



sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/04.05.17.24-TDI

UTILIZAÇÃO DE CABELO HUMANO NA PRODUÇÃO DE FELTRO DE CARBONO ATIVADO

Guilherme Charles Blanco

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Espaciais/Ciência Tecnologia Tecnologia de Materiais orientada Sensores, pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, Jossano Saldanha Marcuzzo, aprovada em 16 de abril de 2021.

 $\label{eq:url_do} \begin{tabular}{ll} URL do documento original: \\ http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/44ET252> \\ \end{tabular}$

INPE São José dos Campos 2021

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)

Divisão de Biblioteca (DIBIB)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

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

Presidente:

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

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)

Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)





sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/04.05.17.24-TDI

UTILIZAÇÃO DE CABELO HUMANO NA PRODUÇÃO DE FELTRO DE CARBONO ATIVADO

Guilherme Charles Blanco

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Espaciais/Ciência Tecnologia Tecnologia de Materiais orientada Sensores, pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, Jossano Saldanha Marcuzzo, aprovada em 16 de abril de 2021.

 $\label{eq:url_do} \begin{tabular}{ll} URL do documento original: \\ http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/44ET252> \\ \end{tabular}$

INPE São José dos Campos 2021 Blanco, Guilherme Charles.

B598u

Utilização de cabelo humano na produção de feltro de carbono ativado / Guilherme Charles Blanco. – São José dos Campos : INPE, 2021.

xxiv + 87 p.; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2021/04.05.17.24-TDI)

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

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

1. Cabelo. 2. Fibra de carbono. 3. Feltro de cabelo carbonizado. $I.T {\rm \acute{t}} ulo.$

CDU 661.183.2-035.552



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.





INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Serviço de Pós-Graduação - SEPGR

DEFESA FINAL DE DISSERTAÇÃO DE GUILHERME CLARLES BLANCO BANCA № 075/2021, REG 143316/2018

No dia 16 de abril de 2021, às14h00min, por teleconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca Examinadora e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: "Utilização de cabelo humano na produção de feltro de carbono ativado"

Eu, Mauricio Ribeiro Baldan, Presidente da Banca Examinadora, assino esta ATA, em nome de todos os membros, com o consentimento dos mesmos.

Membros da Banca

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan - Presidente/Orientador - INPE

Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo - Orientador - JMHP

Dr. Isaías de Oliveira - Membro Interno - INPE

Dr. Aristeu Gomes Tininis - Membro Externo - IFSP

Dr. Andrés Cuña Suárez - Membro Externo - Facultad de Química, Universidad de la República

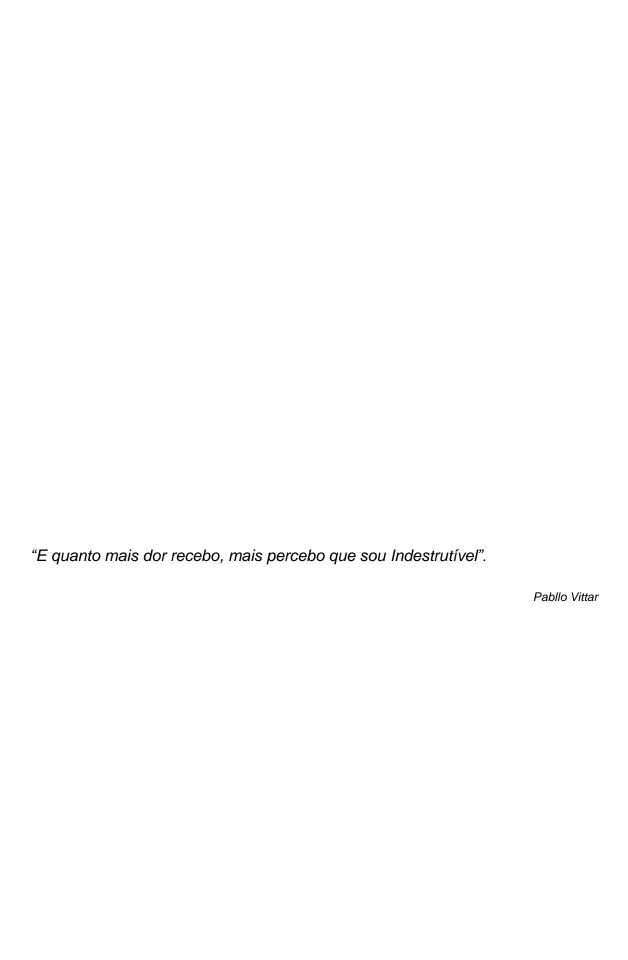


Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Ribeiro Baldan**, **Pesquisador**, em 22/04/2021, às 16:47 (horário oficial de Brasília), com fundamento no art. 6º do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro</u> de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.mctic.gov.br/verifica.html, informando o código verificador **7038238** e o código CRC **3170BF02**.

Referência: Processo nº 01340.002555/2021-31 SEI nº 7038238





A minha esposa **Tata Blanco**.



AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro para realização dessa pesquisa.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, a Coordenação de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico – COPDT pela oportunidade de estudo e prestância de seus recursos físicos e materiais.

