

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Gabriel Comini de Assis

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCARBONOS DERIVADOS DE REDES
METALORGÂNICAS DE COBRE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES
HÍBRIDOS**

Belo Horizonte (MG)

2025

Gabriel Comini de Assis

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCARBONOS DERIVADOS DE REDES
METALORGÂNICAS DE COBRE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES
HÍBRIDOS**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química Tecnológica.**

**Orientador: Prof. Dr. João Paulo Campos
Trigueiro**

**Coorientadora: Profa. Dra. Raquel Vieira
Mambrini**

CEFET-MG

Belo Horizonte, 2025

Gabriel Comini de Assis

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCARBONOS DERIVADOS DE REDES
METALORGÂNICAS DE COBRE PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES
HÍBRIDOS**

Trabalho de conclusão de curso de Bacharelado em

Química Tecnológica

CEFET-MG

Belo Horizonte, 23 de Julho de 2025

Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro

(orientador – CEFET-MG)

Flávio Santos Freitas

(avaliador – CEFET-MG)

Profa. Dra. Raquel Vieira Mambrini

(co-orientadora – CEFET-MG)

Danielle Diniz Justino

(avaliadora – CEFET-MG)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por tudo.

Agradeço aos meus pais e minha irmã, pois sem eles, nada disso seria possível.

Agradeço aos professores que contribuíram para a minha formação, em especial, meu orientador Dr. João Paulo, por todo ensinamento científico nos dois anos de iniciação científica e durante a execução deste trabalho. Agradeço também a minha coorientadora Raquel Mambrini, por toda ajuda e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos por todo apoio prestado nesses cinco anos e meio de graduação, vocês tiveram um papel fundamental. Agradeço especialmente à Gabriela Chaves por todo apoio emocional e psicológico nesses últimos dois anos, você foi mais que uma amiga, foi uma companheira nessa árdua caminhada. Agradeço também ao Tomaz Alves, pois além de uma participação ativa na síntese dos materiais, foi um grande amigo durante os longos dias de trabalho no Campus Gameleira.

Agradeço aos meus amigos do Grupo de Estudo em Materiais e Armazenamento de Energia por todo apoio e carinho durante meu período de trabalho no Campus Gameleira.

Agradeço também, a todos os colegas de curso que contribuíram para a minha formação acadêmica

Por fim, agradeço a mim, por não desistir, mesmo em meio a madrugadas de estudo, despertadores às 4:30 da manhã, ônibus em horário de pico. Encerro minha graduação sabendo que foi um longo e difícil, porém belo, ciclo.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDC: Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico ou Ácido Tereftálico

CDG: Carga e Descarga Galvanostática

C_{SP}: Capacitância Específica

Cu-MOF: Rede Metalorgânica com centro metálico de Cobre(II)

DCE: Dupla Camada Elétrica

DMF: N,N-dimetilformamida

DRX: Difractometria de Raios-X

DTG: Diferencial da curva Termogravimétrica

EDS: *Energy Dispersive Spectroscopy* ou Espectroscopia por Dispersão de Energia

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ou Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

ICTAC: *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* ou Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF: *Metalorganic framework* ou Rede Metalorgânica

MOF-5: Rede Metalorgânica – 5

NPC: *Nanoporous Carbon* ou Carbono Nanoporoso

ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU: Organização das Nações Unidas

PANI: Polianilina

PEH: Plano Externo de Helmholtz

PIH: Plano Interno de Helmholtz

P-NPC: Carbono Nanoporoso advindo de compósito com PANI

PTFE: Politetrafluoretileno

SC: Supercapacitores

TGA: *Thermogravimetric Analysis* ou Análise Termogravimétrica

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

VC: Voltametria Cíclica

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplo do funcionamento de uma célula a combustível alimentada por hidrogênio.....	3
Figura 2 – Esquema de funcionamento de um capacitor convencional.	4
Figura 3 – Dupla Camada Elétrica em um Supercapacitor	5
Figura 4 – Esquema de transferência de elétrons entre um composto/átomo eletroquimicamente ativo (B) e a superfície de um eletrodo (A).....	6
Figura 5 – Exemplo de um supercapacitor assimétrico híbrido	8
Figura 6 – Diagrama de Ragone	8
Figura 7 – Estrutura da MOF-5, onde azul representa o centro metálico Zn, vermelho indica o oxigênio, cinza indica o carbono e em amarelo, o poro associado a essa estrutura cristalina..	10
Figura 8 - Forma reduzida e oxidada da polianilina.....	12
Figura 9 – Diferentes estados de oxidação e características da polianilina.....	12
Figura 10 – Representação da (a) interação MOF, eletrólito e elétron e (b) interação entre MOF, polianilina, eletrólito e elétron (b)	13
Figura 11 - Esquema de Síntese da Cu-MOF	16
Figura 12 - Esquema de trocas de solventes.....	17
Figura 13 - Purificação da anilina em destilação por arraste à vapor.....	18
Figura 14 - Esquema de síntese do compósito PANI/Cu-MOF.....	19
Figura 15 - Célula eletroquímica de três eletrodos.....	22
Figura 16 - Diagrama de Nyquist com indicação dos diferentes processos eletroquímicos e a região de frequência de seu aparecimento.....	24
Figura 17 - Curvas termogravimétricas dos materiais Cu-MOF, 0,02 PANI/Cu-MOF, 0,01 PANI/Cu-MOF, 0,005 PANI/Cu-MOF e PANI, as respectivas derivadas e ampliação da curva DTG (350 °C a 900 °C).....	26
Figura 18 - Espectros FTIR dos materiais Cu-MOF, PANI e o compósito 0,02 PANI/Cu-MOF e representação estrutural do ácido tereftálico e polianilina na forma base esmeraldina.....	28
Figura 19 - Espectros FTIR dos materiais sintetizados e Pirolisados	29

Figura 20 - Difratoograma da amostra de Cu-MOF	30
Figura 21 - Difratoograma das amostras de Cu-MOF pirolisada nas diferentes temperaturas: .	31
Figura 22 - Imagens MEV para a amostra de Cu-MOF.....	31
Figura 23 - Mapas e espectro de EDS da Cu-MOF	32
Figura 24 - Imagens MEV da amostra de Cu-MOF pirolisadas nas diferentes temperaturas. .	33
Figura 25 - Histogramas com distribuição normal do diâmetro médio das partículas após a etapa de pirólise em diferentes temperaturas.	34
Figura 26: Mapas e espectro de EDS dos elementos O, C e Cu para a amostra de Cu-MOF pirolisada na temperatura de 600 °C.	35
Figura 27 - Mapas e espectro de EDS dos elementos O, C e Cu para a amostra de Cu-MOF pirolisada na temperatura de 900 °C.	36
Figura 28 - Imagens MEV do compósito 0,02 PANI/Cu-MOF antes e após a pirólise.....	37
Figura 29 - Mapas de EDS dos elementos C, O, Cu, N e Cl para o compósito 0,02 PANI/Cu-MOF.....	38
Figura 30 - Variação da corrente em relação a voltagem para as amostras NPC-600, NPC-750, NPC 900, 0,02 P-NPC-900, 0,01-P-NPC-900 e 0,005 P-NPC-900	39
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos da amostra Cu-MOF pirolisada nas temperaturas de 600, 750 e 900 °C em (a) 100 e (b) 5 mV s ⁻¹ com valores que representam o potencial (em Volt) de cada evento redox.	41
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos da amostra Cu-MOF e compósitos PANI/Cu-MOF Pirolisados a 900 °C em (a) 100 e (b) 5 mV s ⁻¹	43
Figura 33 - Gráficos CDG da Cu-MOF pirolisadas em diferentes temperaturas nas densidades de corrente de (a) 0,1 e (b) 0,05 A g ⁻¹	44
Figura 34 - Variação da capacitância da amostra de Cu-MOF pirolisada em diferentes temperaturas em relação a densidade de corrente.	46
Figura 35 - Gráficos CDG dos diferentes compósitos Pirolisados em 900 °C nas densidades de corrente de a) 0,5 e b) 0,05 A g ⁻¹	46
Figura 36 - <i>Rate Capability</i> dos diferentes compósitos pirolisados a 900 °C	48

Figura 37 - Diagrama de Nyquist para as amostras de Cu-MOF pirolisadas. (a) toda a região de frequência analisada e (b) região de alta frequência.....48

Figura 38 - Diagrama de Nyquist para as amostras de compósitos pirolisados. (a) toda a região de frequência analisada e (b) região de alta frequência.....49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diâmetros e Desvio padrão calculado para o diâmetro das esferas de cada material.....	35
Tabela 2: Valores de resistividade de condutividade das amostras estudadas.	40
Tabela 3: Valores de capacitância obtidos para cada uma das temperaturas de calcinação da Cu-MOF em diferentes densidades de corrente.	45
Tabela 4: Valores de capacitância obtidos a partir de todos os compósitos pirolisados a 900 °C.....	47

RESUMO

A demanda energética global vem aumentando nos últimos anos, juntamente com a preocupação quanto à geração de energia limpa. Entretanto, tais fontes apresentam caráter oscilatório, com períodos de alta e baixa obtenção. Nesse cenário os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia se tornaram alvos de diversos estudos, principalmente os pseudocapacitores, que mesclam caráter capacitivo e faradáico. Sendo assim, a geração de materiais carbonáceos dopados com elementos metálicos eletroquimicamente ativos se tornou alvos de estudos e o processo de pirólise de redes metalorgânicas (MOF) ganhou foco. No presente trabalho, objetivou-se a construção de um pseudocapacitor, cujo eletrodo de trabalho tratou-se da rede metalorgânica Cu-MOF pirolisada em diferentes temperaturas para avaliar a melhor condição de calcinação. Após esta determinação, foi adicionada uma fonte secundária de carbono ao processo de pirólise, o polímero condutor polianilina (PANI). O desempenho eletroquímico dos materiais foi testado e os picos de oxidação e redução referente ao elemento metálico ficaram evidentes, mostrando o sucesso da síntese da MOF e pirólise dela em diferentes temperaturas. Ademais, foram obtidos valores 110,1, 95,4 e 115,4 F.g⁻¹ de capacitância na densidade de corrente de 0,05 A.g⁻¹ para as temperaturas de 600, 750 e 900 °C respectivamente. Com a adição do polímero condutor ao processo de pirólise a 900 °C os valores de capacitância nessa densidade de corrente foram menores, entretanto foi observado um desempenho eletroquímico satisfatório em densidades mais altas, com destaque para o material, 0,01 P-NPC-900 que atingiu valores de 19,1 F.g⁻¹ de capacitância específica na densidade de corrente de 1,5 A.g⁻¹.

Palavras-chave: Pseudocapacitores. Rede Metalorgânica. Polianilina

ABSTRACT

The global energy demand has been increasing in recent years, along with concerns regarding the generation of clean energy. However, such sources present an oscillatory nature, with periods of high and low availability. In this context, electrochemical energy storage devices have become the focus of various studies, especially pseudocapacitors, which combine capacitive and faradaic behavior. Thus, the development of carbon-based materials doped with electrochemically active metallic elements has gained attention, and the pyrolysis of metal-organic frameworks (MOFs) has emerged as a promising approach. In the present work, the objective was to construct a pseudocapacitor, using a working electrode composed of Cu-MOF pyrolyzed at different temperatures to evaluate the optimal calcination condition. After determining the best condition, a secondary carbon source, the conductive polymer polyaniline (PANI), was added to the pyrolysis process. The electrochemical performance of the materials was tested, and the oxidation and reduction peaks related to the metallic element were evident, confirming the successful synthesis and pyrolysis of the MOF at different temperatures. Furthermore, specific capacitance values of 110.1, 95.4, and 115.4 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ were obtained at a current density of $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ for pyrolysis temperatures of 600, 750, and 900 °C, respectively. With the addition of the conductive polymer during the pyrolysis process at 900 °C, lower capacitance values were observed at this current density; however, satisfactory electrochemical performance was achieved at higher current densities, with emphasis on the material 0.01 P-NPC-900, which reached a specific capacitance of $19.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $1.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

Keywords: Pseudocapacitors. Metal-Organic Framework. Polyaniline.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	2
2.1.	Sistemas de Armazenamento de Energia	2
2.2.	Supercapacitores.....	4
2.3.	Tipos de supercapacitores.....	7
2.3.1.	Supercapacitores simétricos e assimétricos.....	7
2.4.	Supercapacitores híbridos	7
2.5.	MOFs para aplicação em supercapacitores	9
2.5.1.	MOFs puras e seus compósitos	9
2.5.1.1.	MOFs e Polianilina.....	11
2.5.2.	Eletrodos de carbono preparados através do uso de MOFs como <i>templates</i>	13
3.	OBJETIVOS	15
3.1.	Objetivos gerais	15
3.2.	Objetivos específicos.....	15
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1.	Síntese da Cu-MOF	15
4.2.	Pirólise da MOF em diferentes temperaturas.....	17
4.3.	Calcinação da MOF com uma fonte adicional de carbono.....	17
4.4.	Caracterizações físico-químicas dos materiais	20
4.4.1.	Análise Termogravimétrica	20
4.4.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	20
4.4.3.	Difração de Raios-X	21

4.4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	21
4.4.5.	Caracterizações Eletroquímicas.....	21
4.4.5.1.	Voltametria Cíclica	22
4.4.5.2.	Carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica).....	23
4.4.5.3.	Impedância Eletroquímica	24
4.4.5.4.	Medida de resistividade pelo método 4 pontas	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	26
5.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	27
5.3.	Difração de Raios-X	30
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	31
5.5.	Ensaio Eletroquímico	39
5.5.1.	Medida de resistividade pelo método de 4 pontas	39
5.5.2.	Voltametria Cíclica	41
5.5.3.	Carga e Descarga Galvanostática	44
5.5.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	48
6.	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	52
	ANEXO A – Espectros FTIR Dos Compósitos 0,02 PANI/Cu-MOF 0,01 PANI/Cu-MOF e 0,02 PANI/Cu-MOF.....	56
	ANEXO B – Espectros FTIR dos materiais 0,02 P-NPC-900, 0,01 P-NPC-900 e 0,005 P-NPC-900.....	56

1. INTRODUÇÃO

Em 2024, o consumo global de energia primária aumentou cerca de 4,3% em relação à 2023 e pela primeira vez, a quantidade de dióxido de carbono emitida para a atmosfera proveniente da obtenção de energia, ultrapassou o valor de 37,8 gigatoneladas de CO₂, valor 0,8% maior do que o registrado no ano anterior. Paralelamente ao aumento do consumo de energia, a participação das fontes renováveis na demanda energética mostrou um crescimento de 0,4%, enquanto a participação das fontes fósseis caiu na mesma porcentagem. (BP, 2024; IEA 2025). A junção destes dados evidencia o aumento da necessidade global de energia, bem como a busca por migração de fontes não renováveis para renováveis.

A busca por essa migração é fruto de um esforço global para a redução dos impactos ambientais, sobretudo daqueles causados pelo aquecimento global, cuja origem está intrinsecamente ligada à emissão de gases de efeito estufa. A agenda 2030 que conta com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ONU) e o Acordo de Paris, que estabelece o teto de 2 °C e a meta de 1,5 °C como limite do aquecimento global até o fim do século XXI são exemplos desses esforços. Estudos demonstram que a década de 2020 é decisiva para atingir estes objetivos (BERTRAM et al., 2021). Por este motivo, a busca por energia oriunda de fontes renováveis, como a energia solar, hidrelétrica e eólica, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, a fim de atender a demanda energética global e a necessidade urgente de redução dos impactos ambientais proveniente da queima de combustíveis fósseis (ZHAO et al., 2023).

Um dos desafios enfrentados para a completa migração da matriz energética, está relacionado com a intermitência das fontes de energia renovável surgindo então a necessidade de realizar a estocagem e distribuição equalizada da mesma (Xu et al., 2020; Zhao et al., 2023). Dentro dessa necessidade, os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, merecem destaque, pois são capazes de armazenar e redistribuir de forma uniforme a energia, conforme seja necessário (Xu et al., 2020).

As baterias armazenam energia elétrica através de reações de oxirredução, ou intercalação de íons na estrutura cristalina de um determinado composto, como ocorre nas baterias de íon lítio (Goodenough; Park, 2013). Já os supercapacitores armazenam energia por meio de um processo eletrostático, baseado na formação de uma dupla camada elétrica na superfície da estrutura porosa de determinados materiais, geralmente compostos por carbono, redes metalorgânicas, óxidos metálicos, entre outros (Shao et al., 2018).

Quando comparados às baterias, os supercapacitores apresentam uma elevada ciclabilidade, podendo atingir até 100.000 ciclos de carga e descarga completos, liberando energia em um curto intervalo de tempo, além de elevada estabilidade e desempenho (Shao et al., 2018; Xu et al., 2020). Entretanto, quando comparado às baterias, os supercapacitores mostram menor densidade de energia, que é um dos desafios atuais para o aprimoramento destes dispositivos (Shao et al., 2018). Para isso, os eletrodos convencionais baseados em materiais carbonáceos vêm sendo substituídos, por exemplo, por compósitos formados por um material de carbono condutor e um composto eletroquimicamente ativo, como óxidos metálicos, redes metalorgânicas, MXenes, entre outros. Tais sistemas são conhecidos como pseudocapacitores (Shao et al., 2018; Xu et al., 2020; Zhao et al., 2023).

Dessa forma, a preparação de um material carbonáceo dopado com um elemento eletroquimicamente ativo pode resultar em uma maior densidade de energia (Li et al., 2021). Nesse contexto, a pirólise de redes metalorgânicas surge como uma alternativa promissora, pois permite a conversão da estrutura orgânica em carbono amorfo, incorporando átomos do centro metálico — preferencialmente eletroquimicamente ativos — o que torna esse material ideal para aplicação como eletrodo de trabalho em pseudocapacitores. (Cao et al., 2022).

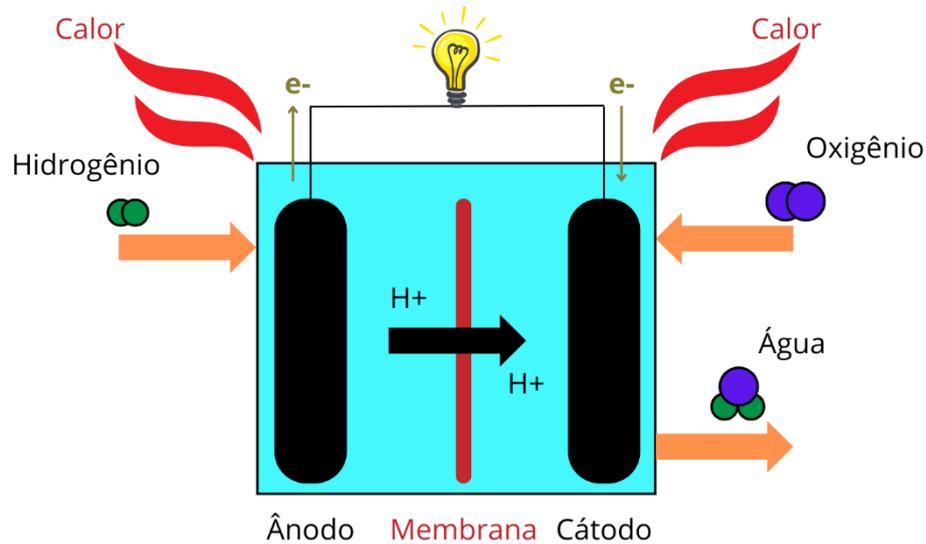
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Sistemas de Armazenamento de Energia

A migração de energias fósseis para renovável está diretamente atrelada à necessidade da estocagem eficiente e barata de energia, por este motivo, atualmente, têm sido desenvolvidos diversos sistemas de armazenamento de energia, entre os quais se destacam as baterias e os supercapacitores (Dunn; Kamath; Tarascon, 2011).

Por outro lado, as células a combustível não armazenam energia, mas sim convertem energia química em energia elétrica com elevada eficiência. Esses sistemas são abastecidos de maneira contínua com combustível, como propano, gás natural ou de maneira mais comum e ecologicamente correta, o hidrogênio (Dunn; Kamath; Tarascon, 2011). A outra via da célula é alimentada com oxigênio para que ocorram as reações de oxirredução gerando uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Exemplo do funcionamento de uma célula a combustível alimentada por hidrogênio



Fonte: Autor Próprio

Esse tipo de sistema requer um eletrólito de alta densidade, condutividade iônica e resistência térmica e química. Além disso, os eletrodos precisam apresentar alta área superficial e alta condutividade elétrica. Outro pré-requisito para a montagem deste sistema é a viabilidade econômica (Carmo et al., 2013). Hoje, para este tipo de sistema, busca-se reutilizar a água para gerar hidrogênio verde e oxigênio, garantindo que a energia não seja totalmente consumida no processo de eletrólise da água (Carmo et al., 2013).

Diferentemente das células a combustível, as baterias armazenam energia por meio de transformações químicas nos materiais de eletrodo e eletrólito. Esse tipo de sistema é composto por dois eletrodos: um positivo, conhecido como cátodo e um negativo conhecido como ânodo, sendo que a polaridade pode ser invertida durante o processo de carga. Ambos são separados por um eletrólito que permite a transferência de íons entre os eletrodos e completa o circuito interno da célula (Dunn; Kamath; Tarascon, 2011). Quando os eletrodos são conectados externamente, durante um processo de descarga, as reações eletroquímicas geram um fluxo de elétrons, do ânodo para o cátodo, gerando uma corrente elétrica no circuito externo que pode ser utilizada conforme a aplicação desejada (Li et al., 2018b).

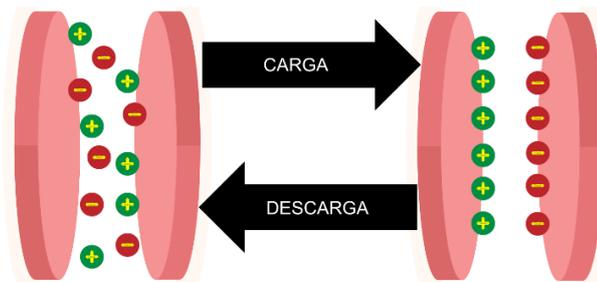
As baterias podem ser divididas em duas grandes classes: primárias e secundárias. As baterias primárias não são recarregáveis e isso ocorre principalmente devido à irreversibilidade das reações químicas que levam ao esgotamento do material que compõe os eletrodos. Já as secundárias são baterias recarregáveis, já que as reações químicas podem ser revertidas devido a um fornecimento externo de energia (Li et al., 2018b).

