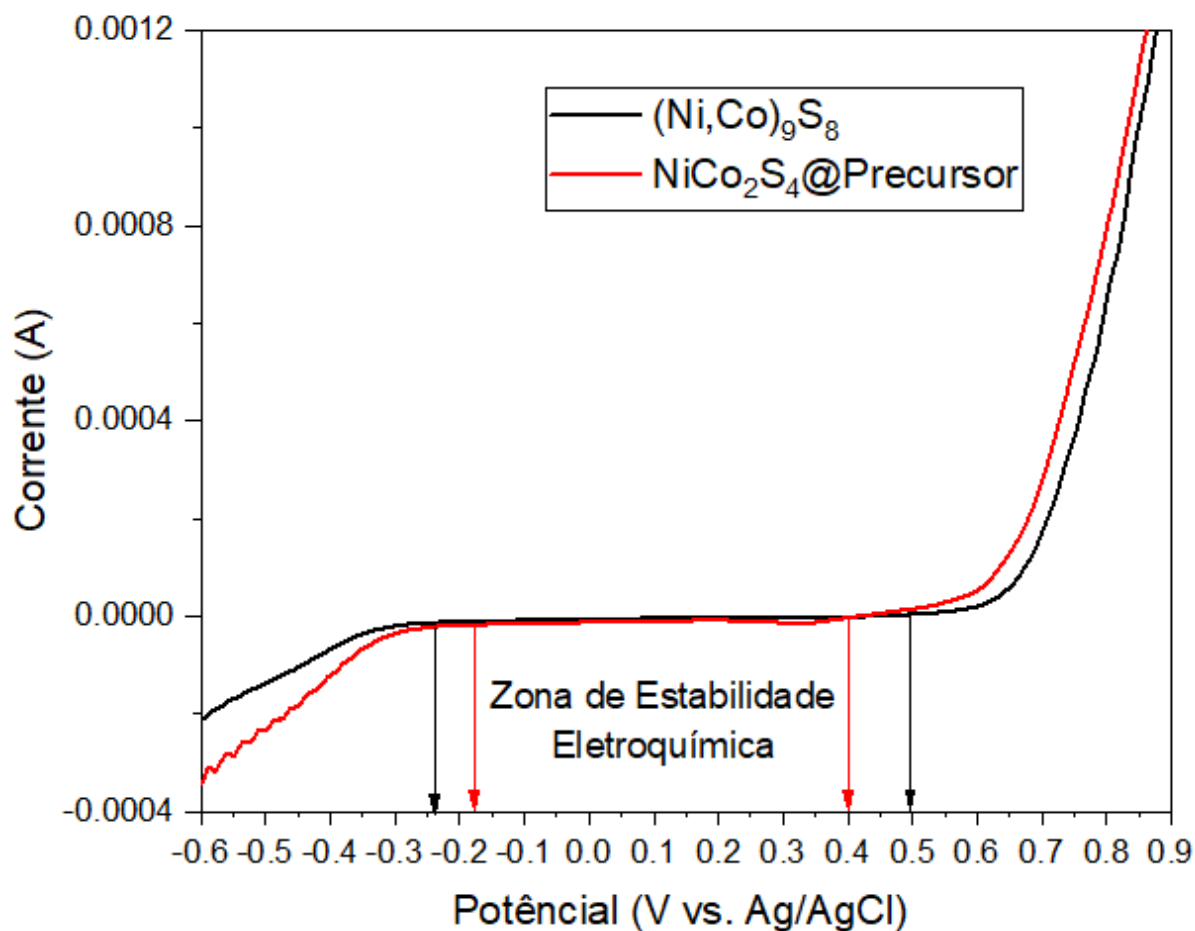
5.2 Testes Eletroquímicos

Os materiais obtidos foram avaliados eletroquimicamente através da construção de um supercapacitor. O material obtido após a síntese hidrotermal foi nomeado $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{HC}$ e o material obtido após o tratamento térmico foi nomeado $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$.