Aos meus orientadores Dr. Maurício Ribeiro Baldan e Dr. Jossano Saldanha Marcuzzo, por todo o apoio e incentivo incondicional durante o desenvolvimento deste trabalho, por todo o conhecimento compartilhado e pelo tempo juntos.

A Msª Aline Castilho Rodrigues pela amizade maravilhosa que se formou durante todo este tempo, por sua incondicional disposição para me ajudar, pelo seu conhecimento compartilhado, pelo seu amplo vocabulário do Português e considerações.

Ao grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais Aplicados à Aeronáutica e Aeroespacial - P&DMA³, pelo seu acolhimento, apoio e amizade.

A minha esposa Tata Blanco, por todo o carinho, apoio, paciência, incentivo, risadas e cuidado ao longo dessa aventura.

A Comunidade Católica Colo de Deus e seus fundadores Hugo e Rosina por ser canal da graça em minha vida durante todo o mestrado.

À secretária Edilena pela incrível dedicação e ajuda em todos os momentos que mais precisei.

A equipe de limpeza LAS pelas risadas e momentos de descanso.

Aos demais colegas e pessoas que de uma ou outra forma, ajudaram-me a progredir nesta etapa da minha vida.

RESUMO

A constante evolução da tecnologia de materiais tem buscado soluções que agridam menos o meio ambiente, priorizando materiais e matérias primas renováveis ou de origem sustentável. Atualmente, o estilo de vida moderno requer um maior consumo de energia elétrica, e consequentemente necessita de dispositivos eficientes. Os materiais carbonosos são os mais utilizados como eletrodo em dispositivos avançados de armazenamento de energia. A comunidade científica e industrial está prestando atenção em novas formas de carbono, como nanotubos, grafeno e fibra de carbono ativado, entre outros. Com isso, e visando a diminuição do volume de resíduos sólidos, mais especificamente o cabelo humano, enviados para aterros sanitários este trabalho propõe uma metodologia inovadora para a transformação de um resíduo solido, cabelo humano, em um material com alto valor agregado como o feltro de carbono. As etapas de obtenção e análises de feltros de fibra de carbono utilizando como precursor cabelo humano proveniente de resíduo gerado em salões de beleza e barbearias e sua aplicação como eletrodo de supercapacitor são apresentados em etapas. Todas as etapas foram feitas em escala laboratorial. A primeira, foi a confecção dos feltros de cabelo por agulhamento manual. A segunda e a terceira etapa foram a oxidação e carbonização respectivamente. Neste processo, foi possível obter um material termofixo tramado. As análises dos resultados revelam uma inovação, com a obtenção de um feltro de carbono com formato tridimensional de filamentos tubulares (oco). Como etapa complementar, foram produzidos eletrodos de feltro de carbono e testados em uma célula de dois eletrodos visando aplicações em supercapacitores eletroquímicos. Os resultados apresentados revelam que um resíduo, cabelo humano, apresenta todos os requisitos necessários para se tornar um precursor de carbono. Foi possível atingir o valor de 140 F/g para a amostra BlendC.

Palavras-chave: Cabelo. Fibra de carbono. Feltro de cabelo carbonizado.



USE OF HUMAN HAIR IN THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FELT

ABSTRACT

The constant evolution of materials technology has sought solutions that are less damaging to the environment, prioritizing renewable and sustainable materials and raw materials. Nowadays, the modern lifestyle requires a greater consumption of electric energy, and consequently it needs efficient devices. Carbonaceous materials are the most widely used as an electrode in advanced energy storage devices. The scientific and industrial community is paying attention to new forms of carbon, such as nanotubes, graphene and activated carbon fiber, among others. With this, and aiming to reduce the volume of solid residues, more specifically human hair, sent to landfills this work proposes an innovative methodology for the transformation of solid waste, human hair, into a material with high added value such as felt of carbon. The steps for obtaining and analyzing carbon fiber felts using human hair as a precursor from waste generated in beauty salons and barber shops and its application as a supercapacitor electrode are presented in stages. All steps were performed on a laboratory scale. The first was the manufacture of hair felts by manual needling. The second and third stages were oxidation and carbonization, respectively. In this process, it was possible to obtain a woven thermoset material. The analysis of the results reveals an innovation, with the obtaining of a carbon felt with a three-dimensional shape of tubular filaments (hollow). As a complementary step, carbon felt electrodes were produced and tested in a two-electrode cell for applications in electrochemical supercapacitors. The results presented reveal that a residue, human hair, has all the necessary requirements to become a precursor of carbon. It was possible to reach the value of 140 F / g for the BlendC sample.

Keywords: Hair. Carbon Fiber. Carbonized hair felt.