A bateria recarregável mais usual na indústria e nos eletrodomésticos é a bateria de íon-lítio. As baterias de íon lítio são basicamente constituídas de um cátodo que contém lítio em sua estrutura, como o LiFePO_4 e o LiCoO_2 , e um ânodo, geralmente composto por material carbonáceo, que seja capaz de acomodar os íons Li^+ em sua estrutura interna através de um processo de intercalação (Whittingham, 2004). Durante o processo de carga, os íons de lítio migram da estrutura do cátodo para o ânodo e durante a descarga, o processo contrário acontece. A grande vantagem das baterias de íon lítio está na reversibilidade das inserções e desinserções do Li^+ nas estruturas dos eletrodos. Esse sistema possui uma longa vida útil, elevada capacidade específica, além de não exibir o efeito memória, muito comum em outras baterias secundárias (Whittingham, 2004).

2.2. Supercapacitores

Os capacitores convencionais são uma classe de dispositivos de armazenamento de energia que utilizam dois eletrodos de alta condutividade, separados por um material dielétrico. Como mostrado na Figura 2, armazenam energia por meio do acúmulo de cargas opostas nos eletrodos, quando submetidos a uma diferença de potencial, não envolvendo a presença de um eletrólito.

Figura 2 – Esquema de funcionamento de um capacitor convencional.



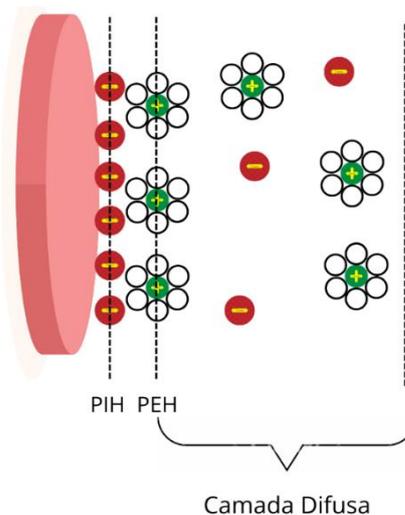
Fonte: Autor Próprio

Diferentemente dos capacitores convencionais, o desempenho de um supercapacitor (SC) está diretamente associado aos mecanismos e à cinética das reações eletroquímicas (Li et al., 2021). A estrutura dos materiais ativos e as interfaces determinam parâmetros importantes como difusão de íons, condução de elétrons e transferência de carga. Aumentar a capacitância exige que as interações entre o eletrodo e os íons sejam maximizadas e por este motivo a preparação de materiais que contenham alta densidade de sítios ativos é fundamental (Shao et al., 2018b). Nesse cenário, os supercapacitores ganham destaque, pois a principal diferença em relação aos capacitores convencionais está na elevada área superficial dos eletrodos, na

presença do eletrólito e nos mecanismos de armazenamento, como formação de dupla camada elétrica e processos pseudocapacitivos (faradaicos), resultando em uma capacitância e densidade de energia superiores às dos capacitores convencionais.

Dois tipos de mecanismos podem ocorrer na interface eletrodo/eletrólito em um supercapacitor e são responsáveis pelo armazenamento da energia. O primeiro é a formação da dupla camada elétrica (DCE), que é a adsorção física ou química de íons na superfície do eletrodo. A DCE ocorre quando íons de carga contrária a carga do eletrodo se aproximam dos sítios ativos, formando uma primeira camada rígida de íons adsorvidos conhecida como Plano Interno de Helmholtz (PIH) (Li et al., 2021). Em seguida, devido ao forte campo de íons de carga contrária, ocorre a aproximação de íons de carga igual à do eletrodo e contrária à do primeiro plano. Assim, forma-se uma segunda camada de íons geralmente solvatados e não adsorvidos, formando um plano conhecido como Plano Externo de Helmholtz (PEH) (Li et al., 2021). A partir deste ponto, inicia-se a camada difusa onde os íons estão menos ordenados. A Figura 3, mostra o processo de formação da dupla camada elétrica.

Figura 3 – Dupla Camada Elétrica em um Supercapacitor



Fonte: Autor Próprio

A capacitância de um supercapacitor baseado em formação de DCE pode ser calculado através da Equação 1:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

em que ϵ_r e ϵ_0 são as constantes dielétricas do eletrólito e do vácuo, respectivamente, A é área da superfície ativa acessível aos íons do eletrólito e d é a espessura efetiva da dupla camada elétrica (Li et al., 2021).

O segundo mecanismo que pode ocorrer na interface eletrodo/eletrólito é conhecido como processo faradáico. Nele, reações eletroquímicas ocorrem com os íons adsorvidos ou

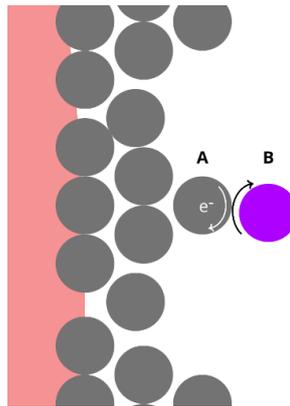
próximos da superfície, e por este motivo a densidade de energia pode ser aumentada de 10 a 100 vezes em comparação aos processos que envolvem somente a formação de DCE (Deng et al., 2019). A quantidade de carga transferida e o potencial do processo faradáico, como indicado na equação 2:

$$E \sim E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (2)$$

em que E é o potencial da célula eletroquímica, E° é o potencial padrão, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday e X representa a proporção da estrutura de poros ocupada internamente ou na superfície (Li et al., 2021).

Por este motivo, a proximidade entre os compostos eletroquimicamente ativos e a superfície do eletrodo é essencial para que ocorra a transferência de elétron. A Figura 4, mostra a transferência de elétrons entre esses compostos.

Figura 4 – Esquema de transferência de elétrons entre um composto/átomo eletroquimicamente ativo (B) e a superfície de um eletrodo (A)



Fonte: Autor Próprio

Atualmente, muitos estudos têm procurado otimizar o desempenho dos supercapacitores por meio de diversas abordagens, tais como o aumento da área superficial dos eletrodos, favorecendo a adsorção de íons na superfície do material; a melhoria da difusão iônica e da condutividade elétrica; e a produção de compósitos baseados em materiais carbonáceos combinados com componentes eletroquimicamente ativos, com o objetivo de aumentar a estabilidade e a densidade de energia (Pokharel et al., 2021). A integração dos mecanismos de armazenamento de energia por reações faradáicas e pela formação de dupla camada elétrica dá origem a uma subclasse de capacitores conhecida como pseudocapacitores (Shao et al., 2018b).

2.3. Tipos de supercapacitores

2.3.1. Supercapacitores simétricos e assimétricos

Ao classificar um supercapacitor como simétrico ou assimétrico, geralmente faz-se referência ao dispositivo como um todo, e não apenas a um dos eletrodos, como mencionado anteriormente. Inicialmente, os supercapacitores eram compostos por dois eletrodos idênticos, sendo, portanto, classificados como simétricos. No entanto, com o objetivo de aumentar a quantidade de energia armazenada e a eficiência energética, esses sistemas passaram por modificações e testes, resultando no desenvolvimento dos supercapacitores assimétricos (Shao et al., 2018b).

De maneira ampla, um supercapacitor assimétrico é um dispositivo que possui qualquer distinção entre os dois eletrodos que o compõem. Existem muitas variações, como a mudança de aspectos físicos, químicos e mecanismo de armazenamento de energia (capacitivo/faradáico). Todos estes fatores alteram a simetria do dispositivo (Shao et al., 2018b).

Dentro da classe de supercapacitores assimétricos, existem os que possuem dois eletrodos capacitivos, ou seja, armazenam energia através da formação da dupla camada elétrica, em que a assimetria pode ocorrer com variação de área, espessura, massa ou condutividade do material.

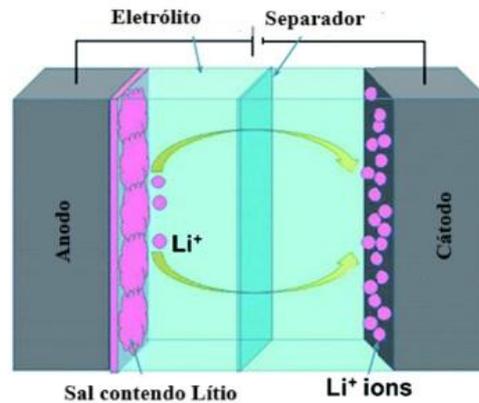
Existem também os supercapacitores assimétricos constituído de um eletrodo capacitivo e um eletrodo com comportamento faradáico. Dessa maneira ocorre assimetria pela composição do material e pelo mecanismo de armazenamento de energia, em que um armazena por meio da DCE e outro armazena através de processos de oxirredução. Esses dispositivos também são conhecidos como supercapacitores híbridos.

2.4. Supercapacitores híbridos

Como mencionado acima, supercapacitores híbridos são dispositivos onde um eletrodo armazena energia através da formação de dupla camada elétrica, enquanto o outro eletrodo armazena através de processos de oxirredução (faradáicos). Atualmente, as pesquisas direcionadas para estes dispositivos utilizam um eletrodo de material carbonáceo, como nanotubos de carbono, grafeno, e carvão ativado (Simon; Gogotsi, 2008). O eletrodo que realiza

processos faradáicos, geralmente é composto de óxidos, metais de transição, polímeros condutores, redes metalorgânicas e carbonos dopados (Shao et al., 2018b). A Figura 5, mostra um supercapacitor híbrido onde um eletrodo é um material carbonáceo e o outro eletrodo é um sal de lítio, responsável pelo caráter faradáico do supercapacitor híbrido.

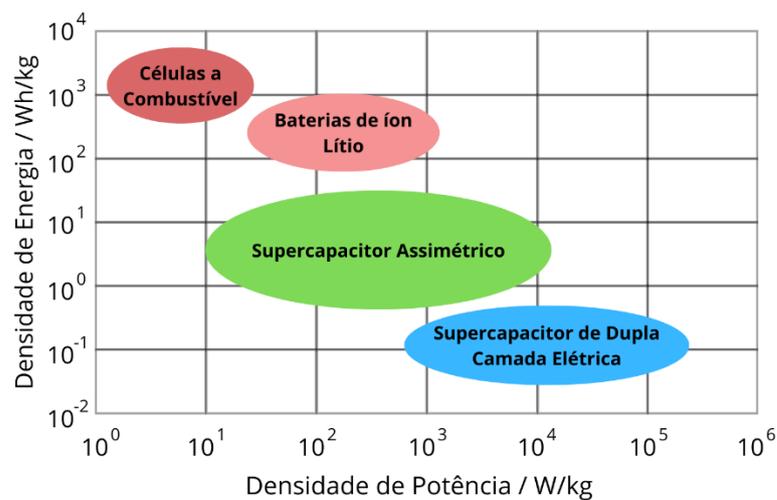
Figura 5 – Exemplo de um supercapacitor assimétrico híbrido



Fonte: Adaptado de Lee et al., 2022

Neste tipo de dispositivo, a alta capacitância é atribuída ao eletrodo faradáico, em razão dos processos redox, enquanto a elevada potência e a estabilidade cíclica são associadas ao eletrodo capacitivo. O supercapacitor híbrido procura combinar essas características essenciais, visando à construção de um dispositivo de alto desempenho, capaz de oferecer elevados valores de densidade de energia e potência, conforme ilustrado no diagrama de Ragone (Figura 6) (Simon; Gogotsi, 2008):

Figura 6 – Diagrama de Ragone



Fonte: Adaptado de SHAO et al., 2018b

O clássico diagrama de Ragone ilustra como os supercapacitores assimétricos — categoria que inclui os supercapacitores híbridos — ocupam posição intermediária entre as

baterias de íon lítio e os supercapacitores de dupla camada elétrica. Esta classe de dispositivos apresenta simultaneamente uma boa densidade de energia (Wh kg^{-1}), que indica a quantidade total de energia armazenada, e uma elevada densidade de potência, que reflete a rapidez com que essa energia pode ser disponibilizada. Dessa forma, os supercapacitores híbridos, ao combinarem características capacitivas e faradáicas, ocupam uma posição intermediária entre as baterias e os supercapacitores de dupla camada elétrica (Shao et al., 2018b).

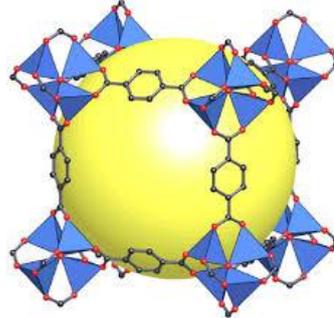
2.5. MOFs para aplicação em supercapacitores

2.5.1. MOFs puras e seus compósitos

Conforme citado no item anterior, um supercapacitor assimétrico híbrido é constituído de um eletrodo de material carbonáceo e outro capaz de realizar processos redox. Nesse sentido, diversos materiais têm sido pesquisados como possíveis alternativas para a preparação de eletrodos faradáicos de supercapacitores híbridos, dentre eles, as Redes Metalorgânicas ou *Metal Organic Framework* (MOF). Essa classe de materiais vem ganhando destaque devido à elevada área superficial, aplicabilidade, e estrutura adaptável (Baumann et al., 2019; Sheberla et al., 2017).

Uma rede metalorgânica, que é um tipo de polímero de coordenação, consiste em um material com estrutura cristalina constituída de um centro metálico coordenado a ligantes orgânicos. MOFs que possuem centros metálicos eletroquimicamente ativos, como cobre, níquel, cobalto, ferro e nióbio, são alvo de inúmeras pesquisas voltadas para o armazenamento de energia devido a elevada área superficial, estabilidade química e reações faradaicas que ocorrem no centro metálico, que contribuem para um aumento do desempenho do sistema eletroquímico (Baumann et al., 2019). Uma estrutura tridimensional de uma rede metalorgânica pode ser exemplificada pela Figura 7.

Figura 7 – Estrutura da MOF-5, onde azul representa o centro metálico Zn, vermelho indica o oxigênio, cinza indica o carbono e em amarelo, o poro associado a essa estrutura cristalina



Fonte: Li et al., 1999

Como mostrado na equação 1 (seção 3.2) , a área superficial acessível aos íons do eletrólito é um importante parâmetro para o bom desempenho de um supercapacitor (Xu et al., 2020). A acessibilidade dos íons à superfície de um eletrodo, está diretamente associada ao diâmetro dos poros que o compõem. Nesse cenário, as MOF's, apresentam uma grande variação de combinações entre metais e ligantes, que resultam em estruturas cristalinas com diâmetros de poros variados. Assim, é possível buscar um composto específico com o diâmetro de poro desejado (Baumann et al., 2019; Sheberla et al., 2017; Xu et al., 2020). Por isso, é possível promover uma maior compatibilidade entre o material que compõe o eletrodo e os íons do eletrólito.

Em 2014, Choi e colaboradores realizaram testes com vinte e três redes metalorgânicas distintas, utilizando-as para preparar um composto de MOF/grafeno como eletrodo de trabalho para estudos em armazenamento de energia. A partir deste trabalho, os autores concluíram que: i) Os cristais de MOF estudados não apresentaram boa condutividade elétrica, necessitando da adição de um material condutor (grafeno), para contribuir com a formação da DCE; ii) MOF-s bimetálicas apresentaram os maiores valores de capacitância devido a ocorrência de reações de oxirredução, entretanto, devido ao mesmo motivo, também apresentaram baixa ciclabilidade; iii) A compatibilidade entre diâmetro dos poros e tamanho dos íons do eletrólito também influencia o desempenho eletroquímico dos dispositivos (Choi et al., 2014). Nesse estudo, a rede metalorgânica de cobre nHKUST-1 preparadas com grafeno, bons valores de capacitância foram obtidos, atingindo cerca de $0,296 \text{ F cm}^{-3}$, valores bem mais elevados que a rede metalorgânica pura, que atingiu $0,041 \text{ F cm}^{-3}$. O mesmo composto, com ausência de cristalinidade e porosidade teve desempenho eletroquímico ainda mais prejudicado, atingindo apenas $0,028 \text{ F cm}^{-3}$.

Mesmo que haja exceções (Sheberla et al., 2017), uma característica muito observada em uma ampla gama de estudos é a necessidade de um efeito sinérgico entre um material condutor e as MOFs para maximizar o desempenho eletroquímico. Os materiais mais utilizados para a preparação dos compósitos são materiais de carbono (grafeno, carvão ativado ou nanotubos de carbono), polímeros condutores (polianilina), partículas metálicas (ouro ou platina) ou óxidos metálicos (dióxido de manganês ou óxido de níquel) (Choi et al., 2014; Xu et al., 2020)

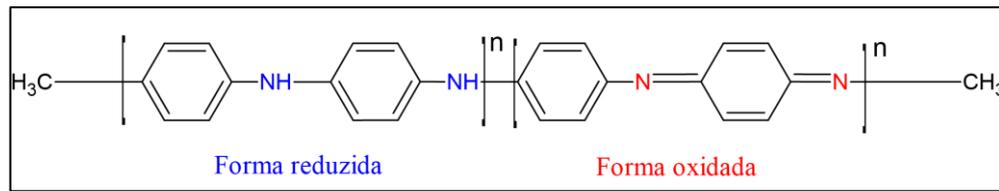
O tipo de material utilizado para a preparação do compósito depende da finalidade desejada do dispositivo, como, a utilização de materiais de carbono para melhorar a condutividade, estabilidade, aumento da ciclabilidade e maiores taxas de carga e descarga. Já a incorporação de materiais redox ativos pode gerar um material híbrido capaz de armazenar energia de forma eletrostática (por meio da DCE) e eletroquímica (através de processos faradáicos).

Nesse contexto, os compósitos formados por polímeros condutores e redes metalorgânicas (MOFs) com centros metálicos eletroquimicamente ativos têm despertado grande interesse. Esses materiais combinam a elevada área superficial característica das MOFs com a condutividade elétrica proporcionada pelo polímero, além de possibilitar processos faradáicos associados ao centro metálico e, potencialmente, reações redox adicionais promovidas pelo próprio polímero (Shao et al., 2018a).

2.5.1.1. MOFs e Polianilina

A Polianilina (PANI) tem ganhado um grande destaque dentro dos materiais utilizados para a preparação de eletrodos de trabalho de supercapacitores, por meio de compósitos com redes metalorgânicas. Este polímero possui uma boa estabilidade química, baixo custo e fácil obtenção. A polianilina pode possuir oxidações e reduções ao longo da cadeia polimérica, gerando uma estrutura química com ligações simples e duplas alternadas, formando um sistema denominado pi-conjugado, característico de polímeros condutores, conforme pode ser observado na Figura 8 abaixo (FAEZ et al., 2000).

Figura 8 - Forma reduzida e oxidada da polianilina



Fonte: Autor Próprio

A condutividade desse polímero varia de acordo com o grau de oxidação ou redução da cadeia polimérica. O processo de alteração de NOX ocorre predominantemente através da presença/adição de ácidos ou bases. Considerando uma escala onde $y = 1$ indica uma estrutura polimérica totalmente reduzida e $y = 0$ uma estrutura totalmente oxidada, os diferentes graus de oxidação da PANI geram nomes distintos para esse polímero. Em $y = 0,0$ o polímero é chamado de Pernigralina e apresenta uma coloração violeta; em $y = 0,25$ tem-se Nigranilina; em $y = 0,75$ é obtido a Protoesmeraldina; em $y = 1$, tem-se a Leucoesmeraldina com uma coloração amarela. Todas estas formas apresentam condutividade baixa. Para $y = 0,5$ existem duas opções, a forma base esmeraldina, com coloração azulada, a qual possui uma baixa condutividade. Entretanto, após reagir com ácidos, como ácido clorídrico há o surgimento de cargas ao decorrer da cadeia polimérica, mudando a coloração de azul para verde e a base esmeraldina passa a ser denominada sal esmeraldina. Essa forma da polianilina apresenta uma grande condutividade e uma boa área superficial, sendo importante para dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia. (MACDIARMID; EPSTEIN, 1989). A Figura 9 mostra os diferentes estados de oxidação e características da polianilina.

Figura 9 – Diferentes estados de oxidação e características da polianilina

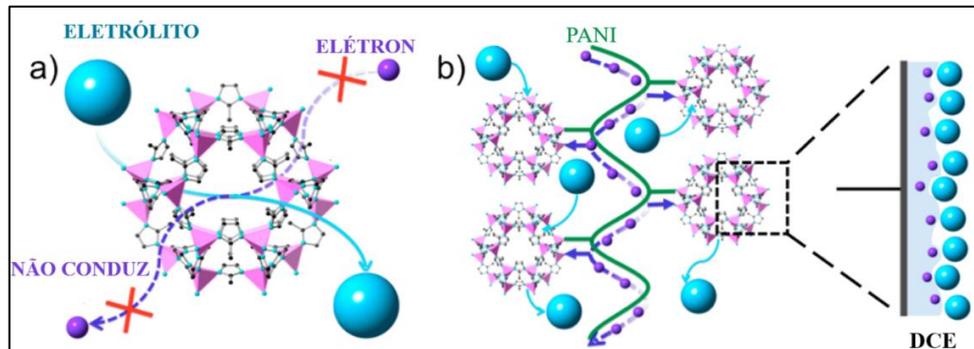
Estados de oxidação	Estrutura	Cor / Características
Leucoesmeraldina		Amarela / Completamente reduzida
Base Esmeraldina		Azul / Parcialmente oxidada
Sal Esmeraldina		Verde / Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Violeta / Completamente oxidada

Fonte: Adaptado de FAEZ et al., 2000

Por esse motivo, o compósito formado por uma rede metalorgânica (MOF) e polianilina na forma de sal esmeraldina desperta grande interesse na área de armazenamento de energia. Nesse sistema, a cadeia polimérica, organizada em nanofibras, atua como condutora de elétrons até a superfície da MOF, onde ocorre a formação da dupla camada elétrica, além de permitir a realização de processos de oxidação e redução promovidos pela própria polianilina (Shao et al.,

2018a; Wang et al., 2015). A Figura 10 mostra como a polianilina conduz os elétrons até a superfície da rede metalorgânica.

Figura 10 – Representação da (a) interação MOF, eletrólito e elétron e (b) interação entre MOF, polianilina, eletrólito e elétron (b)



Fonte: Adaptado de WANG et al., 2015

O esquema acima exemplifica o transporte de elétrons através da PANI até a superfície porosa de uma rede metalorgânica (Wang et al., 2015). Diversas estratégias para maximizar este transporte estão sendo estudadas. Dentre essas estratégias, destaca-se a polimerização *in situ* da anilina. Este processo se baseia na inserção de monômeros de anilina na superfície porosa da MOF, para que, quando ocorrer a polimerização, estes monômeros adsorvidos formem a cadeia polimérica em toda a estrutura porosa da MOF e possam, assim, contribuir para o transporte de elétrons em toda a superfície da rede metalorgânica (Shao et al., 2018a).

2.5.2. Eletrodos de carbono preparados através do uso de MOFs como *templates*

Além do uso direto das MOFs como eletrodos de trabalho e da preparação de compósitos destas com materiais condutores, nos últimos anos, as redes metalorgânicas têm sido usadas como precursores de materiais de carbono através de processos de pirólise controlada. Isso ocorre porque as MOFs possuem ligantes orgânicos que, durante o processo de tratamento térmico, são convertidos em carbono, enquanto os centros metálicos atuam como dopantes do material resultante (Liu et al., 2008; Xu et al., 2020).