5.2.1 Janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito

A janela de estabilidade eletroquímica de um supercapacitor depende da estabilidade do eletrólito frente às reações eletrocatalíticas do material ativo no eletrodo. Um material bicatalítico (capaz de operar na região de evolução do hidrogênio e oxigênio) reduz significativamente a janela útil de potencial, sendo recomendado seu uso como material eletrocatalítico para células a combustível ou baterias metal-ar. Na figura 17, o potencial de operação do supercapacitor corresponde à região linear do gráfico limitada pela curva de evolução do oxigênio na região anódica e pela evolução do hidrogênio na região catódica. Estes potenciais representam a decomposição do eletrólito (YU et al., 2018). A região de estabilidade adequada para o supercapacitor foi definida entre -0,24 e 0,5 V. O material $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{HC}$ (obtido através de síntese hidrotermal) apresentou atividade bicatalítica superior, indicando que este material possui uma janela de estabilidade menor quando aplicado em supercapacitores, enquanto o material $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$ (obtido após calcinação) apresentou maior estabilidade eletroquímica na região catódica. Para viabilizar o uso do eletrodo em supercapacitores assimétricos a janela de potencial foi limitada em 0V a partir da direção catódica, pois a maioria dos supercapacitores EDLCs operam em potenciais anódicos (0 a -1 V) e podem combinados com cátodos pseudocapacitivos, viabilizando a construção de supercapacitores assimétricos. A janela de potencial ideal foi determinada como (0 a 0,4 V) para o $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{HC}$ e (0 a 0,47 V) para o $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$, sendo este último mais adequado para aplicações em supercapacitores.

Figura 17: Estudo de polarização OER-ORR delimitando a janela de estabilidade dos supercapacitores



Fonte: Próprio Autor.

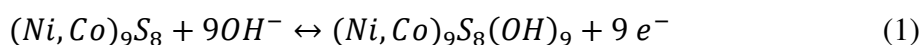
5.2.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica, que permite avaliar os fenômenos que ocorrem entre a superfície do eletrodo e a dupla camada elétrica. As reações eletroquímicas que ocorrem na superfície podem ocorrer de forma reversível ou irreversível através da atração de espécies carregadas positivamente ou negativamente ou simplesmente por adsorção na superfície do eletrodo.

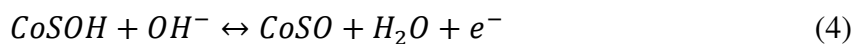
O comportamento eletroquímico dos eletrodos de níquel modificados com o composto $(\text{Ni,Co})_9\text{S}_8$ foram avaliados eletroquimicamente através da técnica de voltametria cíclica utilizando um eletrólito de hidróxido de potássio 1M. Os resultados demonstram um pico de oxidação durante a varredura anódica e um pico de redução proporcional durante a varredura

catódica. Tal comportamento representa as reações de oxirredução reversíveis (LI, H. et al., 2015), A reação reversível, segue o mecanismo global para a reação eletroquímica pseudocapacitiva entre o meio alcalino e a pentlandita de cobalto descrita por Li et al. (2015), e adaptada na equação 1. Tal reação segue uma série de etapas intermediárias relacionadas aos picos redox conforme descreve (LI, D.; GONG; PAN, 2016) e principalmente se originam das reações redox faradáticas relacionadas aos pares redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, que foram provavelmente mediados pelos íons OH^- no eletrólito alcalino gerando os intermediários instáveis descritos pelas equações 2, 3 e 4 adaptadas de Li et al. (2016).

Reação global:

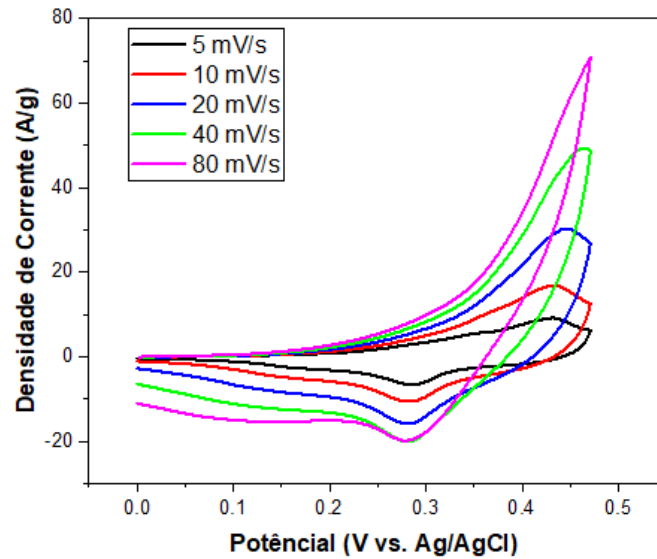


Semi-reações reversíveis:



Este comportamento sugere que a capacitância determinada do dispositivo é resultado da pseudocapacitância faradática. A distância entre os picos de oxirredução tende a aumentar proporcionalmente com o aumento da velocidade de varredura. Sugerindo que este dispositivo pode perder eficiência quando submetido a demandas muito elevadas de carga (maiores que 50 A/g). Como pode ser observado pela relação entre os picos de oxidação e redução para as velocidades de 40 mV/s e 80 mV/s não há aumento significativo da área relativa aos picos, ficando evidente uma relação não proporcional entre o processo de oxidação e redução. Evidenciando que neste ponto não há tempo suficiente para ativar todos os processos reversíveis responsáveis pelas propriedades capacitivas do material.

Figura 18: Voltametria cíclica



Fonte: Próprio Autor.

A relação matemática representada pela variação da área entre as curvas com o aumento da velocidade de varredura, é proporcional à capacitância específica do supercapacitor conforme descreve a equação 5.

$$C_s = \frac{\int I dV}{v \cdot m \cdot \Delta V} \quad (5)$$

Embora esta relação matemática seja verdadeira, ela não corresponde ao comportamento real do dispositivo, não sendo recomendável calcular os valores de capacitância a partir das curvas de voltametria cíclica.

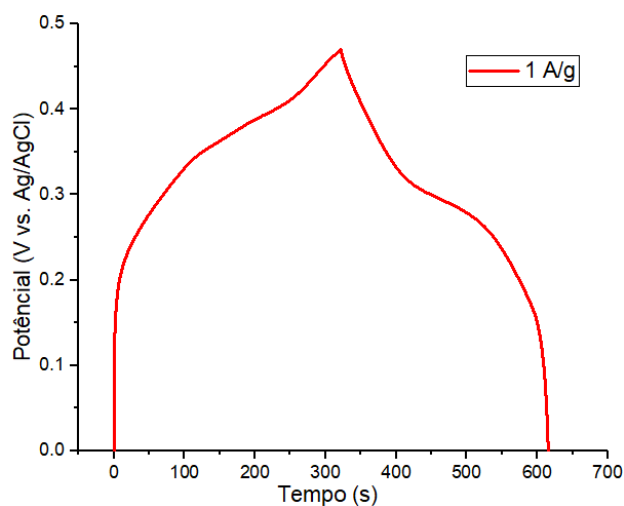
5.2.3 Curvas de Carga e Descarga

O comportamento de carga e descarga do supercapacitor foi avaliado através da técnica de cronopotenciometria galvanostática. A capacidade de carga acumulada pelo supercapacitor é diretamente proporcional ao tempo de descarga. A capacitância específica do dispositivo foi estimada em 620 F/g sob uma densidade de corrente de 1 A/g através da equação 6.

$$C_s = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta V} \quad (6)$$

A relação entre o tempo de carga e descarga e a variação do potencial corresponde fisicamente ao funcionamento real do supercapacitor sendo essa relação representada na figura 19, a mais adequada para calcular a capacitância específica.

Figura 19: Curva de carga e descarga do supercapacitor sob densidade de corrente de 1 A/g.

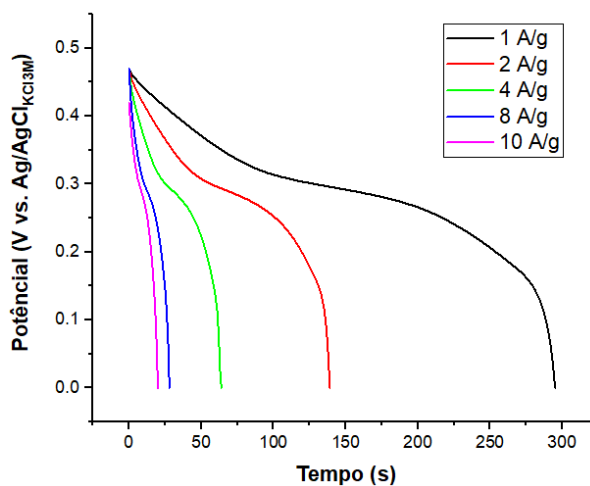


Fonte: Próprio Autor.