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Aterro Sanitário de Brasília 5
Figura 2.2 - Exemplo de uma sociedade em que o cabelo é útil. Na imagem,
Rupa tem o cabelo raspado para doar aos deuses no Thiruthani Murugan
Temple, Índia. O templo leiloa para uma fábrica de processamento que vende
como perucas e tecidos caros nos Estados Unidos, Europa e África
Figura 2.3 - Cabelos após um período deposicional de sete meses em ambientes
e condições diferentes. a) Controle, b) Submersa em água doce, c) Enterrada,
d) Ao ar livre, e) Condições áridas
Figura 2.4 - Cabelo trançado recuperado de um cemitério do século XIX em West
Yorkshire, Reino Unido8
Figura 2.5 - a) Aparência dos três grandes grupos geo-raciais e b) Oito tipos de
cabelos cacheados9
Figura 2.6 - Representação esquemática de um corte transversal de uma fibra
capilar com medula
Figura 2.7 - Fotomicrografia do corte transversal de um cabelo branco com
medula de uma pessoa com piebaldismo
Figura 2.8 - Fotomicrografias da secção transversal do cabelo a) sem medula e
b) com medula fina12
Figura 2.9 - Esquema da distribuição das sub-regiões do córtex, O para
ortocórtex e P para Paracórtex13
Figura 2.10 - Esquema representativo da morfologia das células corticais 14
Figura 2.11 - Esquema representando o CMC córtex-córtex
Figura 2.12 - Esquema morfológico do cabelo
Figura 2.13 - Esquema hierárquico da morfologia de um Filamento Intermediário
Figura 2.14 - Esquema demonstrativo das camadas da cutícula: 1- Epicutícula,
2-Camada-A, 3-Exocutícula, 4- Endocutícula, 5- Camada interna e 6- CMC
(Complexo da membrana celular)
Figura 2.15 - Modelagem computacional da estrutura de 18-MEA anexada a uma
proteína KAP-518
Figura 2.16 - Micrografia do filamento de poliacrilonitrila têxtil carbonizada 21

Figura 2.17 - Diagrama esquemático ilustrando a montagem de um capacitor.
23
Figura 2.18 - Diagrama de Ragone representativo para dispositivos de
armazenamento de energia tais como capacitores, supercapacitores, baterias e
células a combustível
Figura 2.19 - Diagrama esquemático ilustrando a montagem de um
supercapacitor e seus eletrodos
Figura 4.1 - Materiais utilizados para feltragem manual por agulhamento. a)
Agulha de feltragem e b) Espuma de poliuretano
Figura 4.2 - Exemplo de um Feltro de cabelo produzido por feltragem manual. O
cabelo utilizado para confecção deste feltro foi caucasiano, castanho
avermelhado, natural (ou seja, sem qualquer tipo de coloração sintética ou
tratamento químico)
Figura 4.3 - Corte do feltro CNin
Figura 4.4 - Imagem da célula de dois eletrodos aberta 34
Figura 5.1 - Micrografias dos filamentos do feltro CNin e CNC
Figura 5.2 - Micrografias dos filamentos do feltro CCin e CCC
Figura 5.3 - Micrografias dos filamentos do feltro Blendin e BlendC 38
Figura 5.4 - Deslocamento RAMAN dos feltros CNC. CCC e BlendC após o
processo de oxidação/carbonização40
Figura 5.5 - Isotermas de adsorção (símbolo cheio) e dessorção (símbolo vazio)
de N2 a 77K das amostras CNC, CCC e BlendC41
Figura 5.6 - Distribuição de poros das amostras
Figura 5.7 - Espectro Survey de XPS para os feltros CNC, CCC e BlendC 46
Figura 5.8 - Espectros de nível central de XPS das amostras CNC, CCC e
BlendC
Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos das amostras CNC, CCC e BlendC 50
Figura 5.10 - curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) dos feltros
CNC, CCC e BlendC51
Figura 5.11 - Capacitâncias Específicas por densidade de corrente aplicada dos
feltros CNC, CCC e BlendC 52

Figura 5.12 - Diagrama de Ragone, calculado para as amostras CNC, CC	е
BlendC5	54
Figura 5.13 - Diagrama de Nyquist dos feltros CNC, CCC e BlendC	55
Figura A.1 - Desenho esquemática de adsorção de gás em uma superfíc	ie
porosa7	' 5
Figura A.2 - Classificação dos formatos de isotermas	76
Figura A.3 - Tipos de Histereses7	77
Figura A.4 - Exemplo de um Voltamograma	32
Figura A.5 - Exemplo de um gráfico obtido através de um capacitor eletroquímio	CO
de dois eletrodos simétricos. Tensão de onda triangular a), Perfil da corrente d	de
resposta do dispositivo b) e Comportamento da corrente em função da janela o	de
potencial definida c) 8	34
Figura A.6 - Gráfico de Nyquist	36



LISTA DE TABELAS

Pág	j -
abela 5.1 – Redução mássica dos feltros CN, CC e Blend	9
abela 5.2 - Área e volume de poros dos feltros CNC, CCC e BlendC 43	3
abela 5.3 - Elementos químicos presentes nas superfícies de cada feltro 46	3
abela 5.4 - Concentração de grupos funcionais das amostras CNC, CCC e	
BlendC	3
abela 5.5 - Concentração de grupos nitrogenados	9
abela 5.6 - Valores de Capacitância específicas encontradas na literatura 53	3
abela 5.7 - Valores de R _s , R _{ct} e R _{eqS} de todas as amostras. 56	
abela A.1 - Interpretações das isotermas76	6