A preparação de carbonos porosos com espécies eletroquimicamente ativas é um processo importante no âmbito do armazenamento de energia, uma vez que o material resultante realizará tanto processos de formação de dupla camada elétrica, quanto processos faradáicos. Como citado anteriormente, eletrodos onde o mecanismo de armazenamento é majoritariamente faradáico, apesar dos elevados valores de capacitância, há desvantagens na ciclabilidade, enquanto esses pontos (positivos e negativos) se invertem nos materiais carbonáceos. Por esse

motivo, um material de carbono, com elevada área superficial, dopado com elementos metálicos pode possuir elevados valores de capacitância e boa ciclabilidade.

Há relatos de destruição completa da rede cristalina de MOF, resultando em um material amorfo, poroso e com elevada condutividade (Xu et al., 2020). Esses materiais podem apresentar comportamentos eletroquímicos distintos e podem ser direcionados para aplicações específicas, conforme os requisitos de desempenho, como elevada densidade de energia, alta condutividade ou estabilidade cíclica, exigidos em dispositivos como supercapacitores, baterias ou sensores.

A MOF-5 é de uma das redes metalorgânicas mais estudadas para a produção de carbonos porosos. Diversas abordagens têm sido exploradas com o objetivo de maximizar o seu desempenho eletroquímico, incluindo a síntese da MOF na presença de óxido de grafeno e a polimerização de álcool furfurílico visando à interligação dos mesoporos da sua estrutura cristalina (Liu et al., 2008; Wang et al., 2016).

Dessa forma, a síntese de uma MOF, inspirada na MOF-5, contendo um centro metálico eletroquimicamente ativo, como o cobre, seguida da preparação de um compósito e posterior pirólise, pode levar à obtenção de um material carbonáceo com elevada área superficial e bom desempenho eletroquímico. A utilização da polianilina como fonte secundária de carbono durante a pirólise revela-se uma estratégia promissora, uma vez que este polímero pode favorecer a interconexão dos poros da Cu-MOF, contribuindo para a formação de uma estrutura carbonácea altamente porosa. Além disso, a presença de nitrogênio na estrutura da polianilina é particularmente vantajosa, pois este elemento tende a permanecer incorporado no carbono mesmo após a pirólise, contribuindo com reações de oxidação e redução, melhorando significativamente o desempenho eletroquímico do material final (Liu et al., 2008). Dessa forma, espera-se que, no material resultante, a estrutura nanoporosa do material carbonáceo, aliada à presença de dopantes como cobre e nitrogênio, contribua para a formação de uma estrutura com elevada área superficial e capacidade de realizar processos faradâicos, tornando-o altamente promissor para aplicações em supercapacitores baseados tanto na formação de dupla camada elétrica como em reações eletroquímicas redox.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

Sintetizar uma rede metalorgânica de Cu(II) visando a obtenção de materiais carbonáceos a serem aplicados como eletrodos de trabalho em um supercapacitor híbrido, com o objetivo de avaliar seu desempenho eletroquímico em função da temperatura de pirólise.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar a rede metalorgânica de Cobre
- Realizar a pirólise da MOF nas temperaturas de 600, 750 e 900 °C;
- Investigar o desempenho eletroquímico dos materiais de carbono dopados com cobre gerados nas diferentes temperaturas de pirólise;
- Realizar a polimerização *in situ* da anilina, em diferentes concentrações, na estrutura porosa da MOF e realizar a pirólise na melhor temperatura observada para a rede metalorgânica pura;
- Investigar o desempenho eletroquímico do composto pirolisado.

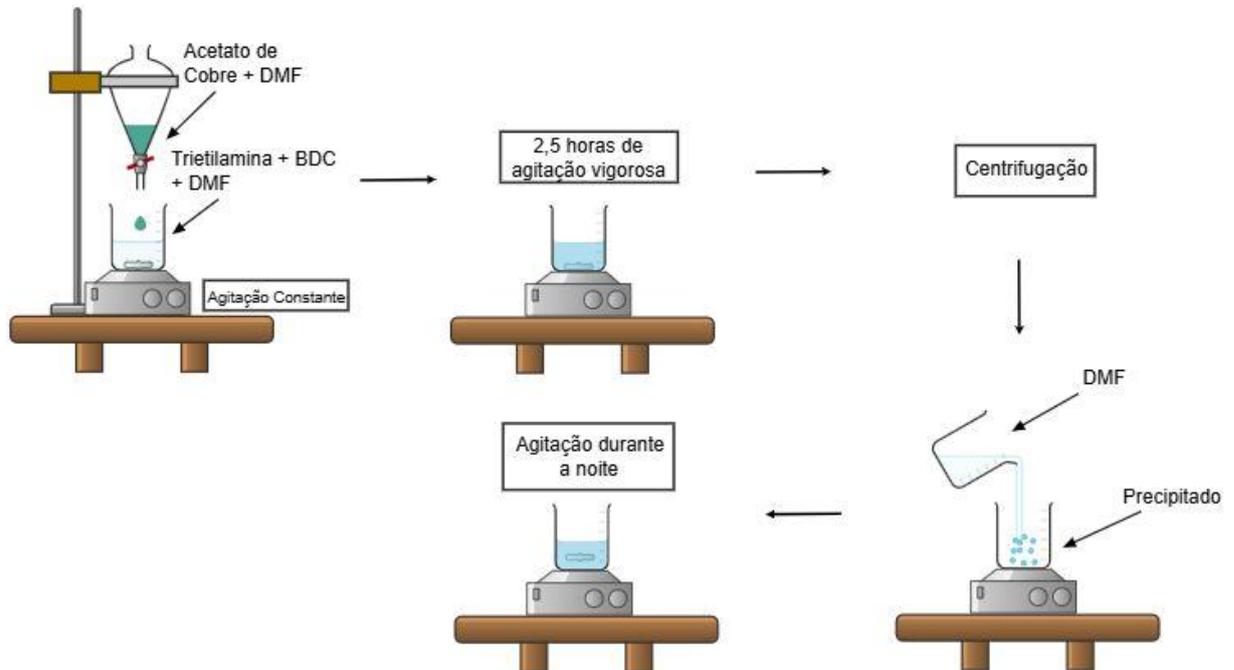
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese da Cu-MOF

A síntese da rede metalorgânica Cu-MOF segue o procedimento descrito inicialmente por Li e colaboradores (1999) com algumas modificações (LI et al., 1999). Inicialmente, foi preparada uma solução denominada de A, constituída de 2,5011 g de ácido tereftálico 98%, BDC (Sigma-Aldrich), 4,2 mL de trietilamina 99,0% (ACS Científica) e 200 mL de N,N-dimetilformamida 99,8%, DMF (NEON). Em seguida foi preparada outra solução composta de 8,5051 g de acetato de cobre(II) monoidratado $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich) e 250 mL de DMF, chamada de solução B. Posteriormente, a solução B foi adicionada lentamente à solução A e após completa adição, o sistema ficou em agitação vigorosa por 2,5 horas. Completado este tempo, os sólidos foram separados do sobrenadante através de centrifugação. Posteriormente,

foi adicionado cerca de 325 mL de DMF ao precipitado e o sistema foi mantido sob agitação durante a noite. A Figura 11 a seguir mostra um esquema do processo de síntese utilizado.

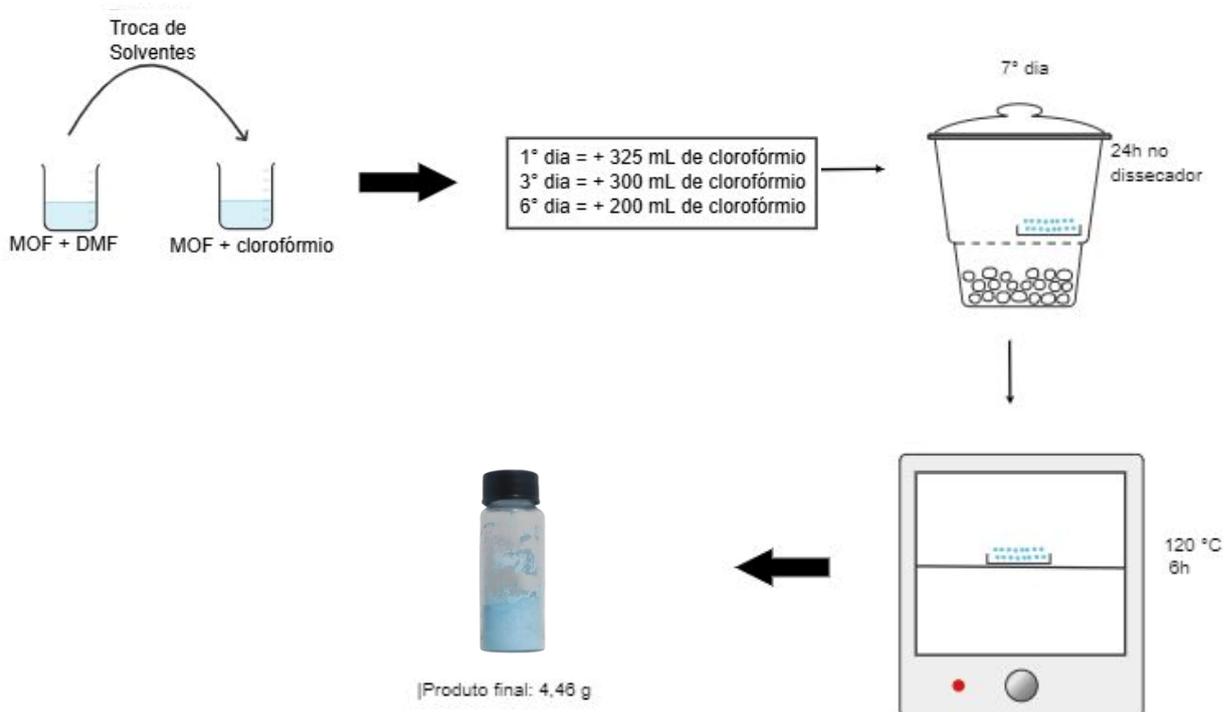
Figura 11 - Esquema de Síntese da Cu-MOF



Fonte: Autor Próprio

Em sequência, foi realizada a ativação dos poros da rede metalorgânica em um procedimento descrito como troca de solvente (Biserčić et al., 2019; Tranchemontagne; Hunt; Yaghi, 2008). Neste procedimento, as moléculas de DMF retidas na superfície da rede metalorgânica foram substituídas por moléculas de clorofórmio 99,8% (Química Moderna), este solvente foi escolhido, por apresentar maior facilidade de substituir o DMF da estrutura da MOF, além de sua baixa polaridade e alta volatilidade facilitar a sua saída dos poros durante o tratamento térmico. A troca foi realizada em triplicata em um período de sete dias, com intervenções no primeiro, terceiro e sexto dia. Em cada uma dessas etapas, seguiu-se o mesmo procedimento: após a centrifugação, o sobrenadante foi removido e adicionaram-se, respectivamente, 325 mL, 300 mL e 200 mL de clorofórmio ao precipitado. No sétimo dia, após centrifugação, o precipitado foi coletado e seco em dessecador por 24 horas e, posteriormente, aquecidos em estufa à 120 °C durante seis horas. A Figura 12 mostra um esquema dessa sequência experimental.

Figura 12 - Esquema de trocas de solventes



Fonte: Autor Próprio

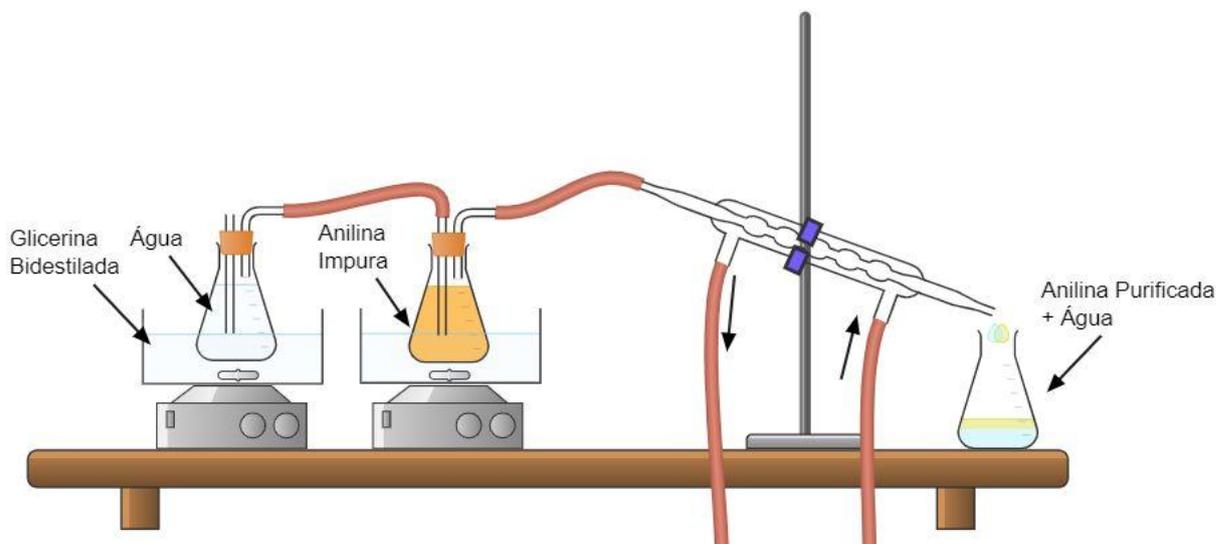
4.2. Pirólise da MOF em diferentes temperaturas

O processo de pirólise foi realizado em Forno Tubular AN1031i da marca Analógica. Cerca de 200 mg da rede metalorgânica foram adicionados em duas barquinhas de porcelana e alocadas no interior do forno tubular. Foram realizadas pirólises em três temperaturas distintas, 600, 750 e 900 °C durante 6 horas em uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto em atmosfera dinâmica de N₂ (Hong et al., 2021; Hu et al., 2010). Após o processo, foram obtidos três materiais, chamados de NPC-600, NPC-750 e NPC-900, onde NPC significa *Nanoporous Carbon* ou Carbono Nanoporoso.

4.3. Calcinação da MOF com uma fonte adicional de carbono

A polianilina (PANI), conforme já descrito, é um polímero condutor, e por isso foi selecionada para geração de uma fonte secundária de carbono. Para o preparo do compósito PANI/Cu-MOF que será submetido ao processo de pirólise, foi necessário antes purificar a anilina em uma destilação por arraste a vapor, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Purificação da anilina em destilação por arraste à vapor

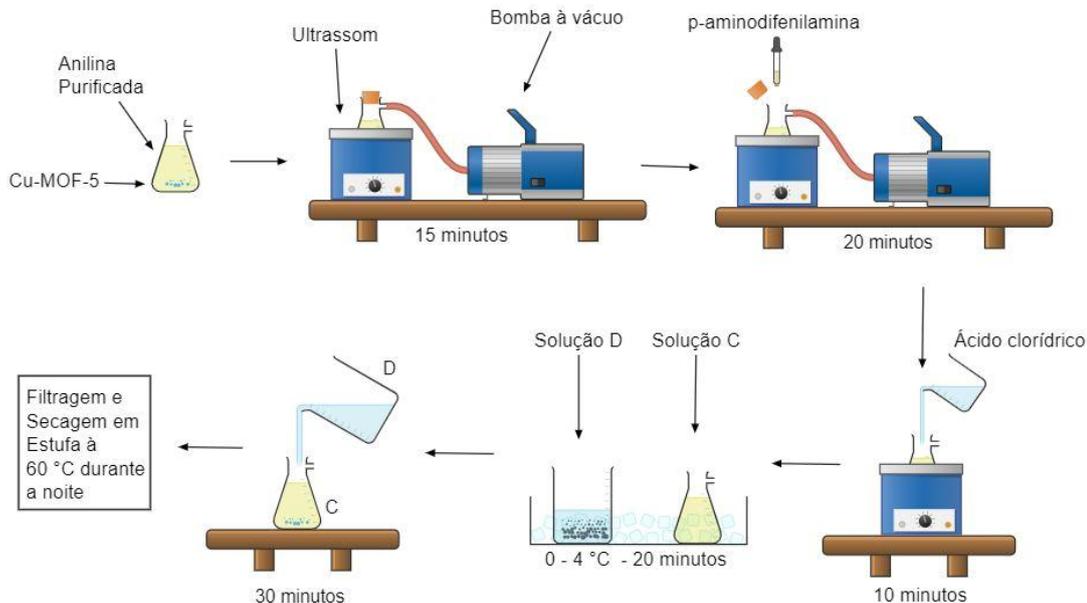


Fonte: Autor Próprio

A síntese da PANI foi realizada in situ na presença da MOF desgaseificada em estufa à vácuo durante a noite. Foram realizadas duas sínteses, onde inicialmente a rede metalorgânica foi colocada em contato com 0,7450, 0,3725 e 0,2793 g de monômeros de anilina purificada, de maneira que a concentração da solução final das sínteses fosse 0,02 e 0,01 e 0,005 mol.L⁻¹, respectivamente. O sistema foi submetido à pressão reduzida e banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, foi adicionado 0,0047 g de 4-aminodifenilamina 98% (Sigma-Aldrich) em ambos os sistemas, deixando os sistemas sob essas condições (pressão reduzida e ultrassom) por 20 minutos. Ao final deste tempo, foi adicionado cerca de 30 mL de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹, mantendo o sistema somente no banho ultrassônico por 10 minutos, obtendo assim uma mistura chamada de Solução C. Também foi preparada uma Solução D, adicionando 2,28 g de persulfato de amônio 98% (Aldrich) em 20 mL de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹ (Shao et al., 2018a)

Posteriormente, as Soluções C e D foram resfriadas em banho de gelo até a temperatura entre 0 e 4 °C por cerca de 20 minutos sob agitação constante. Após este tempo, a Solução D foi vertida na Solução C, e a polimerização ocorreu durante 30 minutos em temperatura ambiente. Após este tempo, um precipitado verde escuro foi obtido através de filtração sob pressão reduzida, sendo lavado com excesso de etanol 95% (Synth) e água. Posteriormente, foi seco em estufa à temperatura de 60 °C durante a noite (Shao et al., 2018a). A Figura 14 mostra um esquema desse procedimento.

Figura 14 - Esquema de síntese do composto PANI/Cu-MOF



Fonte: Autor Próprio

O composto PANI/Cu-MOF também foi submetido ao processo de pirólise nas mesmas condições utilizadas na calcinação da rede metalorgânica. Foi escolhido a temperatura de 900 °C para essa queima, uma vez que foi a temperatura em que a MOF pura apresentou o melhor desempenho eletroquímico a ser mostrado posteriormente. Estes materiais receberam as denominações de 0,02 P-NPC-900, 0,01 P-NPC-900 e 0,005 P-NPC-900, onde P-NPC indica que o Carbono Nanoporoso é proveniente do composto PANI/Cu-MOF, na concentração de PANI e temperatura de pirólise indicada no nome do composto.

Dessa maneira, para facilitar a compreensão da discussão de resultados, foi construída a Quadro 1, que mostra todos os materiais obtidos até o momento.

Quadro 1 - Materiais obtidos e condições utilizadas

Materiais	Temperatura de Pirólise (°C)	Código do Material Carbonáceo	Observações
Cu-MOF	600	NPC-600	A MOF de cobre foi pirolisada em três temperaturas distintas
	750	NPC-750	
	900	NPC-900	
0,02 PANI/Cu-MOF	900	0,02 P-NPC-900	Para os três compostos foi utilizada a mesma temperatura de pirolise
0,01 PANI/Cu-MOF		0,01 P-NPC-900	
0,005 PANI/Cu-MOF		0,005 P-NPC-900	

4.4. Caracterizações físico-químicas dos materiais

4.4.1. Análise Termogravimétrica

Segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a análise térmica (TA) consiste em um conjunto de técnicas que analisam as alterações físicas e/ou químicas em determinadas amostras quando submetidas a uma variação controlada de temperatura. Os analisadores termogravimétricos (TGA) monitoram parâmetros como temperatura, massa e tempo. O analisador é composto por uma microbalança conectada a um suporte de amostra dentro de um forno com controlador de temperatura e aquecimento, este conjunto é chamado de termobalança (Saadatkah et al., 2020).

A análise termogravimétrica (TGA) dos materiais obtidos foi realizada em uma termobalança TGA Q5000 da marca TA Instruments, onde as amostras foram pesadas em um cadinho de platina e foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em um fluxo de ar sintético de 25 mL.min⁻¹.

4.4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é um método analítico amplamente utilizado para caracterizar a estrutura de compostos com base em suas ligações químicas e interações com a radiação infravermelha. Uma das técnicas mais aplicadas nesse contexto é a espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que é uma técnica de análise em tempo real, não destrutiva, que permite a análise qualitativa e quantitativa de compostos químicos de acordo com a presença de grupos funcionais específicos. Esta técnica se baseia na variação do momento dipolar de uma ligação química, em que a ligação absorve energia em um comprimento de onda específico para gerar a variação no momento dipolar elétrico. Quando a energia é absorvida, pode ocorrer variação no comprimento da ligação interatômica (estiramento simétrico ou assimétrico) ou no ângulo entre duas ligações (deformações angulares) (Tucureanu; Matei; Avram, 2016).

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das amostras foram obtidos pela técnica de Refletância Total Atenuada em espectrofotômetro IRPrestige-21, Shimadzu com acessório ATR em uma região de varredura de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹.

4.4.3. Difração de Raios-X

A difração de raios X baseia-se na interação dos raios X com os planos atômicos de um cristal, gerando padrões de interferência construtiva quando a condição de Bragg é satisfeita. Esses padrões permitem determinar a estrutura cristalina, espaçamento entre planos e fase dos materiais, tamanho médio dos grãos, cristalinidade e defeitos cristalinos.. Os picos de um difratograma são registrados devido a interferências construtivas das ondas que penetram na amostra e são específicas para cada organização atômica da amostra (Bunaciu; Udristioiu; Aboul-Enein, 2015).

Os padrões de difração de Raios-X foram obtidos em um difratômetro Bruker D8-Discover, utilizando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA. Foram utilizados intervalos de $0,05^\circ$ com um tempo de contagem de 1,0 s na faixa de 2θ de 10° a 90° .

4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na interação entre um feixe de elétrons de alta energia e a superfície de uma amostra. Quando o feixe incide sobre o material, diversos sinais são gerados, entre os quais os elétrons secundários, que são particularmente importantes para o estudo da morfologia superficial. Estes elétrons de baixa energia resultam da excitação dos átomos próximos à superfície pela energia do feixe primário. Um detector de elétrons secundários, geralmente um detetor Everhart-Thornley, recolhe estes sinais, convertendo-os em imagens de alto contraste que revelam detalhes topográficos da amostra com elevada resolução espacial.(Mahltig; Grethe, 2022).