5.2.4 Retenção da capacitância

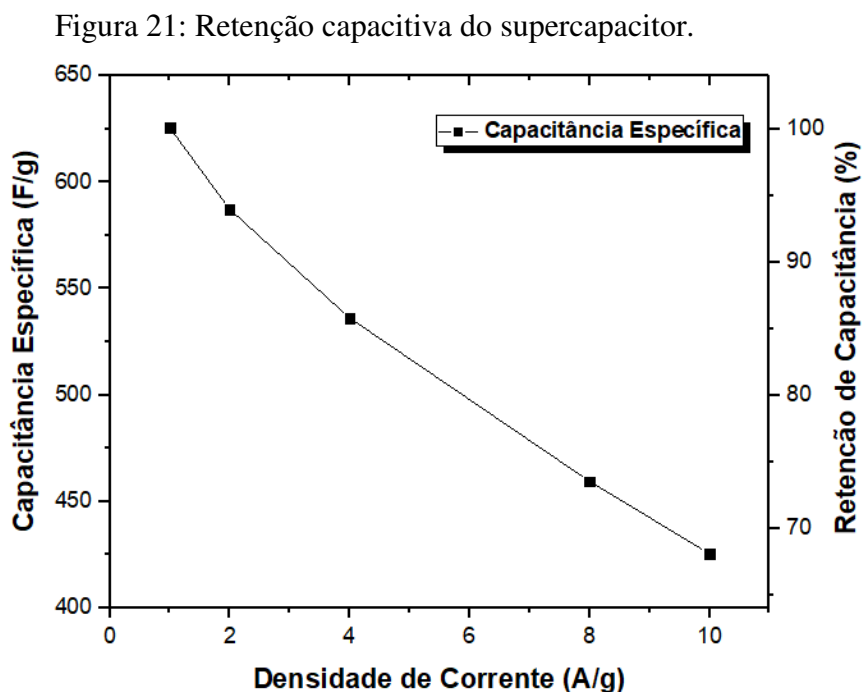
A capacidade de um supercapacitor reter carga quando carregado e descarregado sob diferentes densidades de corrente pode ser avaliada através da técnica de cronopotenciometria realizada sob diferentes valores de densidade de corrente (Figura 20).

Figura 20: Perfis de descarga do supercapacitor



Fonte: Próprio Autor.

Os valores de capacitância relativos ao tempo de descarga observados foram dispostos na figura 21. A queda no valor de retenção de capacitância demonstra que o dispositivo passa por fenômenos de ativação durante o atingindo um valor 68% da capacitância inicial após atingir uma densidade de corrente de 10 A/g.



Fonte: Próprio Autor.

A eficiência coulombiana permite avaliar a relação entre o tempo de carga e descarga através da razão entre as duas grandezas (Equação 7).

$$Eficiência\ Coulombiana = \frac{t_{descarga}}{t_{carga}} \quad (7)$$

É possível notar um aumento gradativo na eficiência coulombiana com o aumento da densidade de corrente (Tabela 1). Este aumento pode ser explicado pela aproximação dos parâmetros ideais de carga e descarga demonstrando a boa reversibilidade do processo.

Tabela 1: Variação de capacitância específica e eficiência coulombiana.

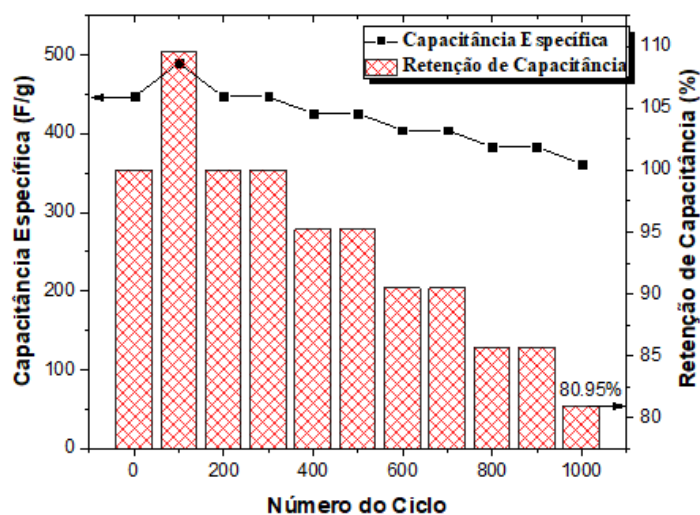
Capacitância Específica (F/g)	Densidade de Corrente (A/g)	Retenção de Capacitância (%)	Eficiência Coulombiana (%)
619,1489	1	100	90,65
587,234	2	93,87	93,88
536,1702	4	85,71	96,92
476,5957	8	73,46	100
446,8085	10	68,03	100