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

18-MEA	Ácido Metilecosanóico
BET	Brunauer, Emmett, Teller
Blend	Mistura de cabelos (ondulado, crespo, liso, com e sem descoloração,
	com e sem coloração entre outros)
BlendC	Mistura de cabelos (ondulado, crespo, liso, com e sem descoloração,
	com e sem coloração entre outros) carbonizados
Blendin	Mistura de cabelos (ondulado, crespo, liso, com e sem descoloração,
	com e sem coloração entre outros) in natura
CC	Cabelos Caucasianos com uma Coloração sintética vermelha qualquer
CCC	Cabelos Caucasianos com uma Coloração sintética vermelha qualquer
	Carbonizados
CCin	Cabelos Caucasianos com uma Coloração sintética vermelha qualquer in
	natura
CMC	Cell Membrane Complex ou Complexo Membranoso Celular
CN	Cabelos Caucasianos Castanhos Avermelhados Naturais
CNC	Cabelos Caucasianos castanhos avermelhados Naturais Carbonizados
CNin	Cabelos Caucasianos castanhos avermelhados Naturais in natura
DFT	Density Functional Theory ou teoria funcional da densidade
DR	Dubinin-Radushkevich
EDLC	Electric Double-Layer Capacitor ou Capacitor de Dupla Camada Elétrica
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FC	Fibras de Carbono
IF's	Intermediate Filaments ou Filamentos Intermediários
in	in natura ou sem tratamento térmico
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry ou União Internacional
	de Química Pura e Aplicada
KAP	Keratin Associate Protein ou Proteínas Associadas a Queratina
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais

MEV-FEG Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo / Field Emission Gun

NLDFT Non-Local Density Functional Theory

SID Serviço de Informação e Documentação

SPG Serviço de Pós-Graduação

STAM Segmentation Tree Analysis Method

TDI Teses e Dissertações Internas

UHSP Ultra-high Sulfur Protein ou Proteínas com Ultra Alto Teor de Enxofre XPS X-Ray photoelectron spectroscopy ou espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	1
1.1	Disp	oosição da dissertação	3
2	RE\	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Res	síduo	4
2.1.	1	Classificação e definição	4
2.1.	2	Geração e disposição	5
2.1.	3	Resíduo de salões e barbearias	6
2.1.	4	Decomposição do cabelo	7
2.2	O c	abelo	8
2.2.	1	Morfologia do fio de cabelo	10
2.2.	2	Medula	11
2.2.	3	Córtex	13
2.2.	4	Cutícula	16
2.2.	4.1	Epicutícula	17
2.2.	4.2	Camada A	18
2.2.	4.3	Exocutícula	19
2.2.	4.4	Endocutícula	19
2.2.	4.5	Camada Interna	19
2.2.	4.6	CMC Cutícula/Cutícula e Cutícula/Córtex	20
2.3	Mat	eriais carbonosos	20
2.4	Disp	oositivos de armazenamento de energia	22
3	OB	JETIVOS	27
3.1	Obj	etivo geral	27
3.2	Obj	etivos específicos	27
4	Met	odologia	28
4.1	Esc	olha dos cabelos (matéria prima)	28
4.2	Sist	ema de feltragem	28
4.3	Sist	ema de oxidação/carbonização	31
4.4	Car	acterização do material	32
5	ANA	ÁLISE DE RESULTADOS	35
5.1	Mic	rografias	35

5.2 Rai	man	39
5.3 Car	acterização textural	41
5.3.1	Isoterma CNC	41
5.3.2	Isoterma CCC	42
5.3.3	Isoterma BlendC	42
5.3.4	Análise global das isotermas	43
5.4 XP	S	45
5.5 Ele	troquímica	49
5.5.1	Análises em dois eletrodos e análise de dispositivo	49
5.5.1.1	Voltametria cíclica	49
5.5.1.2	Carga e descarga em 2 mA H ₂ SO ₄	51
5.5.1.3	Impedância	54
6 CO	NCLUSÕES	57
REFER	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
APÊND	ICE A - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	74

1 INTRODUÇÃO

No quadro atual, é comum associarmos qualquer conteúdo que contenha a palavra cabelo com chamadas e comerciais relacionados à área da beleza e saúde dos fios. Em outro sentido, quando este sai do couro cabeludo, torna-se um material considerado inútil na maioria das sociedades e, portanto, é descartado como resíduo (KUMAR et al., 2009).

As propriedades físico-químicas do cabelo o torna um material robusto, ou seja, por conta de suas proteínas ricas em cistina ligadas entre si por ligações cruzadas bem como sua morfologia, faz que ele possa persistir por longos períodos em deferentes tipos de ambientes deposicionais (SAGER, 2008; TRÜEB; TOBIN, 2010).

Estima-se que existam aproximadamente 600.000 salões e barbearias inscritos em todo território brasileiro. Na cidade de São José dos Campos, interior de São Paulo, localizada no Vale do Paraíba, há cerca de dez mil salões inscritos, mas este número pode ser apenas metade do real, levando-se em consideração os estabelecimentos que estão em funcionamento mas não estão inscritos (MARQUES, 2017; GOMES, 2018). Estes estabelecimentos dispõe diariamente uma quantidade de cabelo como resíduo, porém, não se sabe, com certeza, o volume gerado e, embora no Brasil, o cabelo não esteja ligado diretamente com problemas ambientais de alto impacto, em países como Índia e china, existe uma quantidade enorme de resíduos de cabelo produzidos por industrias de perucas, gerando diversos problemas tanto de saúde quanto ambientais (MISHRA; STUDENT, 2017).