As características morfológicas dos materiais obtidos foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico Quanta FEG 3D FEI. Todas as amostras foram recobertas com 5 nm de ouro.

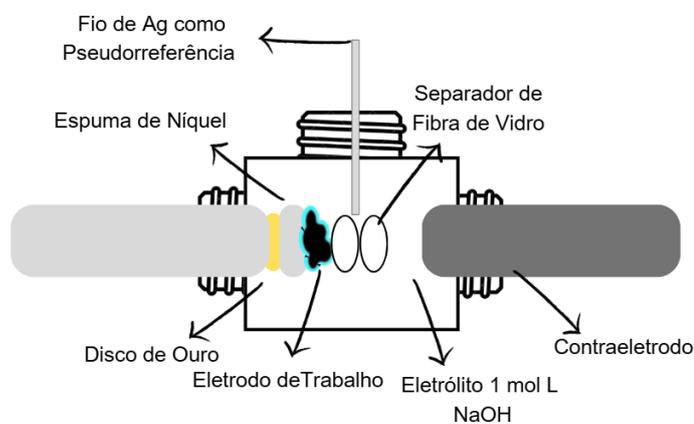
4.4.5. Caracterizações Eletroquímicas

Para as caracterizações eletroquímicas, foi preparada uma pasta de alta viscosidade com proporção mássica de 8:1:1, composta pelo material estudado, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e fluoreto de polivinilideno a 99% (Sigma-Aldrich), dispersos em n-metil-2-pirrolidona a 99,90% (NEON) como solvente. Essa mistura foi depositada por gotejamento

sobre discos de níquel, os quais foram colocados em chapas aquecidas para promover a evaporação do solvente com conseqüente formação do eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado nas caracterizações foi uma solução de hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Para os ensaios eletroquímicos, foi utilizado uma célula de três eletrodos em forma de T. O contraeletrodo composto por um tarugo de grafite e um fio de prata foi usado como pseudoreferência. Disco de Níquel foi usado como coletor de corrente para o eletrodo de trabalho, o disco de ouro está presente para proteger a estrutura da célula T, já que as conexões utilizadas eram de metal, evitando assim a degradação da estrutura da célula. A Figura 15 mostra a configuração da célula eletroquímica do tipo T usada nos ensaios.

Figura 15 - Célula eletroquímica de três eletrodos



Fonte: Autor Próprio

4.4.5.1. Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica (VC) consiste de uma das caracterizações mais importantes para a investigação do desempenho de sistemas de armazenamento eletroquímico de energia. Na caracterização de supercapacitores, um voltamograma é gerado quando uma tensão variável é aplicada ciclicamente na amostra entre dois limites de potenciais definidos, a uma taxa de varredura controlada enquanto a corrente resultante é registrada (Mohamad, 2025).

Para cada um dos tipos de supercapacitores, existem voltamogramas característicos. Para supercapacitores de dupla camada elétrica, é esperado que o voltamograma seja quase retangular, refletindo um comportamento idealmente capacitivo, devido à natureza dos mecanismos de armazenamento de energia que é a separação física das cargas na interface eletrodo-eletrólito (Mohamad, 2025). Já para eletrodos puramente faradáicos, devido a ocorrência de reações de oxidação e redução são esperadas variações maiores nas correntes,

que resultam em picos característicos nos voltamogramas, devido ao processo de transferência de elétrons (Mohamad, 2025).

Já para materiais pseudocapacitivos, são esperadas formas retangulares distorcidas, com o surgimento de alguns pequenos picos ao longo da varredura, um formato descrito na literatura como formato de “*box like*”. Como esperado, os voltamogramas dos materiais estudados neste trabalho explicitam os dois mecanismos de armazenamento de energia: capacitivo (tipo “caixa”) e faradáico (picos de oxidação e redução)(Mohamad, 2025).

As medidas de voltametria cíclica em três eletrodos foram realizadas nas velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV.s⁻¹, em uma faixa de potencial de -0,9 a 0,2 V. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no Potenciostato/Galvanostato *Biologic* SP-200 e SP-300.

4.4.5.2. Carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica)

Uma técnica fundamental na caracterização de dispositivos de armazenamento de energia é o ensaio de Carga e Descarga Galvanostática (CDG), também conhecido como cronopotenciometria cíclica. Essa metodologia consiste na aplicação de uma corrente constante — expressa como densidade de corrente, ou seja, corrente por unidade de massa do material ativo — enquanto se registra a variação do potencial ao longo do tempo. A CDG permite avaliar diretamente o comportamento eletroquímico do material, sendo especialmente útil para a determinação da capacitância específica e da estabilidade cíclica dos eletrodos. (Sharma; Chand, 2023). A partir das curvas de CDG os valores de capacitância específica do sistema eletroquímico podem ser obtidos por meio da equação (2):

$$C_{sp\ 3\ eletrodos} = \frac{2 \cdot I \cdot \int U dt}{(m_{we})(U_{descarga}^i)^2} \quad (4)$$

Em que C_{SP} é a capacitância específica do sistema caracterizado em três eletrodos; I é a corrente aplicada; U é o potencial dos eletrodos; m_{we} é a massa do eletrodo de trabalho no sistema de três eletrodos.

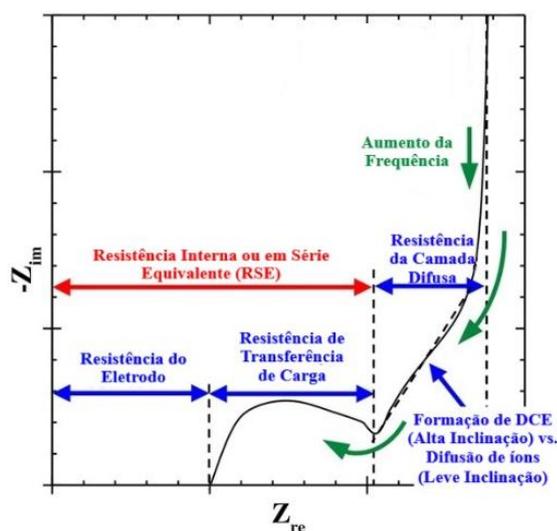
Para dispositivos que armazenam energia através da formação da DCE, a curva de CDG possui um caráter linear, indicando a natureza capacitiva do material. Para materiais em que o principal mecanismo de armazenamento é através de processos faradáicos, o gráfico possui patamares em relação ao eixo x que indicam processos de oxidação e redução. Já materiais pseudocapacitivos apresentam variações não lineares devido aos processos faradáicos quase reversíveis e a formação da DCE (Sharma; Chand, 2023).

As medidas de cronopotenciometria cíclica em três eletrodos foram realizadas nas densidades de corrente de 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 0,75, 1, e 1,5 A.g⁻¹ em relação a massa ativa do eletrodo de trabalho (soma da massa do material de estudo e do nanotubo de carbono de paredes múltiplas). A janela de potencial utilizada, foi a mesma descrita no item anterior.

4.4.5.3. Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica analítica que se baseia na aplicação de um pequeno sinal de tensão alternada sobre um eletrodo e na medição da corrente resultante em diferentes frequências. Ao analisar a resposta em frequência do sistema eletroquímico, é possível obter informações sobre processos como transferência de carga, difusão iônica e formação de dupla camada elétrica. Essa técnica é amplamente utilizada para investigar o desempenho e os mecanismos de eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores e baterias. O gráfico de Nyquist é o mais utilizado para a interpretação dos dados de impedância e relaciona a resistência real (eixo x) com a impedância imaginária (eixo y) nas diferentes frequências de análise. Abaixo é mostrado na Figura 16, um típico diagrama de Nyquist exemplificando a interpretação dos diferentes processos que podem ocorrer em sistemas de armazenamento de energia (Perdana et al., 2024).

Figura 16 - Diagrama de Nyquist com indicação dos diferentes processos eletroquímicos e a região de frequência de seu aparecimento.



Fonte: Adaptado de Perdana et al., 2024

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas na faixa de frequência de 2×10^5 a 0,01 Hz e amplitude de perturbação de 10 mV, em potencial de circuito aberto.

4.4.5.4. Medida de resistividade pelo método 4 pontas

A técnica da sonda de quatro pontas é amplamente utilizada para determinar a condutividade elétrica de materiais sólidos, especialmente semicondutores e filmes finos. O método consiste na aplicação de uma corrente elétrica entre as duas pontas externas da sonda, enquanto a diferença de potencial é medida entre as duas pontas internas. Essa configuração permite minimizar os efeitos de resistência de contato e de espalhamento da corrente, proporcionando uma medida mais precisa da resistividade do material. A partir desses dados, a condutividade elétrica é calculada com base na geometria do sistema e nas equações apropriadas. Assim, foi utilizado a equação 3 para se obter o valor da condutividade das amostras estudadas neste trabalho (Giroto; Santos, 2002).

$$\rho = 4,3284 \times \frac{V}{I} \times \omega \quad (3)$$

Em que ρ é a resistividade elétrica em $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, V é a tensão aplicada em Volts, I é a corrente medida em Ampere e ω a espessura do filme analisado em centímetro. O número 4,3284 é um fator de correção que é determinado levando-se em conta a geometria e natureza da amostra, bem como parâmetros do equipamento (Giroto; Santos, 2002).

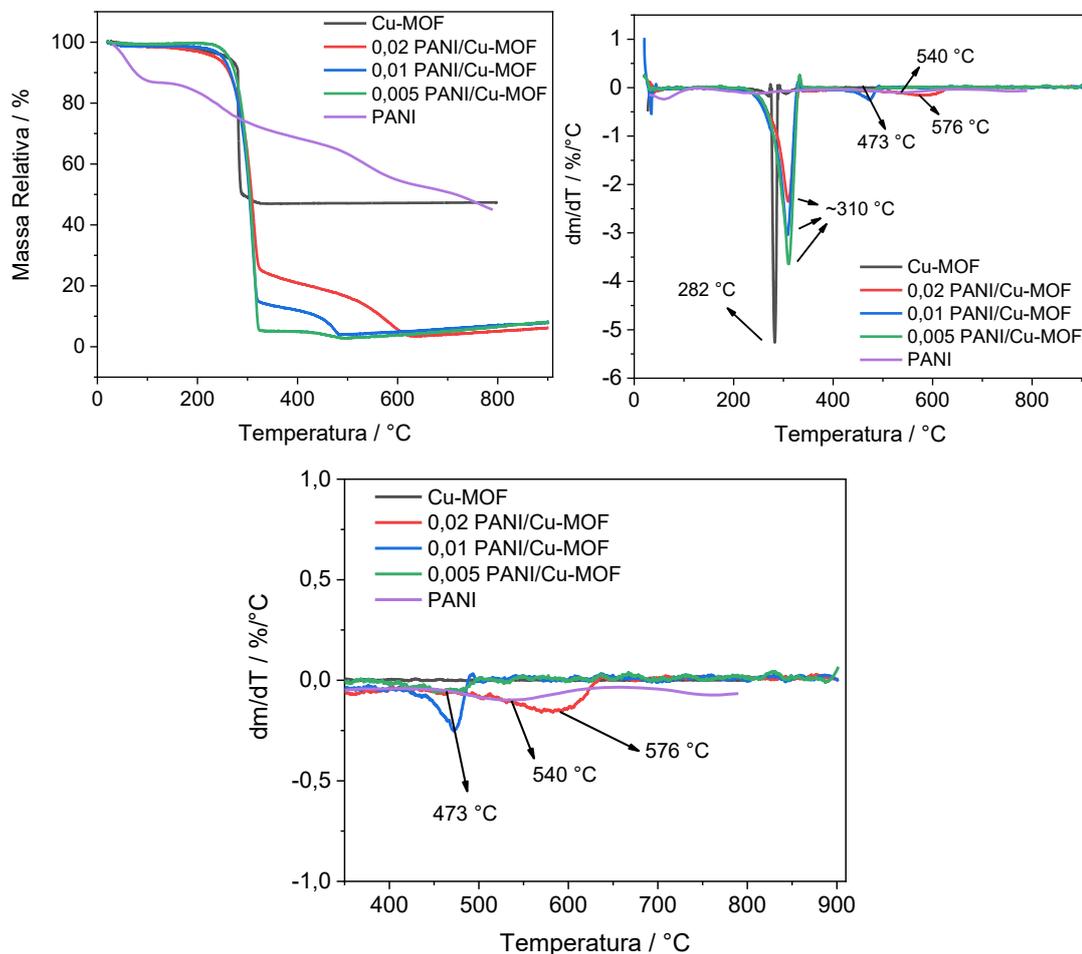
As medidas de resistência de todos os materiais utilizados como eletrodos, foram realizados através da preparação de um compósito com PTFE, e então submetidos a análises em um aparelho Keithley (EUA), modelo 238 High Current Source Measure Unit. Além dos valores de corrente, a medida da resistividade também leva em consideração a espessura e a área da pastilha estudada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi fundamental para determinar a estabilidade térmica e a pureza de vários materiais obtidos experimentalmente neste trabalho. A Figura 17 mostra as curvas TG e DTG da Cu-MOF e dos compósitos 0,02 PANI/Cu-MOF, 0,01 PANI/Cu-MOF, 0,005 PANI/Cu-MOF e PANI

Figura 17 - Curvas termogravimétricas dos materiais Cu-MOF, 0,02 PANI/Cu-MOF, 0,01 PANI/Cu-MOF, 0,005 PANI/Cu-MOF e PANI, as respectivas derivadas e ampliação da curva DTG (350 °C a 900 °C)



Fonte: Autor próprio

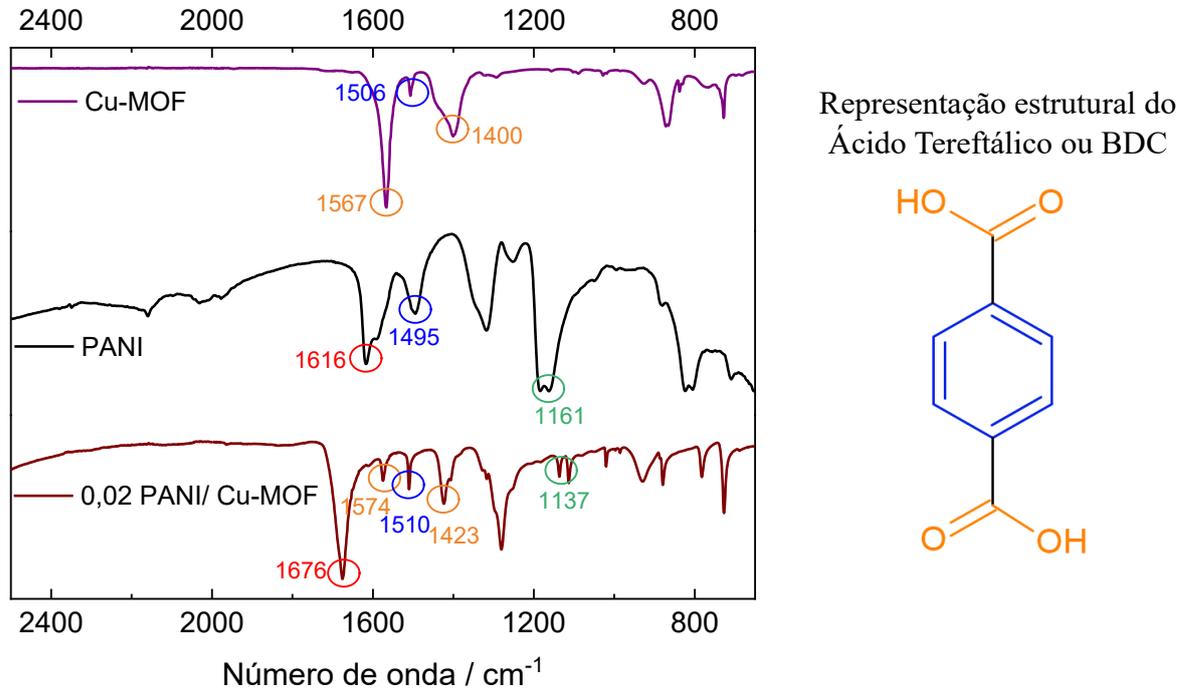
A Figura 17 mostra que tanto a Cu-MOF pura, quanto seus compósitos com PANI, apresentaram a mesma temperatura inicial de decomposição, que se inicia em 270 °C. Para a rede metalorgânica pura, há um pico de perda em 282 °C, como mostrado pela DTG, mostrando a estabilidade desse material em temperaturas até 270 °C e início da carbonização em

temperaturas acima de 282 °C. Já para todos os compósitos, foi observado um segundo evento de decomposição térmica, que se tornou menos evidente à medida que a concentração de polianilina diminuiu. A polianilina apresenta três eventos térmicos, sendo o primeiro associado a água adsorvida no material, um segundo evento térmico que mostra a degradação do dopante ácido (em 250 °C) e o terceiro, em 530 °C, a degradação do esqueleto polimérico (Pielichowski, 1997). Conforme também mostrado pelos gráficos acima, existe uma relação entre o segundo evento térmico dos compósitos (em 473 °C para 0,01 PANI/Cu-MOF e 0,005 PANI/Cu-MOF e em 576 °C para 0,02 PANI/Cu-MOF) e um evento térmico da polianilina em temperatura similar (540 °C), indicando que o segundo evento térmico está diretamente relacionado a PANI. Outro ponto importante que pode ser destacado é que observa-se uma relação proporcional entre a porcentagem de perda de massa de PANI e a concentração desse polímero nos compósitos, indicando, dessa forma, que os compósitos foram obtidos conforme planejado.

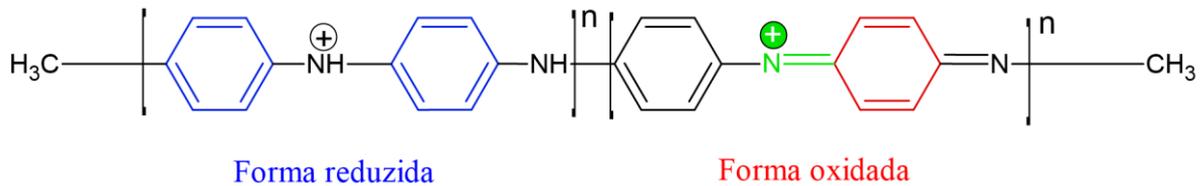
5.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma importante análise utilizada para identificar grupos funcionais em amostras, através da variação do momento de dipolo das ligações. A Figura 18 mostra uma comparação dos espectros de FTIR, para as amostras de Cu-MOF, PANI e o compósito 0,02 PANI/Cu-MOF. Todos os compósitos sintetizados apresentaram um perfil similar, não apresentando diferenças evidentes nas bandas, mesmo com a variação de concentração de anilina durante a síntese. Dessa forma, foi escolhido o compósito 0,02 PANI/Cu-MOF para análise na Figura 18. Os espectros de FTIR dos outros compósitos podem ser consultados no anexo deste documento.

Figura 18 - Espectros FTIR dos materiais Cu-MOF, PANI e o compósito 0,02 PANI/Cu-MOF e representação estrutural do ácido tereftálico e polianilina na forma base esmeraldina



Representação estrutural da polianilina na forma sal esmeraldina



Fonte: Autor Próprio

No espectro da Cu-MOF, foram observadas duas bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato do ânion tereftalato, composto coordenado ao centro metálico, em 1567 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , respectivamente. Já a banda menos intensa em 1506 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico das ligações duplas dos carbonos sp^2 dos anéis aromáticos do BDC (Alamgholiloo et al., 2018). Já na polianilina, foram observadas bandas em 1616 cm^{-1} e em 1495 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos das ligações duplas dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente. A forma condutora da PANI, ou seja, o sal esmeraldina pode ser caracterizada devido a uma banda em 1161 cm^{-1} referente a estrutura $-\text{NH}^+=$ (Trchová; Sedenková; Stejskal, 2005).

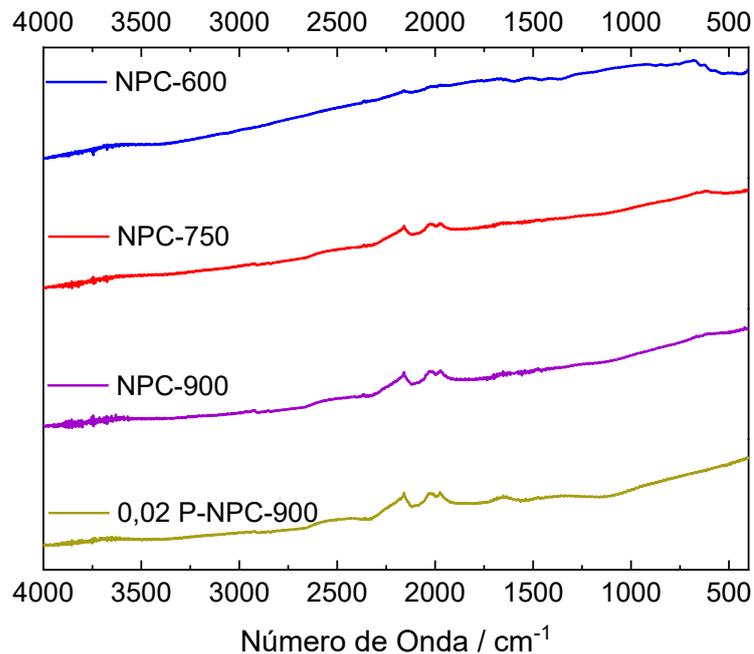
No compósito 0,02 PANI/Cu-MOF, as bandas características de ambos os materiais foram observadas, sendo em 1676 cm^{-1} o estiramento referente às ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis

quinóides da polianilina, em 1574 cm^{-1} o estiramento assimétrico do grupo carboxila do BDC, em 1510 cm^{-1} o estiramento $\text{C}=\text{C}$ dos anéis benzênicos presente em ambos os materiais, em 1423 cm^{-1} observa-se o estiramento simétrico do grupo carboxila do ácido tereftálico e em 1137 cm^{-1} , uma banda referente a estrutura $-\text{NH}^+=$ da forma condutora da PANI foi evidenciada. A presença das bandas características da MOF de Cu e da PANI mostra que os compósitos foram obtidos de forma satisfatória (Alamgholiloo et al., 2018; Trchová; Sedenková; Stejskal, 2005).

Analisando a Figura 13, nota-se que houve um deslocamento do número de onda das bandas 1616 cm^{-1} e 1161 cm^{-1} da PANI pura e 1567 cm^{-1} do BDC em relação ao compósito. Isso sugere uma adsorção química da PANI na estrutura porosa da MOF, indicando uma adequada compatibilidade entre essas duas substâncias. Possíveis interações do tipo ligação de hidrogênio podem ocorrer, devido a presença de carboxilatos e nitrogenados dos compostos.

Os materiais pirolisados também foram submetidos a análise por FTIR. A Figura 19 compara os espectros da Cu-MOF pirolisada nas diferentes temperaturas (NPC-600, NPC-750, NPC-900) com o composto 0,02 P-NPC-900.