Fonte: Próprio Autor

5.2.5 Estabilidade Cíclica

A estabilidade cíclica do supercapacitor, foi avaliada através de contínuos ciclos de carga e descarga sob uma densidade de corrente de 10 A/g. É possível observar um aumento de 10 % da capacitância inicial durante os 100 primeiros ciclos. Tal fenômeno acontece quando uma reação irreversível ocorre entre o eletrodo e o eletrólito formando ou ativando cristais eletroquimicamente ativos que atuam de forma sinérgica, acumulando carga adicional ao supercapacitor. Este fenômeno, descrito na literatura como ativação eletroquímica (ZHU, YIRONG et al., 2015), pode ser atribuído à inserção de níquel na estrutura cristalina da pentlandita. Após 300 ciclos é possível observar um decréscimo da capacitância específica, possivelmente causado pela degradação das estruturas cristalinas criadas nos primeiros ciclos, e após 1000 ciclos contínuos de carga e descarga, o eletrodo ainda retém 80,95% da capacitância inicial.

Figura 22: Estabilidade cíclica

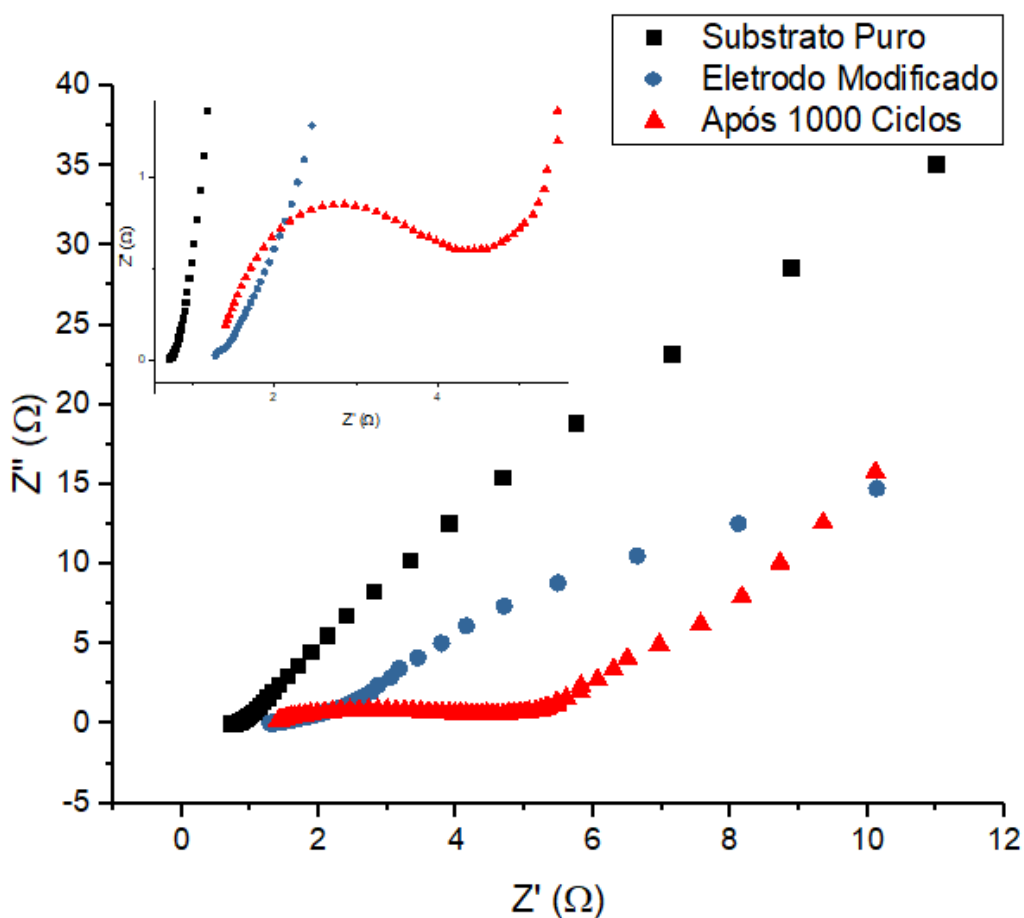


Fonte: Próprio Autor.