De acordo com a Norma Brasileira de Resíduos Sólidos ABNT NBR 1004 de 31/05/2004, o cabelo pode ser classificado como resíduo sólido não perigoso classe II B – Inerte (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) e por isto é disposto em aterros sanitários logo após o descarte. Entretanto, os geradores de resíduos sólidos, mesmo caracterizados como não perigoso, estão sujeitos à elaboração de um plano de gerenciamento dando ênfase à política de redução de resíduos gerados corroborando com a Política Nacional de Resíduos Sólidos Lei nº 12.305/10 (BRASIL, 2010; BRASIL, 2015).

A reciclagem e o reuso são alternativas vantajosas para o tratamento de resíduos sólidos, tanto do ponto de vista ambiental como social, pois reduz o consumo de recursos naturais, poupa energia e água e ainda diminui o volume de resíduos e a poluição, gerando atividades economicamente rentáveis.

Atualmente, o cabelo humano contribui significativamente em muitas áreas críticas de importância pública, como agricultura, medicina, materiais de construção e controle da poluição (GUPTA, 2014) e compósitos (SELVAKUMAR; MEENAKSHISUNDARAM, 2018). Consequentemente, o que era um resíduo, se torna uma matéria prima.

Uma grande parte de pesquisadores direcionam esforços na busca de soluções para diminuição de resíduos sejam eles sintéticos ou orgânicos. Dentre as áreas de pesquisas existentes, há muitos trabalhos relacionados com a utilização destes resíduos na obtenção de materiais carbonosos (SUZUKI, 1994; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; PHAN et al., 2006; SOTO et al., 2011; TĚŠINOVÁ, 2011; CHEN et al., 2013).

Estes materiais carbonos apresentam uma variedade de formas e propriedades especiais que estão intimamente relacionadas à estrutura atômica única do elemento carbono. Novos materiais carbonosos com diferentes morfologias e estruturas de poros estão sendo estudados para ampliar os tipos de aplicações relacionadas a adsorção e separação de gás, suporte de catalizadores, andaimes de célula óssea e armazenamento de energia (LIU et al., 2014; ZHAO et al., 2019).

Dentre os materiais carbonosos, as fibras de carbono (FC) têm características especiais quando comparadas com outros materiais de carbono, ou seja, as fibras de carbono podem ser transformadas em tecido, em feltro, ou qualquer artefato têxtil. (NEWCOMB, 2016). Muitos estudos utilizam a natureza fibrosa proveniente da matéria orgânica, de origem vegetal (biomassa) ou animal para produzir fibras de carbono. (PHAN et al., 2006; PINA et al., 2018; SAXENA et al., 2011; CHO et al., 2018; RODRIGUES et al., 2018; SUZUKI et al., 2007; YANG et al., 2018).

Tendo em vista a urgente necessidade de se dar um fim de certa forma, mais ecológica para estes resíduos, este trabalho propõe uma inovação, ou seja, a utilização de cabelo humano, como precursor alternativo para fabricação de FC. Além das análises do material obtido, este trabalho também traz uma possível utilização comercial como eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitor).

1.1 Disposição da dissertação

O principal objetivo desta dissertação é apresentar o desenvolvimento de um material inovador, sustentável, derivado de resíduos de cabelo, fazendo ênfase em suas propriedades físico-químicas aplicando como eletrodo de um supercapacitor. O presente documento foi subdividido em cinco distintos capítulos conforme descrição abaixo:

- Capítulo 2: Revisão bibliográfica sobre dispositivos de armazenamento de energia, Materiais carbonosos, classificação e morfologia do cabelo e sua classificação quanto resíduo.
- Capítulo 3: Descrição das etapas de síntese, processamento, e obtenção das fibras de carbono a partir de feltro de cabelo.
- Capítulo 4: Exposição e análise dos resultados obtidos, a partir da síntese, processamento e caracterização das fibras de carbono avaliando sua estrutura, propriedades e performance como eletrodo.
- Capítulo 5: Principais conclusões dos resultados obtidos.
- Apêndice A: Descreve a apresentação teórica de técnicas de caracterização química, estrutural, morfológica e eletroquímica utilizadas neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduo

2.1.1 Classificação e definição

De acordo com a definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua norma NBR-10.004/2004, os resíduos sólidos podem se encontrar nos estados sólido e semissólido e são originados de atividades humanas ou não humanas. Uma vez tratados, podem ser úteis para a atividade de onde foram gerados ou podem virar insumos para outras atividades, podendo, eventualmente, ser reusados sem nenhum tratamento, dependendo do resíduo. Os resíduos sólidos são classificados em função de sua periculosidade em:

Resíduo Classe I – Perigosos: apresentam risco à saúde pública e/ou ao meio ambiente, caracterizando-se por possuir uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduo Classe II - Não Perigosos;

- Resíduo Classe IIA Não Inertes: são todos os resíduos não enquadrados na classe I - Perigosos ou classe IIB - Inertes e que podem apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
- Resíduo Classe IIB Inertes: são todos os resíduos que submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados, de acordo com padrões desta norma.