Figura 19 - Espectros FTIR dos materiais sintetizados e Pirolisados



Fonte: Autor Próprio

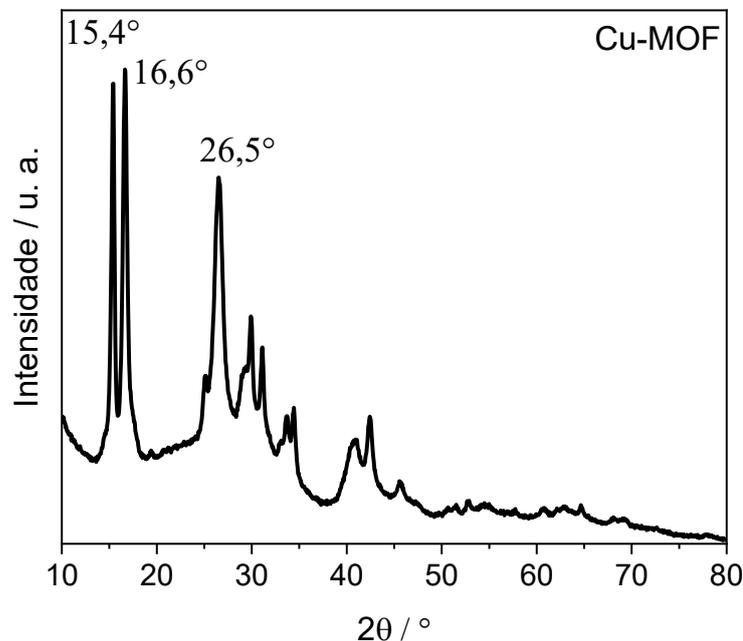
O espectro FTIR mostrado na Figura 19 indica ausência dos principais grupos funcionais presentes na MOF pura em todas as temperaturas estudadas. Isso mostra que, provavelmente houve a degradação térmica desses grupos funcionais durante o aquecimento dessas amostras. Novamente, não houve nenhuma diferença significativa entre o espectro das

amostras de Cu-MOF pirolisadas e do compósito 0,02 P-NPC-900. Situação semelhante é observada para os outros compósitos pirolisadas, cujos espectros encontram em anexo nesse documento.

5.3. Difração de Raios-X

As amostras foram submetidas a análise por Difração de Raios-X para investigar a cristalinidade e formação de planos cristalinos dos materiais. A Cu-MOF foi submetida a análise por DRX e seu difratograma é mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Difratograma da amostra de Cu-MOF

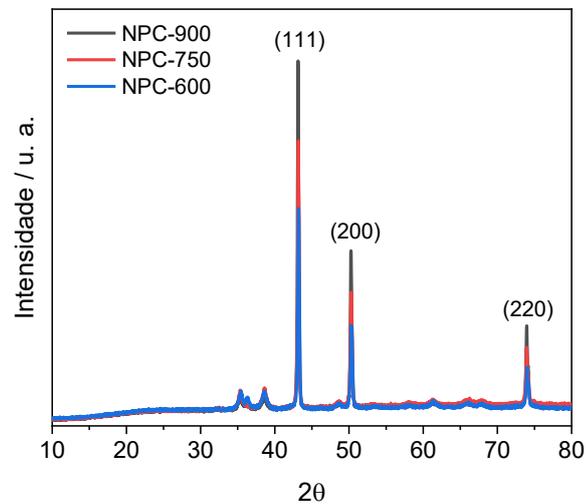


Fonte: Autor Próprio

O difratograma da amostra de Cu-MOF apresentou picos característicos de redes metalorgânicas de cobre na literatura, especialmente os picos em 15,4°, 16,6° e em 26,5° (Guo et al., 2013; Wang et al., 2020). Tais picos podem ser comparados com padrões simulados de Cu-MOF do estudo de Guo e colaboradores em 2013, comprovando a cristalinidade do material.

Os materiais resultantes da calcinação da rede metalorgânica Cu-MOF nas diferentes temperaturas também foram submetidos a análise por DRX, conforme mostrado na Figura 21 a seguir:

Figura 21 - Difratoograma das amostras de Cu-MOF pirolisada nas diferentes temperaturas:



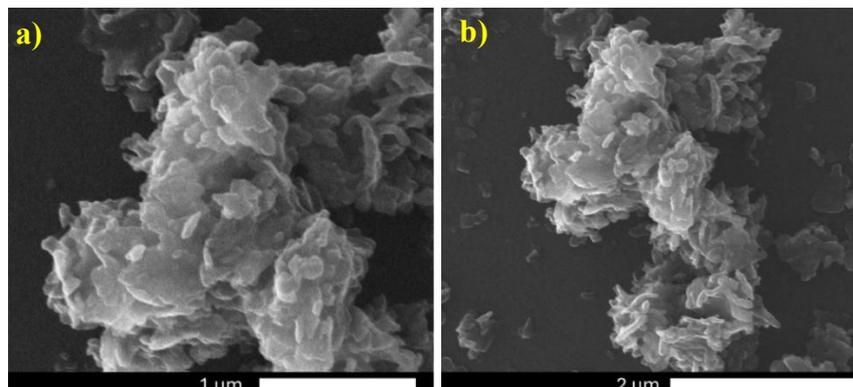
Fonte: Autor Próprio

Conforme mostrado pela Figura 21, todos os materiais pirolisados nas diferentes temperaturas mostraram picos em 2θ igual a $43,1$; $50,3$ e $73,9^\circ$ correspondendo aos planos cristalinos (111), (200) e (220) do Cu, respectivamente, indicando a presença de cobre metálico nas amostras (Wang et al., 2020). A variação na intensidade dos picos indica que, com o aumento da temperatura de pirólise, os planos cristalinos se tornaram mais bem definidos, o que sugere um aumento da cristalinidade do cobre metálico nos materiais.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia Figura 22 apresenta as imagens de MEV para a amostra de Cu-MOF. Essas amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) e os resultados dessas duas técnicas serão apresentados e discutidos em conjunto.

Figura 22 - Imagens MEV para a amostra de Cu-MOF.

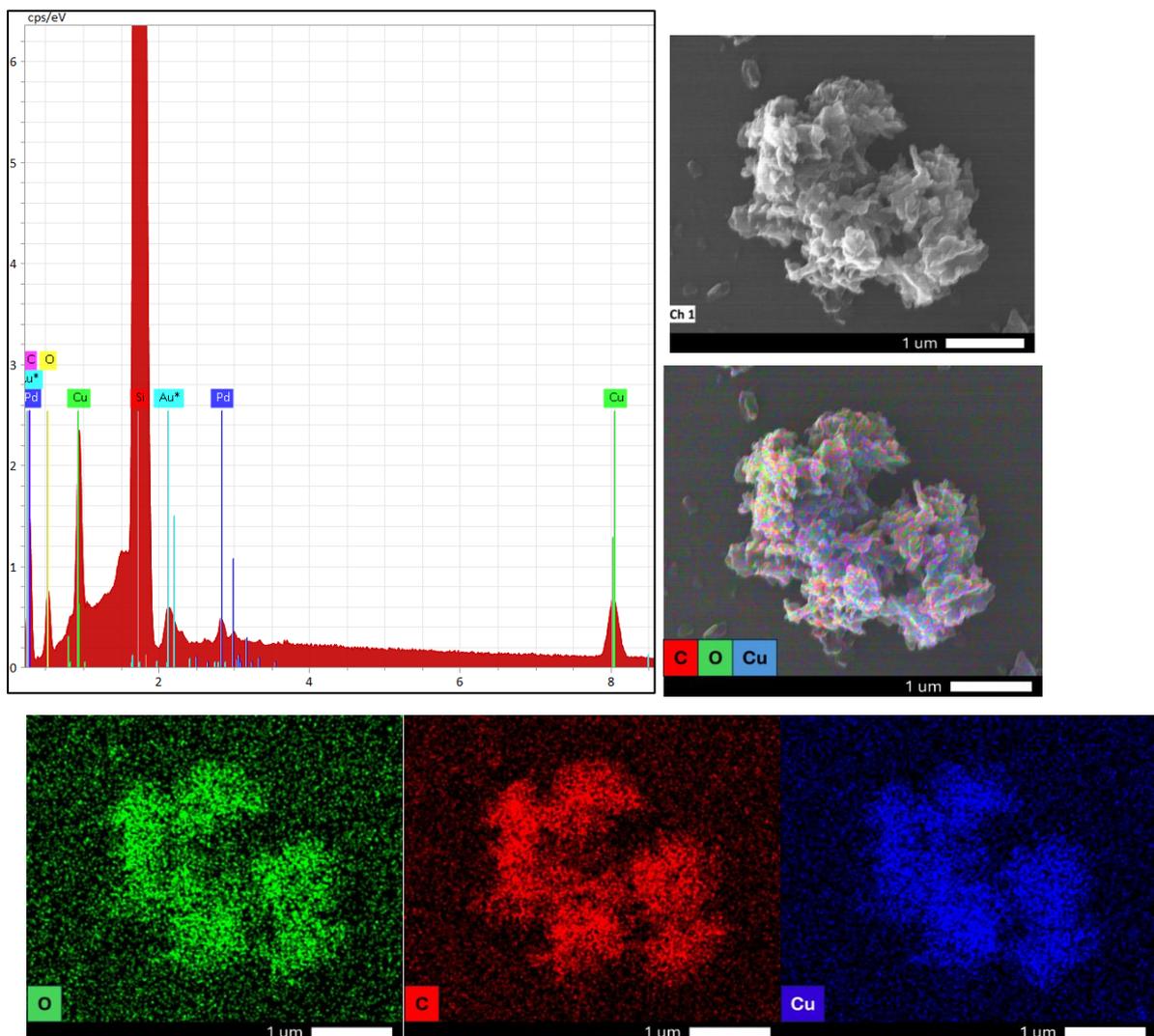


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

A imagem MEV da rede metalorgânica está dentro do padrão esperado para uma MOF sintetizada em temperatura ambiente. Em suma maioria, redes metalorgânicas com cristalinidade definida utilizam processos térmicos em suas sínteses. Dessa maneira, o método utilizado resulta em um sólido com uma morfologia não definida.

Muito utilizado em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura, o mapa EDS emite um feixe de elétrons em uma amostra, provocando a emissão de raios-X, que são característicos de cada elemento. Assim é possível estimar de maneira qualitativa, a composição do material estudado, relacionando a intensidade dos sinais e a concentração daquele elemento. O mapa EDS da amostra de Cu-MOF, apresentado na Figura 23 mostra a presença dos elementos carbono e oxigênio originados do ácido tereftálico, ligante da rede metalorgânica, assim como o seu centro metálico, o cobre. Além disso, pode perceber uma distribuição uniforme desses elementos ao longo da amostra analisada indicando o sucesso da síntese deste material.

Figura 23 - Mapas e espectro de EDS da Cu-MOF

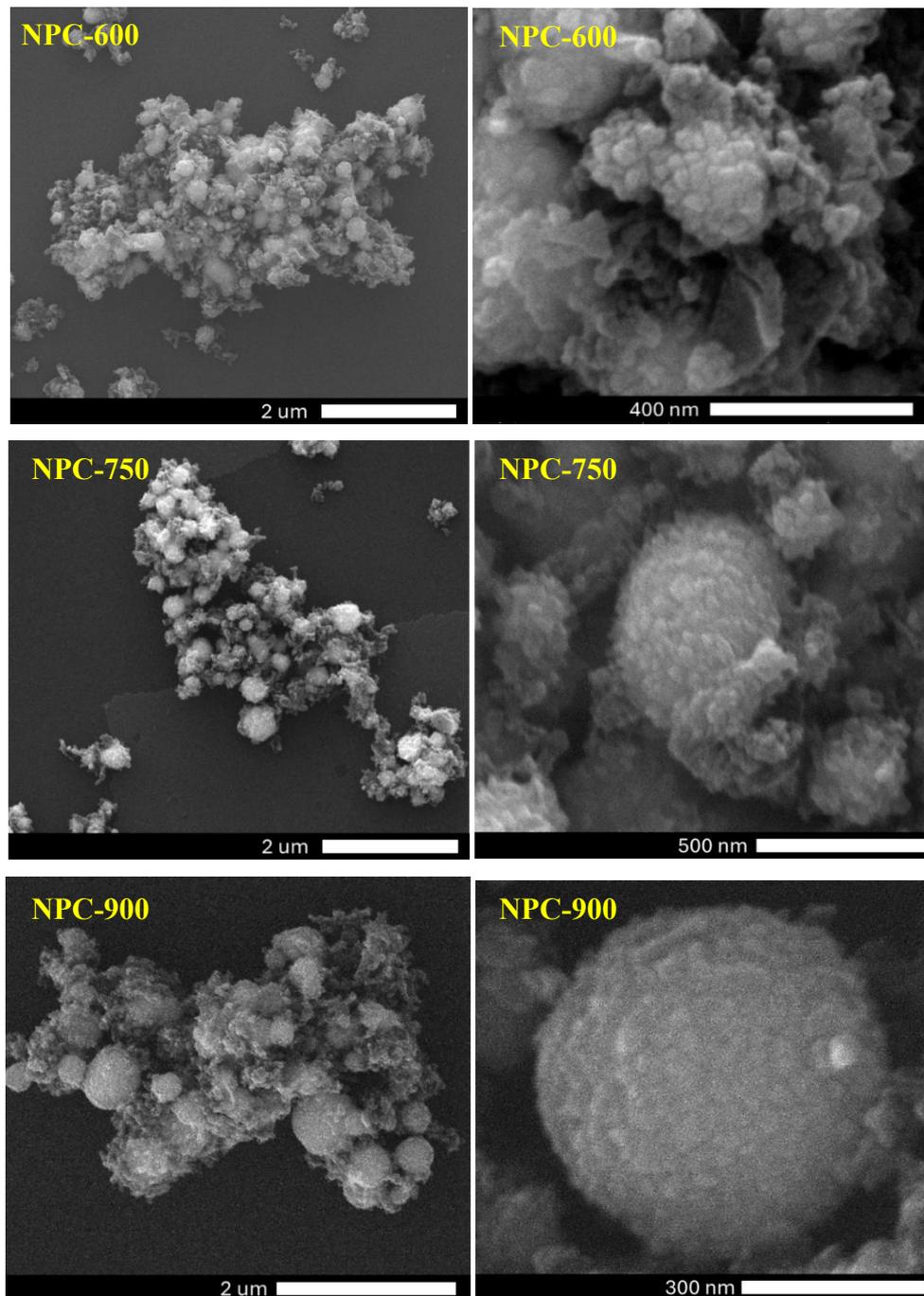


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG.

A presença de ouro e paládio no espectro ocorre devido ao uso dessa liga como um recobrimento para conferir condutividade aos materiais. Já o silício está presente no suporte utilizado para deposição das amostras.

As imagens de MEVs da amostra de Cu-MOF pirolisadas em 600, 750 e 900 °C em diferentes magnificações são mostradas na Figura 24:

Figura 24 - Imagens MEV da amostra de Cu-MOF pirolisadas nas diferentes temperaturas.

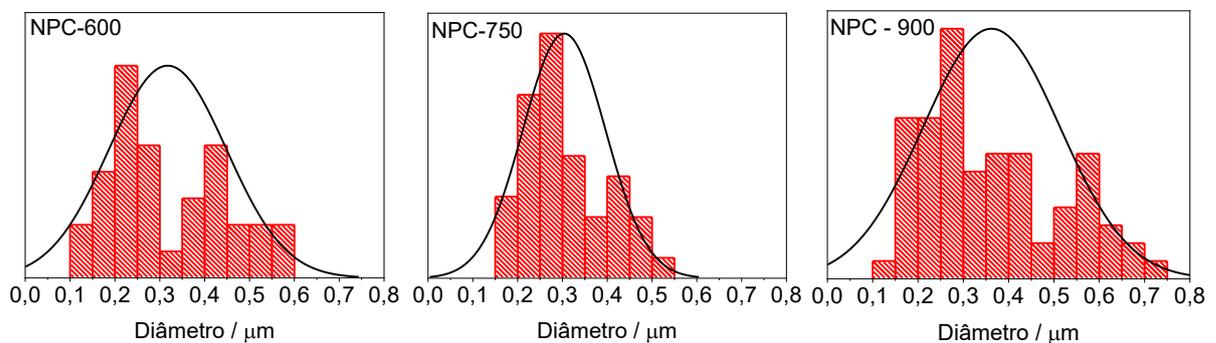


Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG.

Conforme observado pela imagem anterior, a temperatura de pirólise teve papel fundamental na definição da morfologia dos materiais. Em todas as temperaturas, foi observado o surgimento de esferas após a etapa de pirólise, sendo que a morfologia destas também foi alterada pelas temperaturas de pirólise. É possível observar em maior magnificação que, na temperatura de 600 °C, as esferas apresentam elevada rugosidade superficial, distanciando-se significativamente de uma morfologia perfeitamente lisa. Já a 900 °C, embora ainda se observe certa rugosidade, as esferas se mostram mais bem definidas e concentradas em relação às obtidas a 600 °C. A amostra pirolisada a 750 °C apresenta morfologia intermediária entre os dois extremos analisados. Essa morfologia pode ser explicada devido ao processo de sinterização que ocorre em elevadas temperaturas, resultando nas esferas e nas observações obtidas

A partir das imagens, foi possível calcular o diâmetro médio das esferas presentes nos três materiais. A Figura 25, mostra a distribuição do tamanho dessas partículas em função da temperatura de pirólise.

Figura 25 - Histogramas com distribuição normal do diâmetro médio das partículas após a etapa de pirólise em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor Próprio

Analisando os histogramas, é possível observar que o diâmetro médio das partículas, estão todos próximos a 300 nanômetros, independente da temperatura de pirólise. Outro ponto importante é a coesão dos dados coletados para a temperatura de 750 °C, apresentando o menor desvio padrão. Outra característica observada é a ampla distribuição de diâmetro médio das esferas na temperatura de 900 °C. É possível observar também, que algumas esferas da calcinação chegaram próximo a 750 nm, mostrando que este método pode ser empregado para produção de esferas com qualidades e diâmetros elevados.

Os valores médios e desvio padrões obtidos estão expressos na Tabela 1 a seguir:

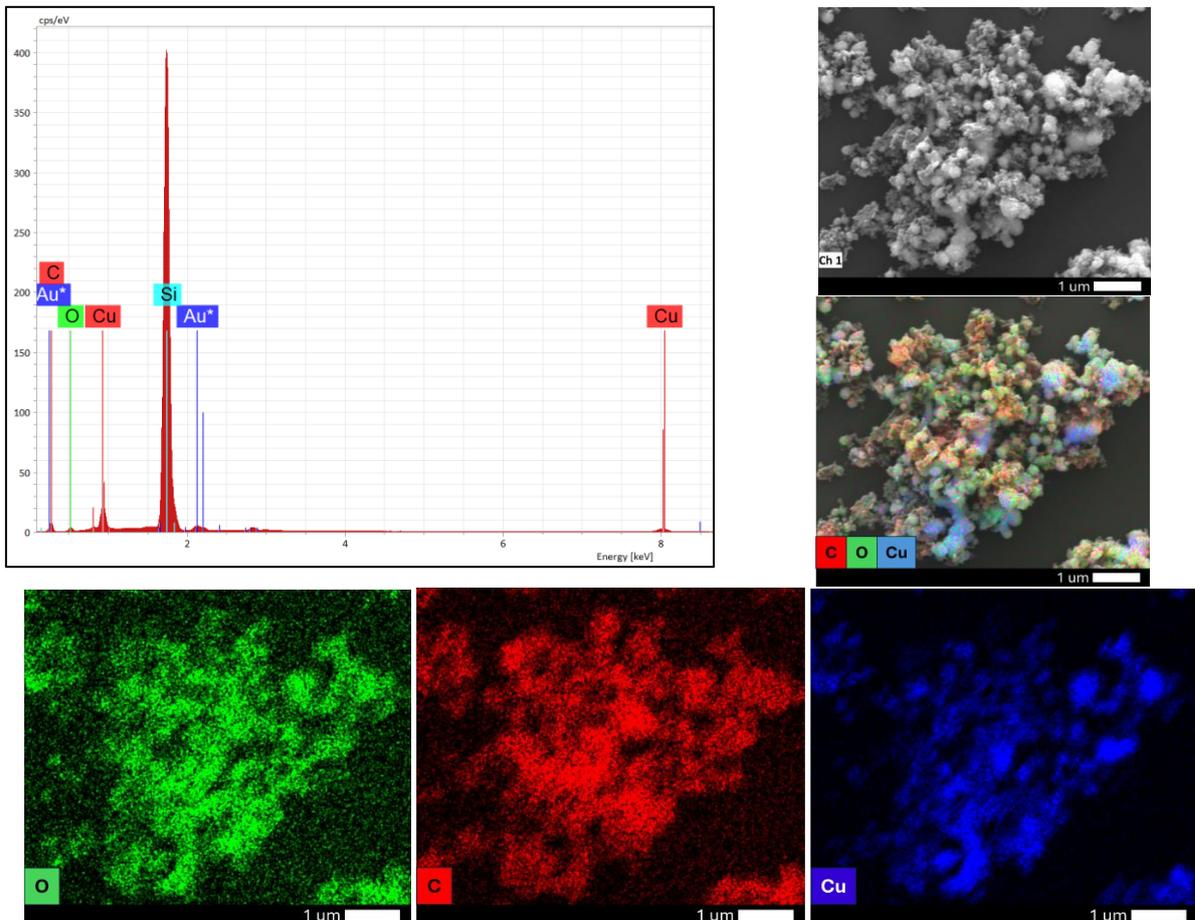
Tabela 1: Diâmetros e Desvio padrão calculado para o diâmetro das esferas de cada material

Material	Diâmetro (nm)
NPC-600	318 ± 131
NPC-750	304 ± 92
NPC-900	362 ± 151

Os elevados valores de desvio padrão mostrados acima, evidenciam a heterogeneidade dos diâmetros das esferas nas amostras analisadas.