5.2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise de impedância eletroquímica pode oferecer informações importantes sobre o comportamento capacitivo e resistivo do material. Na figura 23, pode-se observar um semicírculo na região de alta frequência e uma linha reta na região de baixa frequência, representando a dependência da frequência com a difusão iônica na interface eletrólito/eletródo, conhecida como linha de Warburg. A interceptação do eixo real em alta frequência corresponde à resistência não compensada da solução eletrólito e é conhecida como resistência em série equivalente (RAKHI et al., 2014). O diâmetro do semicírculo corresponde ao valor da resistência de transferência de carga e foi calculada como $0,1 \Omega$ para o eletródo modificado com $(\text{Ni},\text{Co})_9\text{S}_8$ e $2,9 \Omega$ para o mesmo eletródo após 1000 ciclos demonstrando um aumento da resistência, possivelmente causado pela degradação das estruturas cristalinas na superfície do eletródo.

Figura 23: Espectroscopia de Impedância eletroquímica



Fonte: Próprio Autor.

6 CONCLUSÃO

A técnica para conversão de resíduos ricos em enxofre foi demonstrada através da conversão de resíduos de cabelo humano em uma estrutura cristalina de níquel e com excelentes propriedades eletroquímicas e demonstrando-se viável para aplicações como eletrodos para supercapacitores.

As técnicas de caracterização utilizadas demonstraram o alto grau de cristalização do composto obtido após o tratamento térmico sendo possível identificar parâmetros similares aos cristais do grupo das pentlanditas.

O material foi aplicado na construção de um eletrodo para supercapacitores alcançando elevada capacitância específica e boa estabilidade cíclica.

REFERÊNCIAS

- AMADEI, C. A.; ARRIBAS, P.; VECITIS, C. D. Graphene oxide standardization and classification: Methods to support the leap from lab to industry. **Carbon**, v. 133, p. 398-409, 2018.
- BAILEY, A. G. The charging of insulator surfaces. **Journal of Electrostatics**, v. 51, p. 82-90, 2001.
- BÉGUIN, F. et al. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. **Advanced materials**, v. 26, n. 14, p. 2219-2251, 2014.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na escola**, v. 11, n. 3, 2000.
- BRASIL, L. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2010.
- CAO, Y. et al. Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 839-847, 2016.
- CREMIATO, R. et al. Environmental impact of municipal solid waste management using Life Cycle Assessment: The effect of anaerobic digestion, materials recovery and secondary fuels production. **Renewable Energy**, v. 124, p. 180-188, 2018.
- DANDEKAR, M. S.; ARABALE, G.; VIJAYAMOHANAN, K. Preparation and characterization of composite electrodes of coconut-shell-based activated carbon and hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. **Journal of power sources**, v. 141, n. 1, p. 198-203, 2005.
- DE ANDRADE MARTINS, R. Alessandro Volta e a invenção da pilha: dificuldades no estabelecimento da identidade entre o galvanismo e a eletricidade. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 21, p. 823-835, 2008.
- FONSECA, W. S.; MENG, X.; DENG, D. Trash to treasure: transforming waste polystyrene cups into negative electrode materials for sodium ion batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 9, p. 2153-2159, 2015.
- GAO, M. R.; JIANG, J.; YU, S. H. Solution-based synthesis and design of late transition metal chalcogenide materials for oxygen reduction reaction (ORR). **Small**, v. 8, n. 1, p. 13-27, 2012.
- HO, J.; JOW, T. R.; BOGGS, S. Historical introduction to capacitor technology. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 26, n. 1, 2010.
- HOU, L. et al. Anion-Exchange Formation of Hollow NiCo₂S₄ Nanoboxes from Mesocrystalline Nickel Cobalt Carbonate Nanocubes towards Enhanced Pseudocapacitive Properties. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 6, p. 557-563, 2016.

HUANG, P. et al. On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. **Science**, v. 351, n. 6274, p. 691-695, 2016.

LI, D.; GONG, Y.; PAN, C. Facile synthesis of hybrid CNTs/NiCo₂S₄ composite for high performance supercapacitors. **Scientific reports**, v. 6, p. 29788, 2016.

LI, H. et al. Vapor-phase atomic layer deposition of Co₉S₈ and its application for supercapacitors. **Nano letters**, v. 15, n. 10, p. 6689-6695, 2015.

LI, R. et al. NiCo₂S₄@ Co (OH)₂ core-shell nanotube arrays in situ grown on Ni foam for high performances asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 312, p. 156-164, 2016.