Outra forma de classificação utilizada é quanto à origem ou fonte geradora, que pode ser: domiciliar, comercial, industrial, de serviços de saúde, portos, aeroportos, terminais ferroviários e rodoviários, agrícola, construção civil e limpeza pública, de acordo com a Lei 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Dentro desta classificação está inserido o resíduo designado como resíduo sólido urbano (RSU), que engloba os resíduos domiciliares e de limpeza urbana, podendo incluir também resíduos de pequenos geradores, desde que classificados como não-perigosos.

2.1.2 Geração e disposição

Segundo o Panorama dos Resíduos Sólidos 2018/2019, produzido pela Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública (ABRELPE), em 2018 foram gerados no Brasil 79 milhões de toneladas de resíduos.

Com relação à disposição final no Brasil, as formas finais mais comumente adotadas têm sido aquelas em que os resíduos são aterrados sem tratamento prévio. Em termos de disposição em terra, apenas o aterro sanitário (Figura 2.1) é identificado como adequando, sendo que tanto o aterro inadequado (ou controlado), como o lixão não são previstos pela Lei 12.305 como locais ambientalmente corretos para disposição final de resíduos.



Figura 2.1 - Aterro Sanitário de Brasília.

Fonte: Jabur (2017).

Contudo, os aterros sanitários também apresentam diversas desvantagens, como a distância aos centros geradores, desvalorização imobiliária das áreas em seu entorno, a necessidade contínua de grandes áreas para os empreendimentos etc. (BÜTTENBENDER, 2004).

A fim de minimizar o volume de resíduo que chega ao aterro e aumentar seu tempo de vida, torna-se necessário a busca de alternativas tecnológicas adicionais além das já existentes. Estas práticas proporcionam valor econômico aos resíduos, uma vez que os introduzem em outras cadeias produtivas como matérias primas, insumos de produção ou energia.

2.1.3 Resíduo de salões e barbearias

Estima-se que existam aproximadamente 600.000 salões e barbearias inscritos em todo território brasileiro. Na cidade de São José dos Campos, interior de São Paulo, localizada no Vale do Paraíba, há cerca de dez mil salões inscritos, mas este número pode ser apenas metade do real, levando-se em consideração os estabelecimentos clandestinos (MARQUES, 2017; GOMES, 2018). Estes estabelecimentos dispõem diariamente uma quantidade de cabelo como resíduo, porém, não se sabe, com certeza, o volume. Segundo dados apresentados pela empresa Dinâmica Ambiental (empresa que faz coleta de cabelos descartados na cidade de São Paulo pelo projeto Beleza Verde em parceria com a ONG Matter Of Trust | Eco-Enthusiasts for Renewable Resources), cerca de 100 kg de resíduos de cabelos são coletados anualmente em 40 salões, extrapolando este número para 600.000 (nº aproximado de salões registrados no Brasil) (SEBRAE, 2016; SCHREIDER, 2018), tem-se um total de 1.500.000kg/ano. Embora neste país, o cabelo não esteja ligado diretamente com problemas ambientais de alto impacto, lugares como Índia e china, enfrentam diversos problemas tanto de saúde quanto ambientais (MISHRA; STUDENT, 2017) no que diz respeito a resíduos gerados por fábricas de perucas.

De acordo com a ABNT, o cabelo pode ser classificado como resíduo sólido não perigoso classe II B – Inerte e por isto é disposto em aterros sanitários logo após o descarte. Entretanto, os geradores de resíduos sólidos, mesmo caracterizados como não perigoso, estão sujeitos à elaboração de um plano de gerenciamento dando ênfase à política de redução de resíduos gerados corroborando com a

Política Nacional de Resíduos Sólidos Lei nº 12.305/10 (BRASIL, 2010; FUNASA, 2015).

2.1.4 Decomposição do cabelo

Quando o cabelo sai do couro cabeludo, torna-se um material considerado inútil na maioria das sociedades (Figura 2.2) e, portanto, é despejado como resíduo e pode ser encontrado em efluentes ou em resíduos urbanos causando diversas questões ecológicas (KUMAR et al., 2009; VERMA; SINGH, 2016; MISHRA; STUDENT, 2017).

Figura 2.2 - Exemplo de uma sociedade em que o cabelo é útil. Na imagem, Rupa tem o cabelo raspado para doar aos deuses no *Thiruthani Murugan Temple*, Índia. O templo leiloa para uma fábrica de processamento que vende como perucas e tecidos caros nos Estados Unidos, Europa e África.



Fonte: Biddle- Perry (2020) e Joyce (2016).

Entretanto, as biomoléculas existentes em todo cabelo, são compostos extremamente resistentes à ação de agentes físicos, químicos e biológicos (MASIH; SINGH, 2014). Essas propriedades, tornam a fibra robusta e assegura ao cabelo persistir em diversos tipos de ambientes deposicionais como apresentado no trabalho de Sager e colaboradores (Figura 2.1) bem como em achados arqueológicos (Figura 2.2) (SAGER, 2008; TRÜEB; TOBIN, 2010).