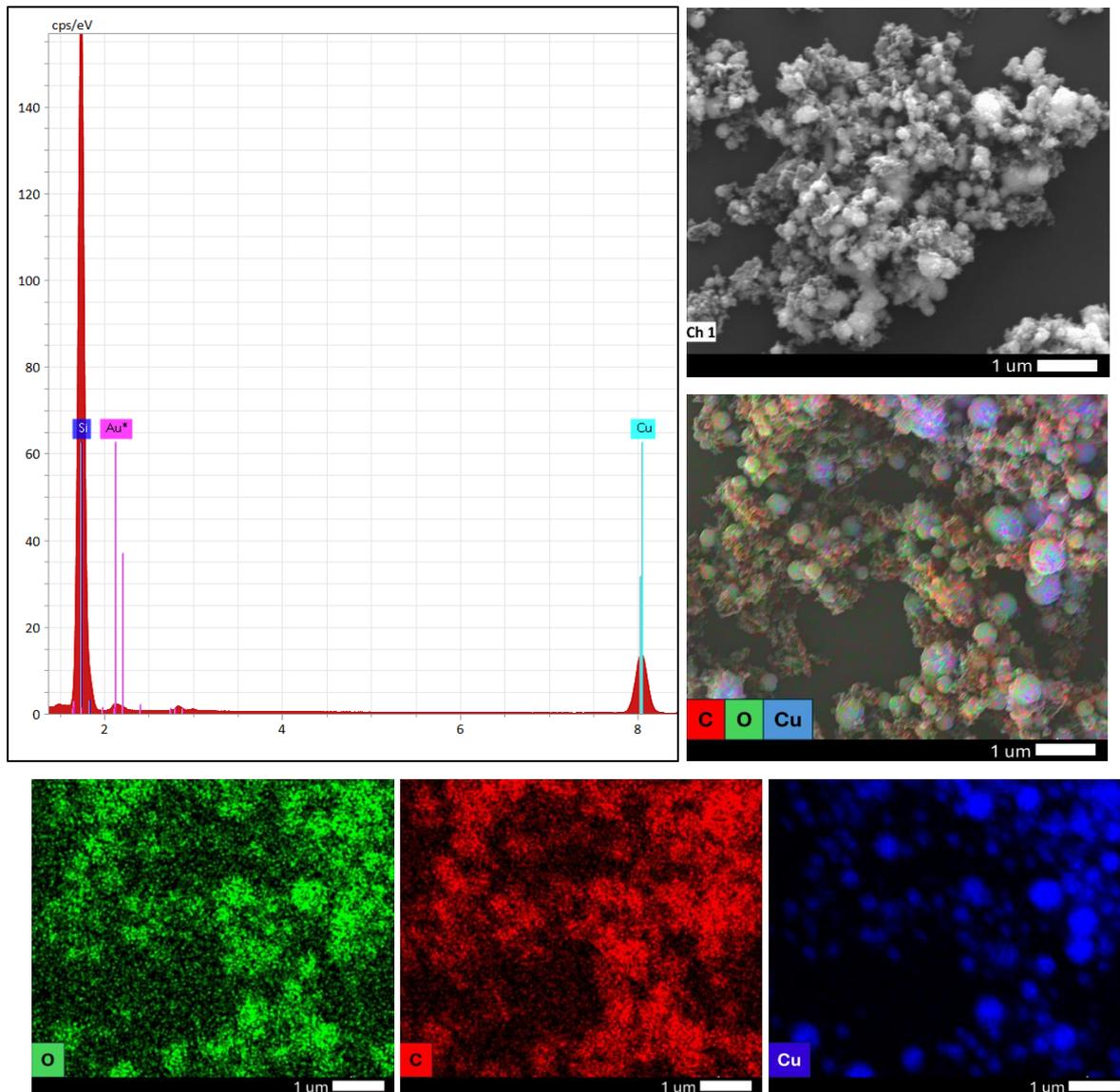
Também foi realizado os mapas EDS das amostras pirolisadas nas temperaturas de 600 e 900 °C conforme mostrado na Figura 26 e Figura 27, respectivamente. Não houve diferença significativa no mapa de EDS para a amostra de 750°C, sendo assim, ele será omitido.

Figura 26: Mapas e espectro de EDS dos elementos O, C e Cu para a amostra de Cu-MOF pirolisada na temperatura de 600 °C.



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG.

Figura 27 - Mapas e espectro de EDS dos elementos O, C e Cu para a amostra de Cu-MOF pirolisada na temperatura de 900 °C.

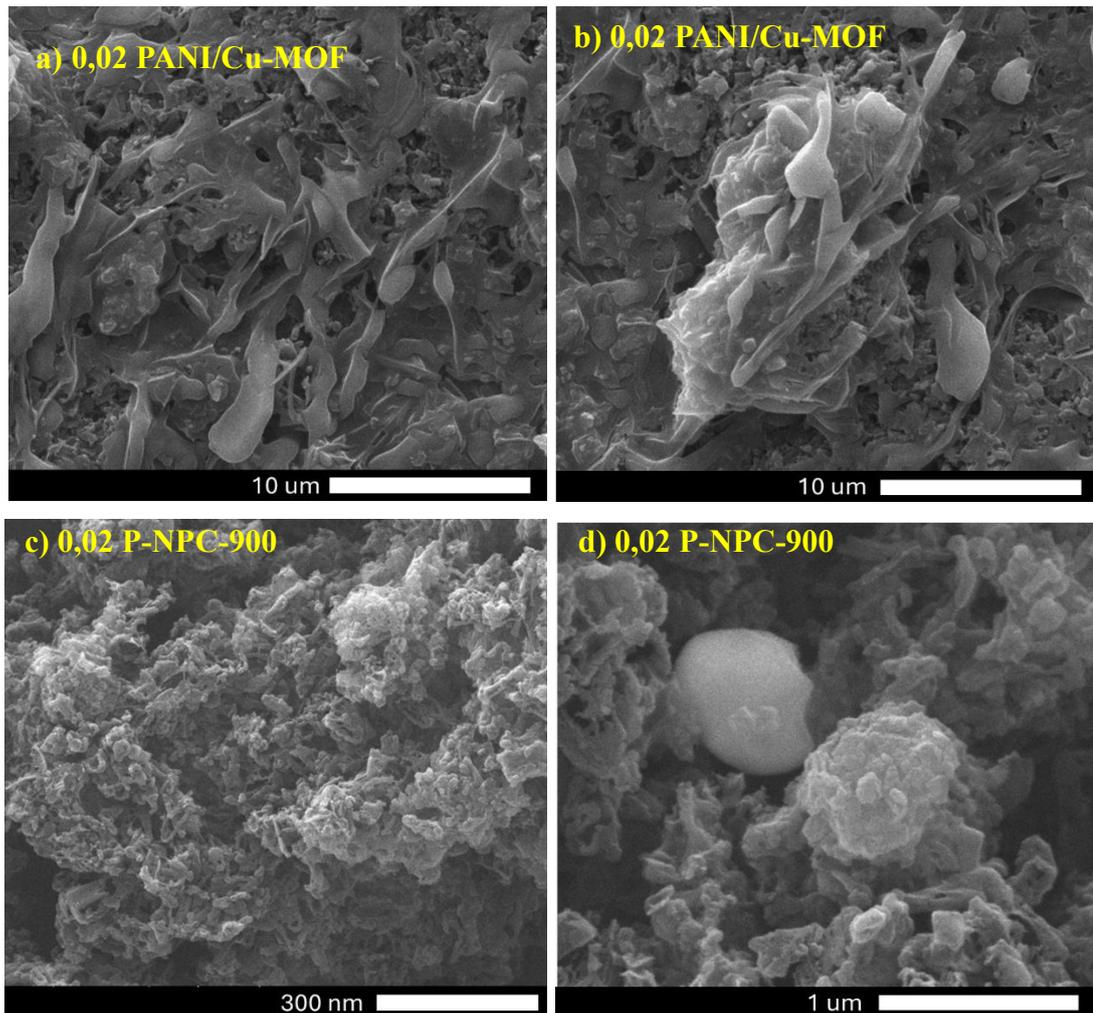


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

Conforme mostrado nas Figuras anteriores, os mapas EDS mostram uma distribuição homogênea dos elementos cobre, carbono e oxigênio na maior e menor temperatura de calcinação.

Dentre os compósitos sintetizados 0,02 PANI/Cu-MOF, 0,01 PANI/Cu-MOF e 0,005 PANI/Cu-MOF e seus respectivos produtos após o processo de pirólise (0,02 P-NPC-900, 0,01 P-NPC-900 e 0,005 P-NPC-900) foi realizado a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura apenas do material 0,02 PANI/Cu-MOF e seu produto 0,02 P-NPC-900, pois este material apresentou o melhor desempenho eletroquímico (discussão que inicia no tópico 5.5). A Figura 28 a seguir mostra as imagens MEV desse material antes e após a pirólise:

Figura 28 - Imagens MEV do composto 0,02 PANI/Cu-MOF antes e após a pirólise.

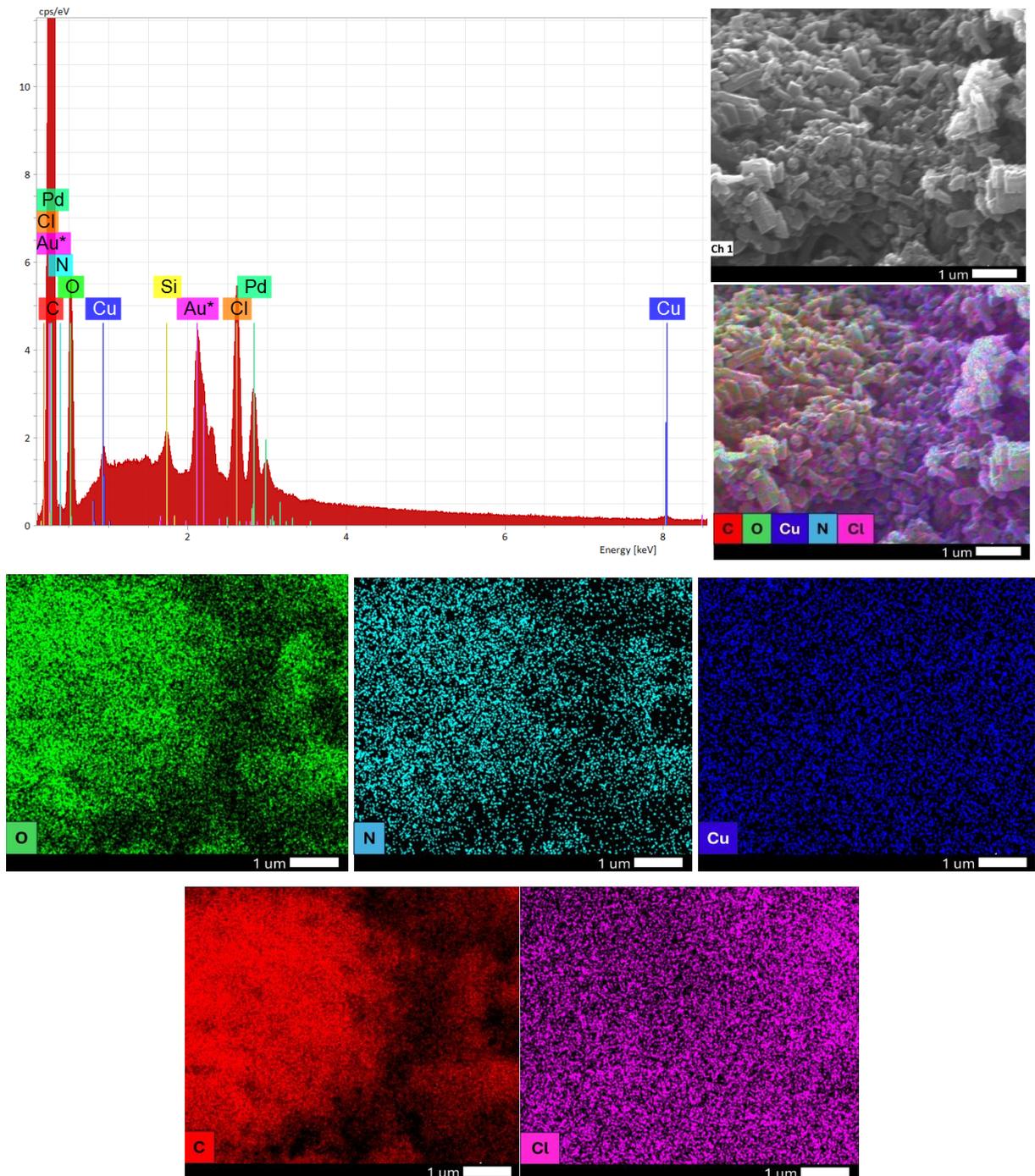


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

As imagens dos compostos antes do processo de pirólise mostram que a síntese da PANI na superfície de uma partícula partícula da rede metalorgânica (b) ocorreu de forma satisfatória, cobrindo e interconectando essa partícula com uma camada polimérica. As imagens do composto após o processo de calcinação (c e d), mostra fibras de carbono oriundas do processo de pirólise, que reduziram o tamanho de maneira considerável, alcançando o patamar de nanofibras de carbono contendo as esferas anteriormente observadas na calcinação da MOF pura, mostrando que o intuito de adicionar a fonte secundária de carbono ao material ocorreu de forma satisfatória. As imagens também indicam a presença de esferas (d), que são formadas com o processo de pirólise da rede metalorgânica, confirmando a sua presença no composto.

Os Mapas de EDS do composto 0,02 PANI/Cu-MOF são mostrados na Figura 29 a seguir:

Figura 29 - Mapas de EDS dos elementos C, O, Cu, N e Cl para o compósito 0,02 PANI/Cu-MOF



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

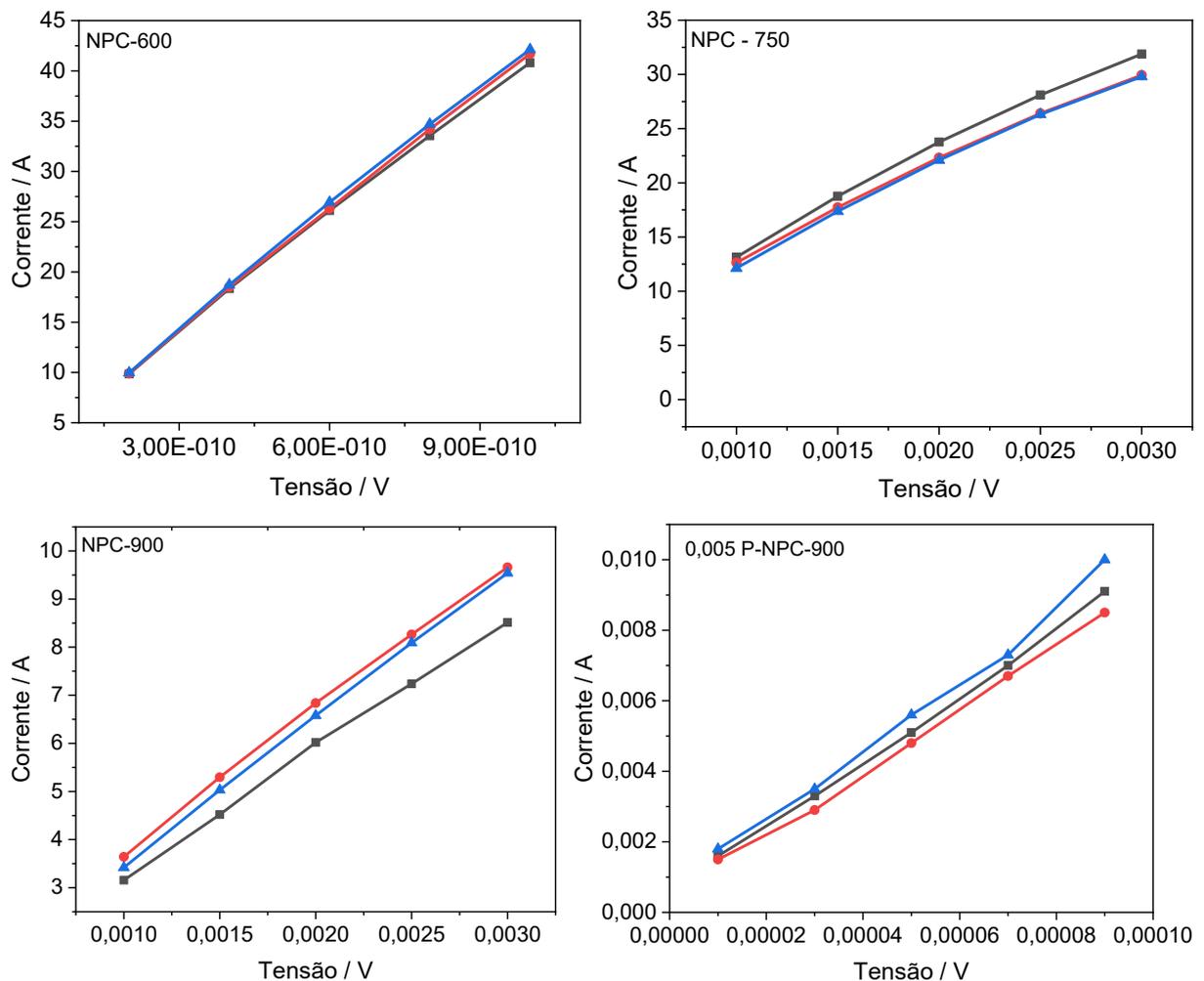
A análise elementar do compósito através do EDS confirma o sucesso da preparação do compósito, principalmente devido a presença de nitrogênio do polímero e o cloro, que funciona como um contra-íon da forma condutora da PANI, o sal esmeraldina. Além disso, é possível observar uma distribuição homogênea dos elementos ao longo de toda a amostra, o que é muito importante para a aplicação eletroquímica desse material.

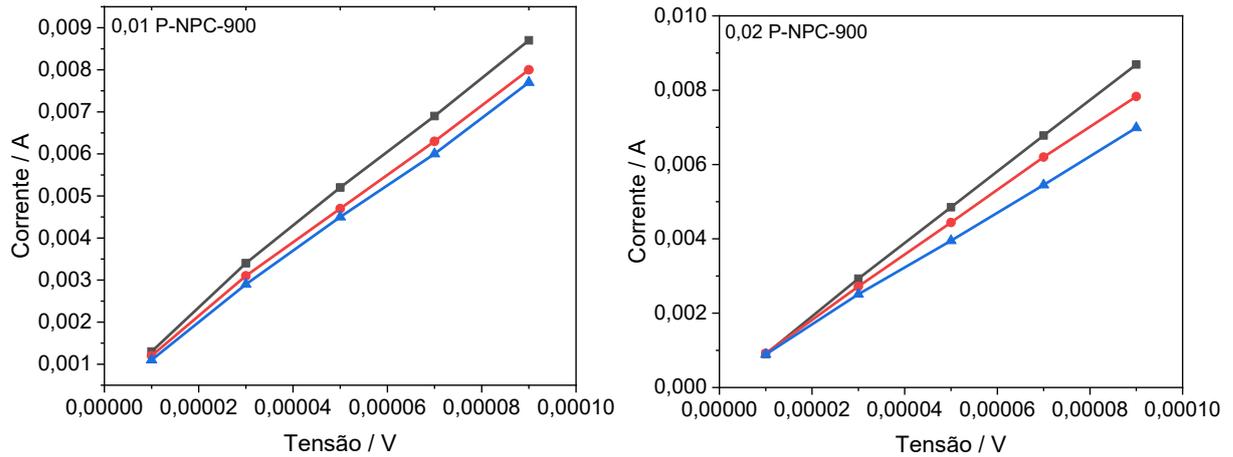
5.5. Ensaios Eletroquímicos

5.5.1. Medida de resistividade pelo método de 4 pontas

A determinação de resistividade pelo método 4 pontas foi utilizado para investigar a condutividade intrínseca do material sólido. Para a análise de cada material foram aplicadas 5 voltagens diferentes em três regiões distintas, registrando suas respectivas correntes para se determinar a correlação entre esses dados. Ao todo foram coletados 15 pontos por amostra e foram construídos 3 gráficos para cada amostra para se determinar a correlação entre os parâmetros corrente (I) e voltagem (V). A Figura 30 mostra a relação entre corrente e voltagem para as amostras estudadas.

Figura 30 - Variação da corrente em relação a voltagem para as amostras NPC-600, NPC-750, NPC 900, 0,02 P-NPC-900, 0,01-P-NPC-900 e 0,005 P-NPC-900





Fonte: Autor Próprio

Dessa forma, ao aplicar um ajuste linear aos dados experimentais (no formato $y = ax+b$), o coeficiente angular da reta corresponde à razão corrente/tensão (I/V), necessária para o cálculo da condutividade elétrica. Com base nesse valor, e utilizando a Equação 3, foram determinados os valores de resistividade e condutividade elétrica dos materiais, juntamente com seus respectivos desvios padrão. Esses resultados estão organizados na Tabela 2 a seguir, permitindo a análise comparativa entre as amostras.

Tabela 2: Valores de resistividade e condutividade das amostras estudadas.

Material	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	Condutividade ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
NPC-600	$3,12 \times 10^9 \pm 0,63 \times 10^9$	$3,21 \times 10^{-7} \pm 0,06 \times 10^{-7}$
NPC-750	$713,14 \pm 29,36$	$1,39 \pm 0,05$
NPC-900	$197,50 \pm 13,62$	$5,0 \pm 0,3$
0,02 P-NPC-900	$8,98 \pm 1,31$	112 ± 16
0,01 P-NPC-900	$6,74 \pm 0,41$	148 ± 8
0,005 P-NPC-900	$7,95 \pm 0,51$	126 ± 8

Conforme esperado, a temperatura de pirólise teve papel determinante na condutividade elétrica das MOFs pirolisadas. Como já discutido, embora as redes metalorgânicas possuam centros metálicos, a maioria dessas estruturas não apresenta condutividade elétrica significativa. No entanto, o aumento da temperatura de pirólise favorece a grafitação do material, o que contribui para a redução da resistividade e, conseqüentemente, para o aumento da condutividade elétrica - resultado evidenciado na Tabela 2. Além disso, a adição de uma segunda fonte de carbono potencializou ainda mais a condutividade dos materiais analisados.

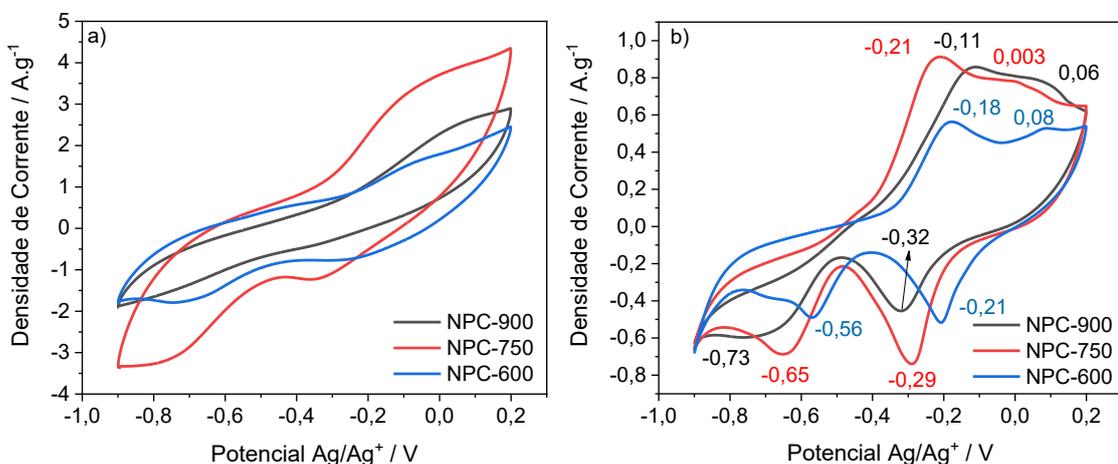
O método de quatro pontas determina a condutividade intrínseca de materiais sólidos compactados, sem influência direta de processos eletroquímicos (Giroto; Santos, 2002). Assim, o baixo valor de condutividade obtido para a MOF aquecida a 600 °C no método de quatro pontas não deve ser interpretado como indicativo de comportamento isolante. Possivelmente, devido à baixa grafitação do material, ou seja, poucas ligações duplas entre os carbonos, não há uma aproximação entre orbitais pi das partículas, o que confere o caráter isolante a este material. Por fim, observou-se que a incorporação de PANI dopada durante a pirólise promoveu um aumento expressivo na condutividade elétrica e redução da resistividade dos materiais, conforme avaliado pelas condições experimentais aplicadas nesta técnica.