LIU, W. et al. Controllable Urchin-Like NiCo₂S₄ Microsphere Synergized with Sulfur-Doped Graphene as Bifunctional Catalyst for Superior Rechargeable Zn–Air Battery. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 11, p. 1706675, 2018.

LIU, Y. et al. Small Sized Fe-Co Sulfide Nanoclusters Anchored on Carbon for Oxygen Evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, 2019.

MENG, X.; DENG, D. Trash to treasure: Waste eggshells used as reactor and template for synthesis of Co₉S₈ nanorod arrays on carbon fibers for energy storage. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 11, p. 3897-3904, 2016.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of applied crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.

PENSABENE, S. F.; GOULD, J. W. Batteries: Unwanted memory spooks nickel-cadmium cells: New understanding of an undesirable phenomenon is the first step in avoiding it. **IEEE spectrum**, v. 13, n. 9, p. 33-37, 1976.

POL, V. G. Upcycling: converting waste plastics into paramagnetic, conducting, solid, pure carbon microspheres. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 12, p. 4753-4759, 2010.

PU, J. et al. Preparation and electrochemical characterization of hollow hexagonal NiCo₂S₄ nanoplates as pseudocapacitor materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 4, p. 809-815, 2013.

RAGONE, D. V. **Review of battery systems for electrically powered vehicles**. SAE Technical Paper. 1968. (0148-7191)

RAKHI, R. et al. Nanostructured cobalt sulfide-on-fiber with tunable morphology as electrodes for asymmetric hybrid supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 16190-16198, 2014.

RAMACHANDRAN, R. et al. Enhanced electrochemical properties of cerium metal–organic framework based composite electrodes for high-performance supercapacitor application. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3462-3469, 2018.

RUFFORD, T. E. et al. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 3, p. 912-918, 2010.

SCROSATI, B. History of lithium batteries. **Journal of solid state electrochemistry**, v. 15, n. 7-8, p. 1623-1630, 2011.

SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 2419-2430, 2010.

SISTRUNK, T. O. John Frederic Daniell. **J. Chem. Educ.**, v. 29, n. 1, p. 26, 1952.

SUBRAMANIAN, V. et al. Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 20, p. 7527-7531, 2007.

SWESI, A. T.; MASUD, J.; NATH, M. Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 5, p. 1771-1782, 2016.

WAN, H. et al. NiCo₂S₄ porous nanotubes synthesis via sacrificial templates: high-performance electrode materials of supercapacitors. **CrystEngComm**, v. 15, n. 38, p. 7649-7651, 2013.

WANG, H. F. et al. Bifunctional Transition Metal Hydroxysulfides: Room-Temperature Sulfurization and Their Applications in Zn–Air Batteries. **Advanced Materials**, v. 29, n. 35, p. 1702327, 2017.

WANG, X. et al. Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 1, p. 48-55, 2008.

WINTER, M.; BRODD, R. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245, 2004.

XIA, C. et al. Is NiCo₂S₄ really a semiconductor? **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 19, p. 6482-6485, 2015.

YIN, L. et al. 3-Dimensional hierarchical porous activated carbon derived from coconut fibers with high-rate performance for symmetric supercapacitors. **Materials & Design**, v. 111, p. 44-50, 2016.

YU, M. et al. New insights into the operating voltage of aqueous supercapacitors. **Chemistry—A European Journal**, v. 24, n. 15, p. 3639-3649, 2018.

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

ZHOU, W. Hydrometallurgical Treatment of Spent Lithium-Ion Batteries: A study of optimal conditions for the leaching. 2017. (Bacharelado). Department of Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

ZHOU, Y. X. et al. Hierarchical hollow Co_9S_8 microspheres: solvothermal synthesis, magnetic, electrochemical, and electrocatalytic properties. **Chemistry–A European Journal**, v. 16, n. 39, p. 12000-12007, 2010.

ZHU, J. et al. 3D Carbon/Cobalt-Nickel Mixed-Oxide Hybrid Nanostructured Arrays for Asymmetric Supercapacitors. **Small**, v. 10, n. 14, p. 2937-2945, 2014.

ZHU, Y. et al. Preparation of nanosized cobalt hydroxides and oxyhydroxide assisted by sonication. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 729-733, 2002.

ZHU, Y. et al. Mesoporous NiCo_2S_4 nanoparticles as high-performance electrode materials for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 584-590, 2015.

ZHUO, C.; LEVENDIS, Y. A. Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 4, 2014.