Figura 2.3 - Cabelos após um período deposicional de sete meses em ambientes e condições diferentes. a) Controle, b) Submersa em água doce, c) Enterrada, d) Ao ar livre, e) Condições áridas.



Fonte: Adaptado de Sager (2008).

Figura 2.4 - Cabelo trançado recuperado de um cemitério do século XIX em West Yorkshire, Reino Unido.



Fonte: Adaptado de Trüeb (2010).

2.2 O cabelo

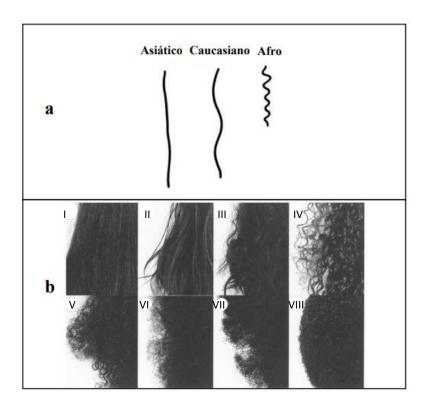
O ato de cuidar do cabelo/pelo é comum em alguns animais, mas ao contrário dos restantes, nós seres humanos, frequentemente cortamos e o modificamos,

seja no comprimento, com colorações e/ou alisamentos. Tudo isso pelo simples fato desta parte do corpo, voltar a crescer, oferecendo às pessoas essa possibilidade de expressarem os seus gostos e preferências pessoais (SHERROW, 2006).

Com isso, o cabelo se tornou o aspecto-chave da aparência, e é comum associarmos qualquer conteúdo que contenha a palavra cabelo com chamadas e comerciais relacionados à área da beleza e saúde dos fios.

De uma forma global, os cabelos podem ser classificados em três grandes grupos geo-raciais: afro, asiático e caucasiano (Figura 2.5a).

Figura 2.5 - a) Aparência dos três grandes grupos geo-raciais e b) Oito tipos de cabelos cacheados.



Fonte: Adaptado de Lozano (2007) e Mettrie (2007).

Outra classificação apresentada na literatura, abrange 8 tipos de cabelos. Neste caso, são diferenciados pela curvatura do fio através do Método de Análise da

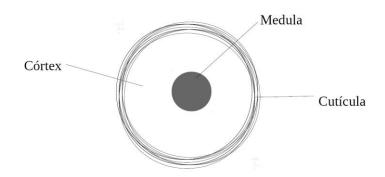
Arvore de Segmentação do inglês Segmentation Tree Analysis Method (STAM) Figura 5b (METTRIE et al., 2007; ROBBINS, 2012).

O Brasil é um país onde há uma mistura étnica bem alta (KEHDY et al., 2015) e, consequentemente, uma grande diversidade de tipos de cabelo, por isso, é importante ressaltar que além dessas nomenclaturas já citadas, existem ainda termos de categorias verbais e muitas vezes imprecisas como onduladas, encaracoladas e crespos além das novas siglas (2abc, 3abc e 4abc) utilizadas pelas indústrias de cosméticos como estratégia de marketing.

2.2.1 Morfologia do fio de cabelo

O corpo da fibra capilar é dividido, em três principais regiões: A medula (quando presente), córtex e cutícula (Figura 2.6 e 2.7).

Figura 2.6 - Representação esquemática de um corte transversal de uma fibra capilar com medula.



Fonte: Blanco (2019).

Figura 2.7 - Fotomicrografia do corte transversal de um cabelo branco com medula de uma pessoa com piebaldismo.



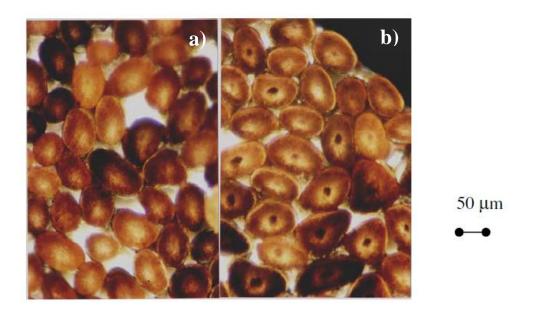
Fonte: Blanco (2014).

Essas regiões são diferenciadas principalmente pelo tipo de proteínas e lipídios que as compõe. Consequentemente os diâmetros dos cabelos podem variar de 45 a 110µm (P. JOLLES, H. ZAHN, 1997; BHUSHAN, 2010; ROBBINS, 2012). As proteínas existentes em todo cabelo, pertencem aos grupos das escleroproteínas (proteínas ricas em cistina ligadas entre si por ligações cruzadas e são compostos extremamente resistentes à ação de agentes físicos, químicos e biológicos (MASIH; SINGH, 2014).

2.2.2 Medula

A medula é constituída por células solidificadas e pode ser encontrada no cabelo submersa no centro do córtex, conforme mostrado na Figura 2.8. Quando presente na fibra capilar, encontra-se em duas formas: cilíndrica ou intermitente ao longo da fibra, além destas formas, também pode ser classificada como medula grossa ou fina.