Dessa maneira, foi possível observar que a adição da PANI ao processo de calcinação melhorou significativamente a condutividade e diminuiu a resistividade dos materiais nas condições estudadas nesta técnica.

5.5.2. Voltametria Cíclica

Todos os materiais carbonizados foram caracterizados por voltametria cíclica em célula de três eletrodos para investigar os eventos eletroquímicos de cada material. Inicialmente, buscou-se encontrar qual temperatura de calcinação (600, 750 ou 900°C) para a rede metalorgânica pura (Cu-MOF) seria a mais adequada para maximizar a resposta capacitiva dessa amostra. A Figura 31 apresenta os voltamogramas da amostra Cu-MOF nas diferentes temperaturas.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos da amostra Cu-MOF pirolisada nas temperaturas de 600, 750 e 900 °C em (a) 100 e (b) 5 mV s⁻¹ com valores que representam o potencial (em Volt) de cada evento redox.



Fonte: Autor Próprio

A análise dos voltamogramas da Figura 31 permite extrair diversas informações relevantes sobre o comportamento eletroquímico dos materiais estudados. Inicialmente, observa-se a presença de dois picos de oxidação e dois de redução em todos os materiais, o que evidencia um forte caráter faradaico das amostras produzidas neste trabalho, em velocidades de varredura maiores e menores, como mostrado anteriormente. Embora a VC descreva o comportamento do sistema em diferentes potenciais, ela também permite estimar a capacitância, ainda que de forma diferencial e limitada a pontos específicos do ciclo. Por essa razão, para avaliar a capacitância de forma global, torna-se necessária a realização de ensaios de carga e descarga galvanostática (Sharma; Chand, 2023). Apesar dessa limitação, os voltamogramas são indicativos importantes da qualidade dos materiais. Na Figura 31, nota-se que, especialmente na menor velocidade de varredura, que os materiais pirolisados a 750 °C e 900 °C apresentam picos de oxidação e redução mais pronunciados, sugerindo melhor desempenho eletroquímico.

Para o material em estudo, era esperado o aparecimento de dois picos de oxidação e dois de redução nos voltamogramas. No entanto, esses picos não estão diretamente relacionados às transições convencionais de oxidação de Cu^0 para Cu^+ e Cu^{2+} , nem às reduções de Cu^{2+} para Cu^+ e Cu^0 . O íon Cu^+ apresenta instabilidade em solução e, por isso, tende a sofrer desproporcionamento, um processo representado pela seguinte reação química (Bura-Nakic et al., 2025):



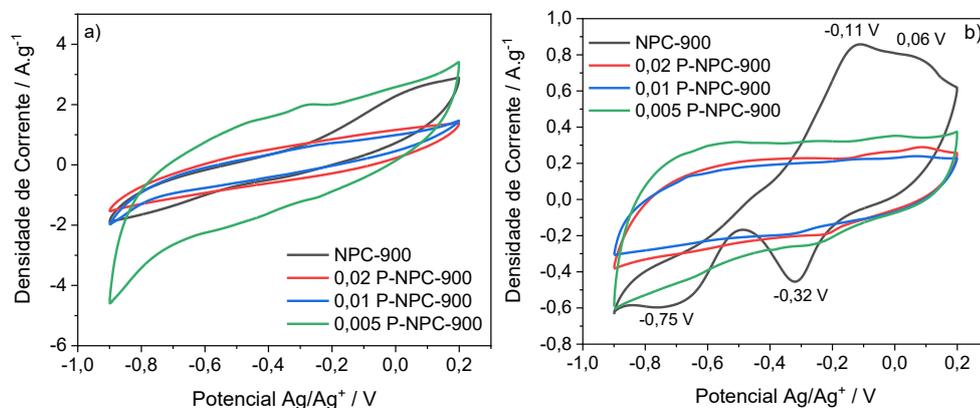
Assim, o primeiro pico de oxidação pode ser atribuído à oxidação do cobre metálico (Cu^0) para Cu^+ , o qual rapidamente sofre desproporcionamento, onde parte do Cu^+ é reduzido de volta a Cu^0 e a outra parte é oxidada a Cu^{2+} . O segundo pico de oxidação corresponde à oxidação completa do Cu^0 gerado na reação de desproporcionamento para Cu^{2+} . No processo de redução, o comportamento é análogo: o primeiro pico está associado à redução de Cu^{2+} para Cu^+ , que novamente se desproporciona, resultando em parte em Cu^0 e parte em Cu^{2+} . O segundo pico de redução refere-se à redução direta de Cu^{2+} gerado pelo desproporcionamento a Cu^0 . Este mecanismo é corroborado por estudos anteriores (Bura-Nakic et al., 2025; Crivelli et al., 2000).

Um aspecto importante a ser destacado é a escolha da faixa de potencial e do tipo de eletrólito utilizados. Trabalhar em uma faixa de potenciais negativos, utilizando um eletrólito alcalino, garante que os processos de oxidação e a formação de óxidos e hidróxidos de cobre ocorram na fase sólida. Isso é fundamental para evitar a lixiviação do metal para o eletrólito, o que poderia comprometer o desempenho eletroquímico do material (Bogdanowicz et al., 2009).

Os voltamogramas obtidos neste estudo estão em concordância com os resultados reportados na literatura, observados como -0,4V e -0,1V para os dois picos de oxidação e -0,35V e -0,8V para os dois picos de redução. (Karim-Nezhad; Jafarloo; Dorraji, 2009; Li et al., 2018a; Teo; Ambrosi; Pumera, 2013).

Por fim, foi realizado a voltametria cíclica dos compósitos pirolisados a 900 °C. Essa temperatura foi escolhida pois o desempenho eletroquímico em outra análise foi mais satisfatório nessa temperatura de pirólise. Os voltamogramas podem ser mostrados na Figura 32 a seguir.

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos da amostra Cu-MOF e compósitos PANI/Cu-MOF Pirolisados a 900 °C em (a) 100 e (b) 5 mV s⁻¹.



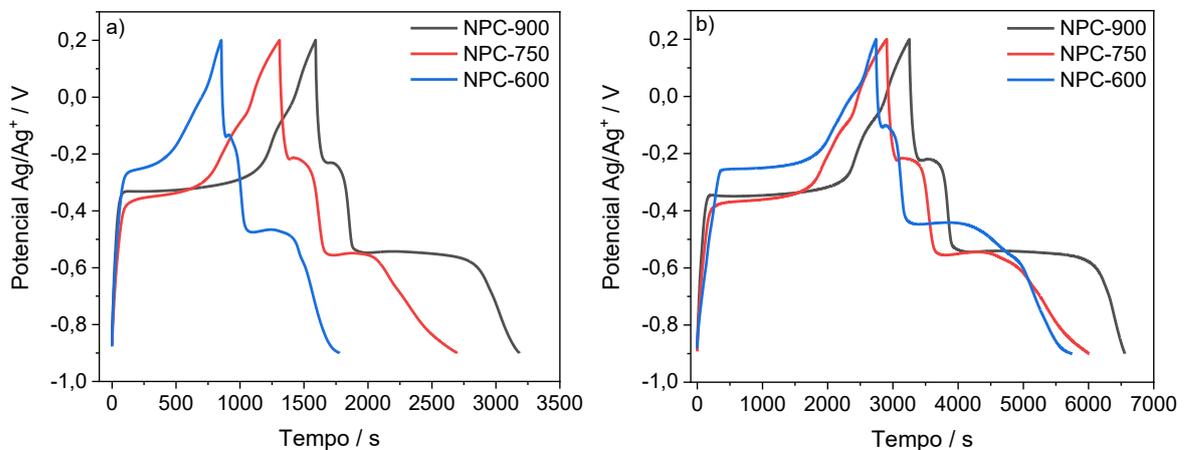
Fonte: Autor Próprio

Os voltamogramas obtidos revelam a presença clara do comportamento pseudocapacitivo em todos os compósitos analisados. Isso é evidenciado tanto pelo formato quase retangular típico da contribuição capacitiva de dupla camada elétrica quanto pelos picos de oxidação e redução associados ao cobre, que indicam processos faradaicos (forma *box like*). Esses resultados demonstram que a preparação dos materiais foi bem-sucedida em alcançar o principal objetivo deste estudo: combinar os dois mecanismos fundamentais de armazenamento eletroquímico de energia — a formação da dupla camada elétrica e reações redox superficiais nos potenciais indicados na Figura 32. A redução dos picos está diretamente associada a maior presença de materiais de carbono, mostrando a formação de dupla camada elétrica nos compósitos pirolisados a 900 °C é muito mais intensa que na MOF pura pirolisada, por este motivo, há redução dos picos.

5.5.3. Carga e Descarga Galvanostática

Realizando o ensaio de carga e descarga, busca-se obter a capacitância específica dos materiais estudados e observar a contribuição dos eventos eletroquímicos nos gráficos CDG. A Figura 33 mostra o gráfico CDG da amostra de Cu-MOF pirolisada em diferentes temperaturas nas densidades de corrente 0,1 e 0,05 A g⁻¹.

Figura 33 - Gráficos CDG da Cu-MOF pirolisadas em diferentes temperaturas nas densidades de corrente de (a) 0,1 e (b) 0,05 A g⁻¹



Fonte: Autor Próprio

Os gráficos de carga e descarga galvanostática obtidos para os materiais pirolisados em diferentes temperaturas evidenciam um comportamento fortemente faradaico. Conforme já mencionado, os extensos patamares observados durante os ciclos de carga e descarga estão associados às reações redox do cobre presente no eletrodo de trabalho. É possível correlacionar esses patamares com os picos de oxidação e redução identificados nos voltamogramas, indicando que ambos os métodos de análise fornecem informações complementares sobre os processos eletroquímicos envolvidos. De acordo com a literatura especializada, o perfil observado nos gráficos está em conformidade com o comportamento eletroquímico típico de materiais baseados em cobre (Karim-Nezhad; Jafarloo; Dorraji, 2009; Li et al., 2018a; Wang et al., 2020).

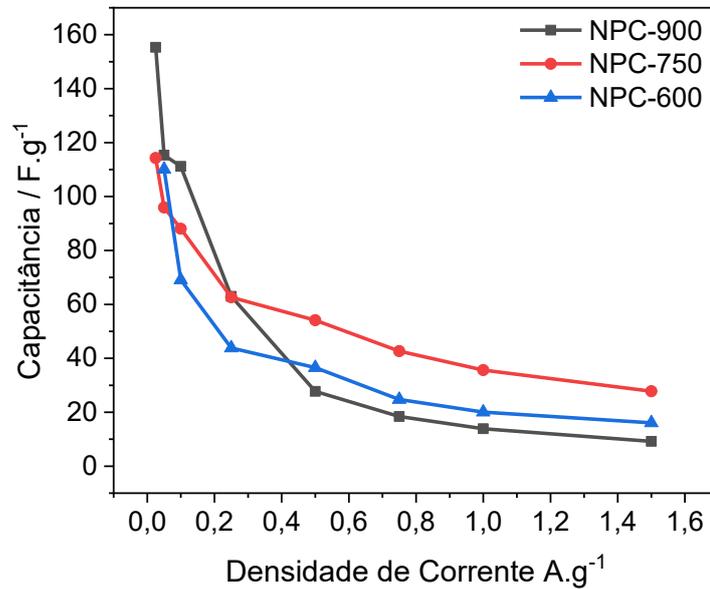
Com base na equação 2, foi possível calcular a capacitância específica dos materiais testados em diferentes densidades de corrente. Os resultados obtidos estão organizados na Tabela 3, permitindo a comparação direta do desempenho eletroquímico de cada amostra em distintas condições de operação.

Tabela 3: Valores de capacitância obtidos para cada uma das temperaturas de calcinação da Cu-MOF em diferentes densidades de corrente.

Densidade de Corrente (A.g ⁻¹)	NPC-600	NPC-750	NPC-900
1,5	16,0 F.g ⁻¹	27,7 F.g ⁻¹	9,2 F.g ⁻¹
1	20,0 F.g ⁻¹	35,6 F.g ⁻¹	13,9 F.g ⁻¹
0,75	24,7 F.g ⁻¹	42,6 F.g ⁻¹	18,4 F.g ⁻¹
0,5	36,5 F.g ⁻¹	54,1 F.g ⁻¹	27,7 F.g ⁻¹
0,25	43,8 F.g ⁻¹	62,6 F.g ⁻¹	62,9 F.g ⁻¹
0,1	69,1 F.g ⁻¹	88,0 F.g ⁻¹	111,1 F.g ⁻¹
0,05	110,1 F.g ⁻¹	95,9 F.g ⁻¹	115,3 F.g ⁻¹
0,025	--	114,2 F.g ⁻¹	155,3 F.g ⁻¹

A partir da análise da Tabela acima, é possível destacar algumas observações importantes. O material NPC-600 não foi capaz de operar de forma estável na densidade de corrente de 0,025 A.g⁻¹, provavelmente devido ao predomínio de reações faradaicas. Esse tipo de mecanismo, embora proporcione elevadas capacitâncias, costuma apresentar menor resistência a ciclos de carga e descarga mais exigentes. Como mostrado pelos dados obtidos na condutividade pelo método de 4 pontas, este material não é um condutor de maneira intrínseca, dessa maneira, seu mecanismo de armazenamento de energia, como citado, é devido aos processos redox que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Em contrapartida, os materiais pirolisados a 750 °C e 900 °C demonstraram melhor desempenho, o que pode ser atribuído, provavelmente, a uma maior grafitação do carbono resultante da carbonização térmica, favorecendo a estabilidade eletroquímica. Essa tendência é evidente ao comparar os desempenhos dos materiais NPC-750 e NPC-900 enquanto o NPC-750 exibe maior capacitância em altas densidades de corrente, o NPC-900 se destaca em condições de baixa densidade, apresentando maior estabilidade e capacidade de armazenamento de energia, provavelmente devido a sua estrutura mais grafitada. Com base dos dados da Tabela 2 foi possível construir um gráfico de *Rate Capability* ou Taxa de capacidade, que relaciona a capacitância com a densidade de corrente. Este gráfico é apresentado na Figura 34.

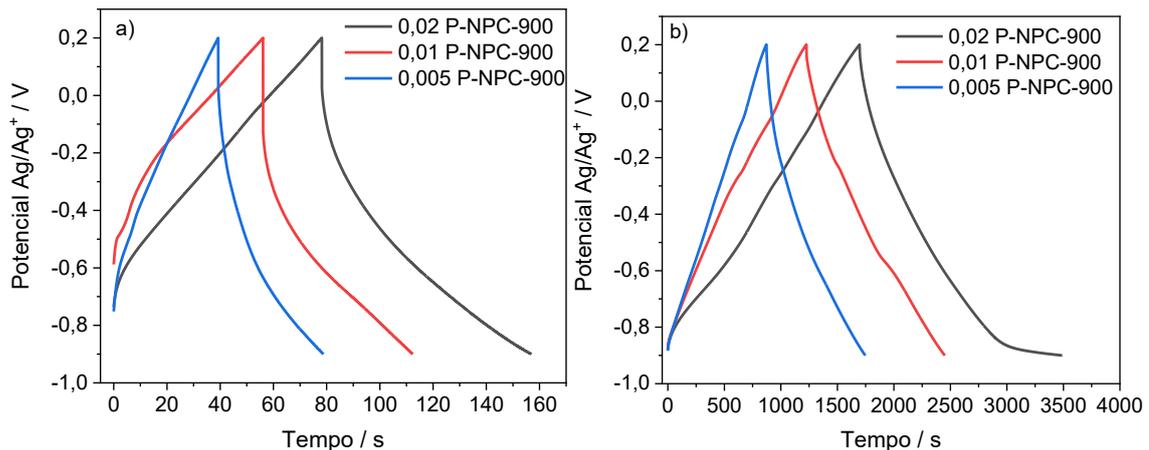
Figura 34 - Variação da capacitância da amostra de Cu-MOF pirolisada em diferentes temperaturas em relação a densidade de corrente.



Fonte: Autor Próprio

Os compostos pirolisados na temperatura de 900 °C também foram submetidos a carga e descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente. A Figura 35 apresenta os ciclos galvanostáticos nas densidades de corrente de 0,5 e 0,05 A g⁻¹ para todos os compostos pirolisados a 900 °C.

Figura 35 - Gráficos CDG dos diferentes compostos Pirolisados em 900 °C nas densidades de corrente de a) 0,5 e b) 0,05 A g⁻¹.



Fonte: Autor Próprio

As curvas de carga e descarga do composto Pirolisado demonstram claramente o comportamento pseudocapacitivo do material. Esse comportamento é caracterizado por um perfil quase triangular, com algumas variações na linearidade, o que é típico de materiais que combinam mecanismos de dupla camada elétrica com processos faradaicos superficiais

(Sharma; Chand, 2023). Os valores de capacitância específica foram calculados e então preencheu-se a Tabela 4.

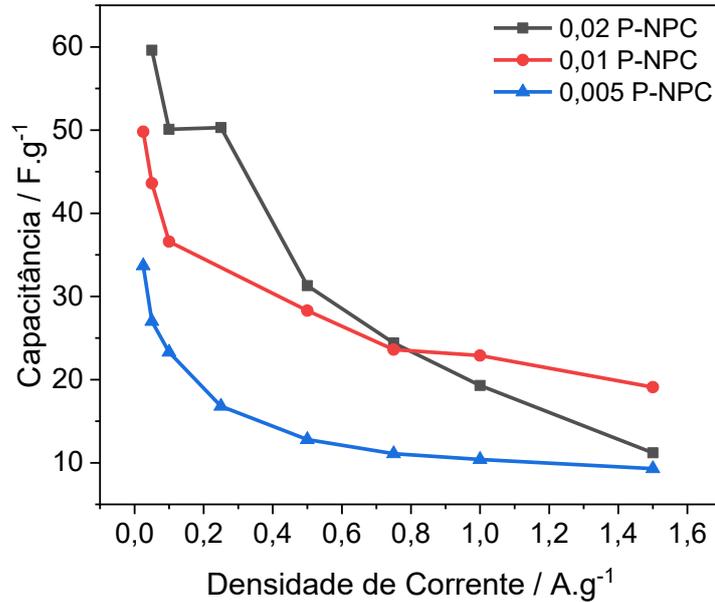
Tabela 4: Valores de capacitância obtidos a partir de todos os compósitos pirolisados a 900 °C

Densidade de Corrente (A.g⁻¹)	0,02 P-NPC-900	0,01 P-NPC-900	0,005 P-NPC-900
1,5	11,2 F.g ⁻¹	19,1 F.g ⁻¹	9,3 F.g ⁻¹
1	19,3 F.g ⁻¹	22,9 F.g ⁻¹	10,4 F.g ⁻¹
0,75	24,4 F.g ⁻¹	23,6 F.g ⁻¹	11,1 F.g ⁻¹
0,5	31,3 F.g ⁻¹	28,3 F.g ⁻¹	12,8 F.g ⁻¹
0,25	--	36,6 F.g ⁻¹	16,8 F.g ⁻¹
0,1	50,3 F.g ⁻¹	43,6 F.g ⁻¹	23,3 F.g ⁻¹
0,05	50,1 F.g ⁻¹	49,8 F.g ⁻¹	27,0 F.g ⁻¹
0,025	59,6 F.g ⁻¹	54,2 F.g ⁻¹	33,7 F.g ⁻¹

O dados acima evidenciam que a maior concentração de polianilina na preparação do compósito, resulta em um material com maior capacidade de armazenamento de energia após a calcinação quando analisado na menor densidade de corrente. De acordo com os resultados observados na Tabela 3, foi observado que os compósitos Pirolisados, sobretudo o material 0,01 P-NPC, apresentaram um desempenho eletroquímico mais satisfatório que o material NPC-900, mostrando a necessidade de maiores investigações em densidades de correntes maiores. Tais testes serão conduzidos posteriormente. É importante citar que a densidade de corrente de 0,25 A.g⁻¹ no compósito 0,02 P-NPC-900 não está presente no gráfico devido a um erro de programação do potenciostatos.

Novamente, com os dados obtidos na tabela 2, foi possível realizar a construção do gráfico de *rate capability* para os compósitos pirolisados, conforme mostra a Figura 36:

Figura 36 - *Rate Capability* dos diferentes compósitos pirolisados a 900 °C

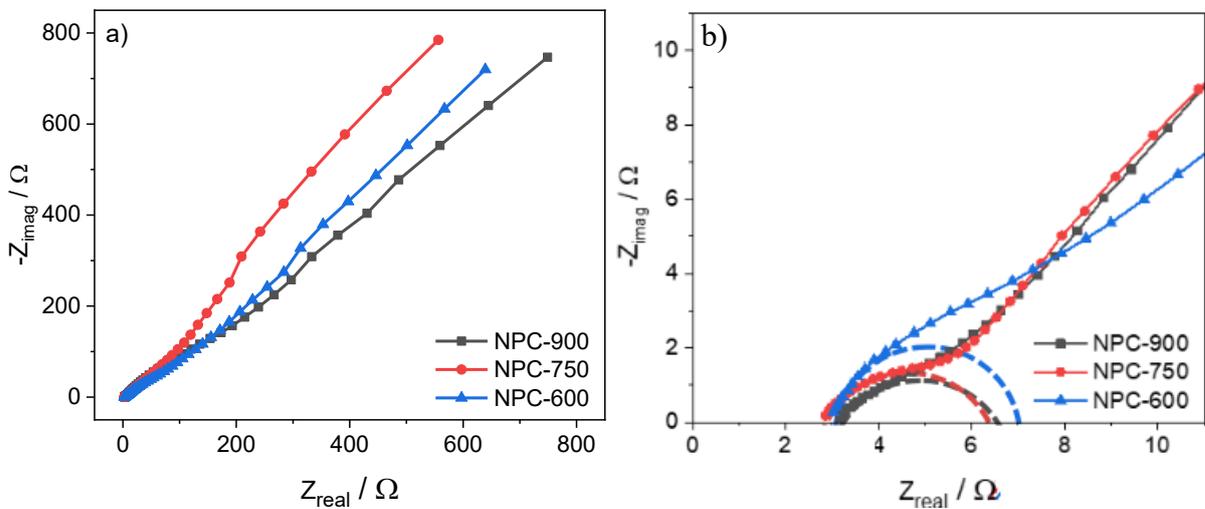


Fonte: Autor Próprio

5.5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

De um gráfico de impedância de Nyquist, pode-se tirar informações sobre os mecanismos de armazenamento de energia de um sistema e as resistências atreladas a este mecanismo. Os gráficos de EIE para a amostra de Cu-MOF pirolisadas em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 37.

Figura 37 - Diagrama de Nyquist para as amostras de Cu-MOF pirolisadas. (a) toda a região de frequência analisada e (b) região de alta frequência.

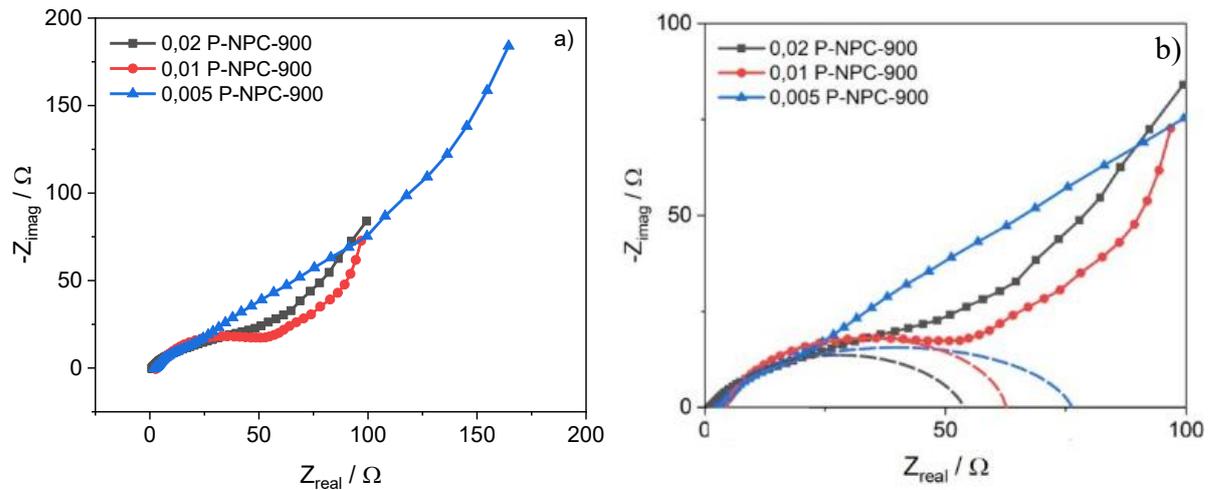


Fonte: Autor Próprio

Os diagramas de Nyquist obtidos permitem uma análise comparativa da resistência e do comportamento eletroquímico das amostras de Cu-MOF pirolisadas a 600, 750 e 900 °C, bem como dos compósitos formados com diferentes concentrações de polianilina. Analisando a Figura 35 observa-se que as amostras pirolisadas a temperaturas mais elevadas apresentam arcos semicirculares menores na região de alta frequência, indicando uma redução da resistência de transferência de carga (R_{ct}) com o aumento da temperatura de calcinação. Esse comportamento está relacionado à maior grafitação do carbono na estrutura do material, favorecendo a condutividade elétrica e a mobilidade iônica nas interfaces eletrodo/eletrólito. Na ampliação da região de alta frequência (Figura 37 b) nota-se que não há diferença significativa nos valores de ôhmica para a amostra pirolisada nas 3 diferentes temperaturas.

De maneira análoga, também foi realizado a análise de EIE para os diferentes compósitos pirolisados na temperatura de 900 °C. A Figura 38 a seguir contém os resultados obtidos.

Figura 38 - Diagrama de Nyquist para as amostras de compósitos pirolisados. (a) toda a região de frequência analisada e (b) região de alta frequência.



Fonte: Autor Próprio

Para os compósitos com polianilina (PANI), verifica-se que a amostra 0,02 apresenta o menor diâmetro de semicírculo e menor resistência ôhmica, indicando uma melhoria significativa na condutividade e na interação entre o eletrodo e o eletrólito. Isso evidencia que a presença da PANI contribui para o aumento da condutividade elétrica e para a redução das barreiras de transferência de carga, comportamentos desejáveis para materiais aplicados em eletrodos de supercapacitores. Em conjunto, os resultados indicam que tanto a calcinação a altas temperaturas quanto a incorporação de polianilina são estratégias eficazes para otimizar o

desempenho eletroquímico de materiais derivados de Cu-MOF, tornando-os mais adequados para aplicação em supercapacitores eletroquímicos.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados nanomateriais de carbono dopados com cobre para aplicação em supercapacitores híbridos. Utilizando a rede metalorgânica com centro metálico de cobre como *template*, foram testadas diferentes temperaturas de pirólise. Diversas células eletroquímicas foram desenvolvidas e foi observado que em 900 °C, o desempenho eletroquímico do material NPC-900 foi o mais satisfatório, atingindo 155,3 F.g⁻¹ de capacitância específica na densidade de corrente de 0,025 A.g⁻¹. Os eletrodos testados mostraram um desempenho eletroquímico notável em baixas densidades de corrente, além do mecanismo de armazenamento de energia ser majoritariamente governado por processos faradáicos. Para estes materiais, observou-se o aumento da condutividade à medida que a temperatura de pirólise também aumentou.

Após verificar a temperatura de pirólise em que a Cu-MOF mostrou seu melhor desempenho eletroquímico, foi preparado um compósito contendo esta MOF e o polímero condutor polianilina com a finalidade de potencializar o desempenho eletroquímico após o processo de pirólise. Para investigar a interferência da concentração de polianilina no desempenho eletroquímico, foram preparados compósitos com diferentes concentrações de monômeros de anilina. Para estes compósitos, após a pirólise a 900 °C, foi observado que o desempenho eletroquímico em densidades de correntes mais elevadas foi potencializado, sobretudo para o material 0,01 P-NPC, que atingiu valores de 19,1 e 22,9 F.g⁻¹ de capacitância específica nas densidades de corrente de 1,5 e 1 A.g⁻¹, com um mecanismo de armazenamento de energia governada por processos capacitivos

Como perspectivas futuras, esses materiais mostraram um grande potencial para a construção de uma célula eletroquímica completa, uma vez que os melhores materiais observados apresentam característica distintas, pois, o primeiro possui um bom desempenho em baixas densidades de corrente e processos faradáicos, o segundo possui um bom desempenho em densidades de corrente mais altas com predominância de processos capacitivos, mostrando que a construção de um supercapacitor assimétrico híbrido pode unir ambos os pontos positivos de cada material.

Por fim, todo o processo de elaboração deste trabalho — desde as revisões bibliográficas, a realização dos experimentos, o tratamento e a interpretação dos dados, até a

escrita deste documento — foi fundamental para a minha formação acadêmica e para o meu amadurecimento científico. Compreender que a construção do conhecimento científico requer dedicação, paciência e, acima de tudo, pesquisa, tornou-se um aprendizado que levarei comigo ao longo da minha trajetória acadêmica e profissional.

REFERÊNCIAS

ALAMGHOLILOO, Hassan *et al.* Stepwise post-modification immobilization of palladium Schiff-base complex on to the OMS-Cu (BDC) metal–organic framework for Mizoroki-Heck cross-coupling reaction. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 11, p. e4539, 1 nov. 2018.

BAUMANN, AE *et al.* Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. **COMMUNICATIONS CHEMISTRY**, v. 2, 26 jul. 2019.

BERTRAM, Christoph *et al.* Energy system developments and investments in the decisive decade for the Paris Agreement goals. **Environmental Research Letters**, v. 16, n. 7, p. 074020, 29 jun. 2021.

BISERČIĆ, Marjetka Savić *et al.* The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 278, p. 23–29, 1 abr. 2019.

BOGDANOWICZ, R. *et al.* Ellipsometric study of oxide formation on Cu electrode in 0.1 M NaOH. **JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY**, v. 13, n. 11, p. 1639–1644, nov. 2009.

BUNACIU, AA; UDRISTIOIU, EG; ABOUL-ENEIN, HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

BURA-NAKIC, E. *et al.* Voltammetric study of bathocuproine disulphonate/copper system. **ELECTROANALYSIS**, v. 37, n. 1, jan. 2025.

CAO, ZW *et al.* Metal-Organic Framework Materials for Electrochemical Supercapacitors. **NANO-MICRO LETTERS**, v. 14, n. 1, dez. 2022.

CARMO, M. *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. **INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY**, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 22 abr. 2013.

CHOI, Kyung Min *et al.* Supercapacitors of Nanocrystalline Metal–Organic Frameworks. **ACS Nano**, v. 8, n. 7, p. 7451–7457, 22 jul. 2014.

CRIVELLI, Irma G. *et al.* Experimental evidence of the disproportionation equilibrium in copper mixed-valence complexes. **Polyhedron**, v. 19, n. 22, p. 2289–2295, 15 nov. 2000.

DENG, XY *et al.* Boosting the capacitive storage performance of MOF-derived carbon frameworks via structural modulation for supercapacitors. **ENERGY STORAGE MATERIALS**, v. 23, p. 491–498, dez. 2019.

DUNN, Bruce; KAMATH, Haresh; TARASCON, Jean-Marie. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 928–935, 18 nov. 2011.

GIROTTO, EM; SANTOS, IA. DC electrical resistivity measurements in solids: How to proceed correctly. **QUIMICA NOVA**, v. 25, n. 4, p. 639–647, jul. 2002.

GOODENOUGH, John B.; PARK, Kyu-Sung. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 4, p. 1167–1176, 30 jan. 2013.

GUO, Zhengang *et al.* Electrochemical performance of graphene and copper oxide composites synthesized from a metal–organic framework (Cu-MOF). **RSC Advances**, v. 3, n. 41, p. 19051–19056, 2013.

HONG, S. *et al.* Hierarchical Porous Carbon Materials Prepared by Direct Carbonization of Metal-Organic Frameworks as an Electrode Material for Supercapacitors. **BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 42, n. 2, p. 309–314, fev. 2021.

HU, Juan *et al.* Porous carbons prepared by using metal–organic framework as the precursor for supercapacitors. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3599–3606, 1 out. 2010.

KARIM-NEZHAD, Ghasem; JAFARLOO, Roghieh; DORRAJI, Parisa Seyed. Copper (hydr)oxide modified copper electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5721–5726, 1 out. 2009.

LEE, Jong-Hoon *et al.* Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything (IoE). **Energy & Environmental Science**, v. 15, n. 6, p. 2233–2258, 2022.

LI, DJ *et al.* Helical carbon tubes derived from epitaxial Cu-MOF coating on textile for enhanced supercapacitor performance. **DALTON TRANSACTIONS**, v. 47, n. 16, p. 5558–5563, 28 abr. 2018a.

LI, Hailian *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1 nov. 1999.

LI, M. *et al.* 30 Years of Lithium-Ion Batteries. **ADVANCED MATERIALS**, v. 30, n. 33, 16 ago. 2018b.

LI, Tian *et al.* Mechanism orienting structure construction of electrodes for aqueous electrochemical energy storage systems: a review. **Nanoscale**, v. 13, n. 6, p. 3412–3435, 2021.

LIU, B. *et al.* Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. **JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 130, n. 16, p. 5390–+, 23 abr. 2008.

MACDIARMID, AG; EPSTEIN, AJ. POLYANILINES - A NOVEL CLASS OF CONDUCTING POLYMERS. **FARADAY DISCUSSIONS**, v. 88, p. 317–+, 1989.

MAHLTIG, B.; GRETHE, T. High-Performance and Functional Fiber Materials-A Review of Properties, Scanning Electron Microscopy SEM and Electron Dispersive Spectroscopy EDS. **TEXTILES**, v. 2, n. 2, p. 209–251, jun. 2022.

MOHAMAD, Ahmad Azmin. Cyclic voltammetry of hybrid supercapacitors: A characterization review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 172, p. 113677, 1 fev. 2025.

PERDANA, MY *et al.* Understanding the Behavior of Supercapacitor Materials via Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Review. **CHEMICAL RECORD**, v. 24, n. 5, maio 2024.

PIELICHOWSKI, Krzysztof. Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline. **Solid State Ionics**, v. 104, n. 1, p. 123–132, 1 dez. 1997.

SAADATKHAH, N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis-TGA. **CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 98, n. 1, p. 34–43, jan. 2020.

SHAO, L. *et al.* A high-capacitance flexible solid-state supercapacitor based on polyaniline and Metal-Organic Framework (UiO-66) composites. **JOURNAL OF POWER SOURCES**, v. 379, p. 350–361, 1 mar. 2018a.

SHAO, Yuanlong *et al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 18, p. 9233–9280, 26 set. 2018b.

SHARMA, S.; CHAND, P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. **RESULTS IN CHEMISTRY**, v. 5, jan. 2023.

SHAW, Emily V. *et al.* Synthetic and analytical considerations for the preparation of amorphous metal–organic frameworks. **Chemical Science**, v. 15, n. 28, p. 10689–10712, 2024.

SHEBERLA, D. *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. **NATURE MATERIALS**, v. 16, n. 2, p. 220–224, fev. 2017.

SIMON, Patrice; GOGOTSI, Yury. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845–854, 1 nov. 2008.

TEO, Wei Zhe; AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. Direct electrochemistry of copper oxide nanoparticles in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 28, p. 51–53, 1 mar. 2013.

TRANCHEMONTAGNE, David J.; HUNT, Joseph R.; YAGHI, Omar M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. **2007 Tetrahedron Prize for Creativity in Organic Chemistry. Synthetic NanoSystems and NanoMachinery. Professor Sir Fraser Stoddart**, v. 64, n. 36, p. 8553–8557, 1 set. 2008.

TRCHOVÁ, M.; SEDENKOVÁ, I.; STEJSKAL, J. In-situ polymerized polyaniline films 6.: FTIR spectroscopic study of aniline polymerization. **SYNTHETIC METALS**, v. 154, n. 1–3, p. 1–4, 22 set. 2005.

TUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, AM. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016.

WANG, J. *et al.* Cu-MOF derived Cu-C nanocomposites towards high performance electrochemical supercapacitors. **RSC ADVANCES**, v. 10, n. 8, p. 4621–4629, 28 jan. 2020.

WANG, L. *et al.* Flexible Solid-State Supercapacitor Based on a Metal-Organic Framework Interwoven by Electrochemically-Deposited PANI. **JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 137, n. 15, p. 4920–4923, 22 abr. 2015.

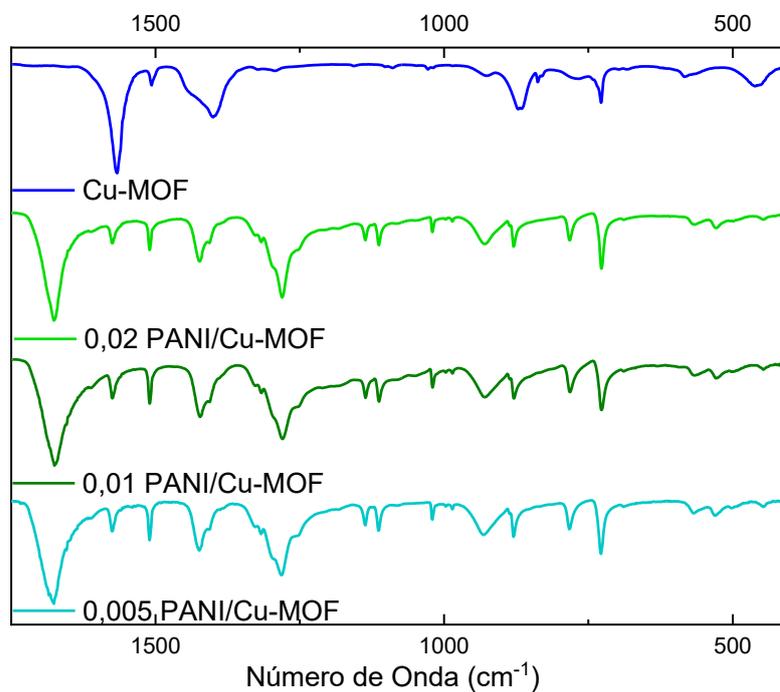
WANG, Lan *et al.* “Brick-and-mortar” sandwiched porous carbon building constructed by metal-organic framework and graphene: Ultrafast charge/discharge rate up to 2Vs⁻¹ for supercapacitors. **Nano Energy**, v. 30, p. 84–92, 1 dez. 2016.

WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium Batteries and Cathode Materials. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4271–4302, 1 out. 2004.

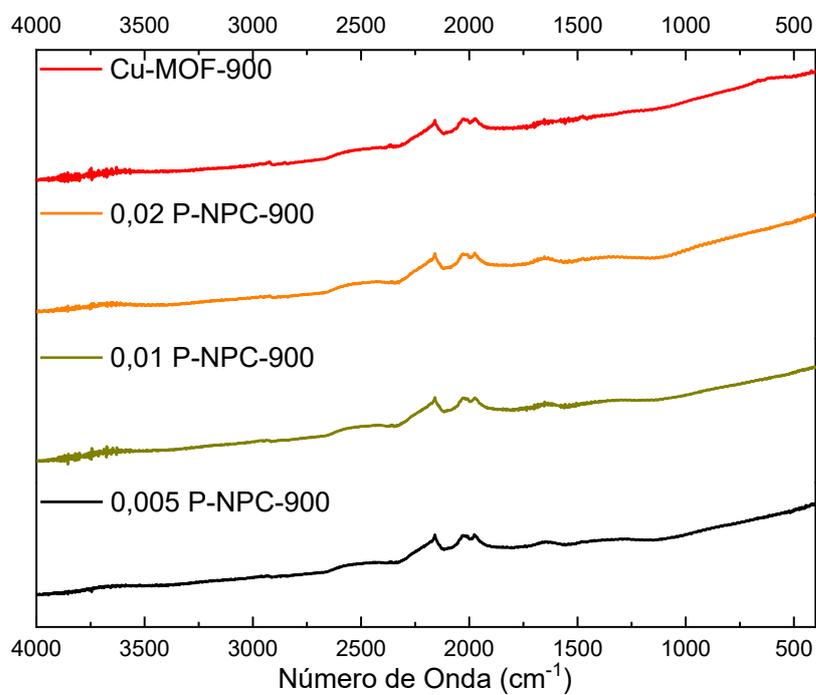
XU, Ben *et al.* Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 420, p. 213438, 1 out. 2020.

ZHAO, Wenbo *et al.* Recent advances in metal-organic framework-based electrode materials for supercapacitors: A review. **Journal of Energy Storage**, v. 62, p. 106934, 1 jun. 2023.

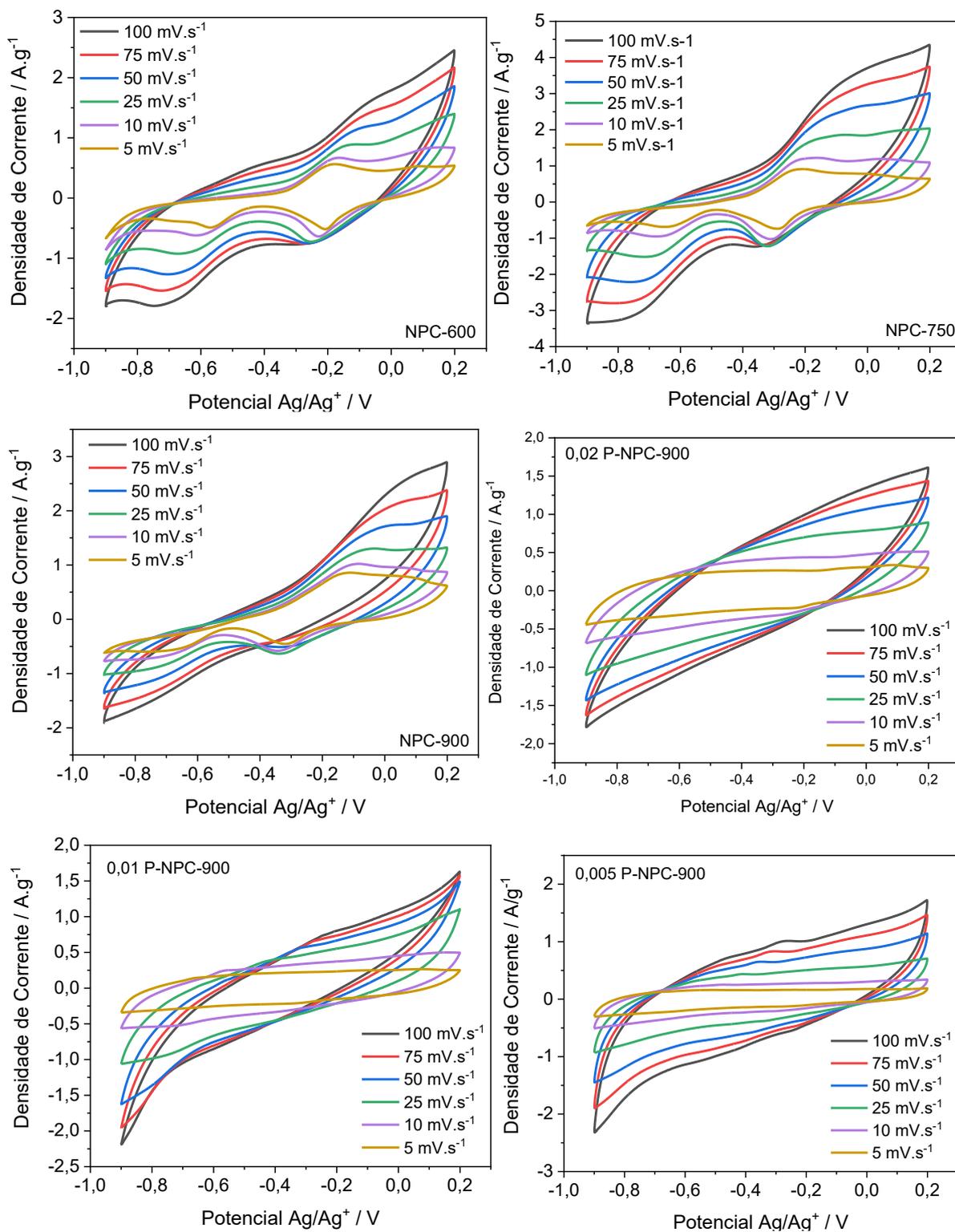
ANEXO A – Espectros FTIR Dos Compósitos 0,02 PANI/Cu-MOF 0,01 PANI/Cu-MOF e 0,02 PANI/Cu-MOF



ANEXO B – Espectros FTIR Dos Materiais 0,02 P-NPC-900, 0,01 P-NPC-900 e 0,005 P-NPC-900



ANEXO C – Voltamogramas Dos Materiais Obtidos Neste Trabalho



ANEXO D – Gráficos De CDG Dos Materiais Obtidos Neste Trabalho