Figura 2.8 - Fotomicrografias da secção transversal do cabelo a) sem medula e b) com medula fina.



Fonte: Adaptado de Wagner (2006).

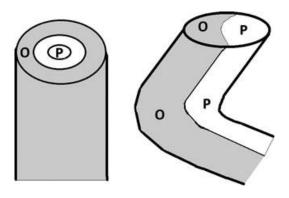
Em ambos os casos podem conter ar em seu interior (WAGNER et al., 2007). Não há contribuição significativa da medula enquanto características do cabelo, a não ser pelo fato de que as fibras que contém medula são maiores em diâmetro que as fibras em que a medula se encontra ausente. Quimicamente, tem alto conteúdo lipídico se comparada ao restante da fibra (KREPLAK et al., 2001) e é pobre em cistina, componente que forma ligação dissulfeto. Porém é rica em citrulina, de modo que as ligações de enxofre são substituídas por ligações isopepitídicas que mantém a estrutura da medula coesa (PLOWMAN, 2018). Por causa dessa reticulação, a medula é insolúvel em solventes para proteínas, mesmo em condições vigorosas como as utilizadas para solubilizar as queratinas (MATOLTSY, 1953).

2.2.3 Córtex

O córtex ocupa maior parte da fibra capilar que corresponde cerca de 88% e é responsável pela resistência à tração do cabelo (KUNCHI; VENKATESHAN; ADUSUMALLI, 2019).

Morfologicamente, consiste em agrupamento de células corticais fusiformes orientadas longitudinalmente (1 a 6 μm de diâmetro e até 100 μm de comprimento). A disposição em que estes grupamentos estão, é o que confere curvatura ao fio de cabelo conforme demonstrado na figura 2.9 (JOLLES, 1997; ROBBINS, 2012; LEWIS; RIPPON, 2013). Estes grupamentos recebem uma nomenclatura de acordo com o tamanho do espaçamento dos filamentos internos das células e também pelo tipo de alinhamento (PLOWMAN, DUANE, 2018). Portanto, as células corticais podem pertencer a região paracortical, ortocortical e, em alguns casos como em pelos de animais, ainda podem apresentar a região mesocortical.

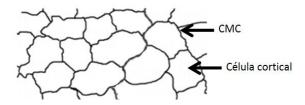
Figura 2.9 - Esquema da distribuição das sub-regiões do córtex, sendo O para Ortocórtex e P para Paracórtex.



Fonte: Robbins (2012).

Cada célula cortical é empacotada por um material de ligação intercelular conhecido na literatura como CMC (*Cell Membrane Complex* ou Complexo Membranoso Celular) demonstrado no esquema da Figura 2.10.

Figura 2.10 - Esquema representativo da morfologia das células corticais.



Fonte: Adaptado de Thompson (2018).

Como visto na Figura 2.10, o CMC está presente nas interfaces das células corticais e, neste caso, é denominado CMC córtex/córtex. O CMC córtex/córtex é composto basicamente por uma bicamada lipídica contendo ácidos graxos, colesterol, ceramidas e um suporte formado por um conteúdo proteico como mostrado no esquema da Figura 2.11.

Ácidos graxos (não-covalentes)

Membrana da célula cortical

Camada Beta

Camada Delta

Ceramidas

Ceramidas

Camada Beta

Membrana da célula cortical

Figura 2.11 - Esquema representando o CMC córtex-córtex.

Fonte: Adaptado de Robbins (2009).

Dentro das células corticais, contém macrofibrilas (100 a 400 nm de diâmetro) que por sua vez, são conectadas por: um material inter-macrofibrilar, resíduos citoplasmáticos (remanescente celular) e grânulos de melanina.

Nos interiores das macrofibrilas estão as microfibrilas imersas em uma matriz intercelular que, constitui em queratina amorfa conhecidas como KAP (*Keratin Associate Protein* para o português Proteínas Associadas a Queratina) (YANG; ZHANG; RHEINSTÄDTER, 2014; SILVA; CERVIERI, 2015; PLOWMAN, DUANE, 2018).

As microfibrilas também são conhecidas como IF's (*Intermediate Filaments* para o português Filamentos Intermediários) e são compostas por seis a oito grupamentos de protofibrilas. Cada protofibrila é a junção de dois protofilamentos, que por sua vez, é composto por heterodímiros e que por fim é formado por um par de α-queratina tipo I e tipo II (ácida e básica). As Figuras 2.12 e 2.13 mostram esquemas detalhados da estrutura hierárquica da morfologia do córtex e do Filamento intermediário respectivamente.

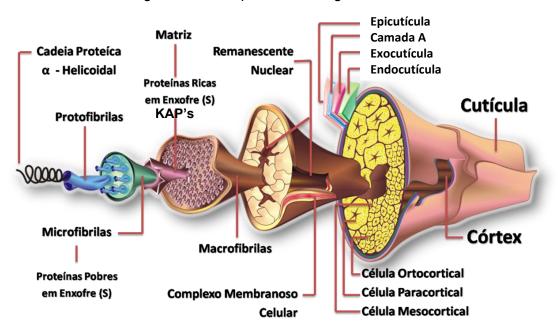
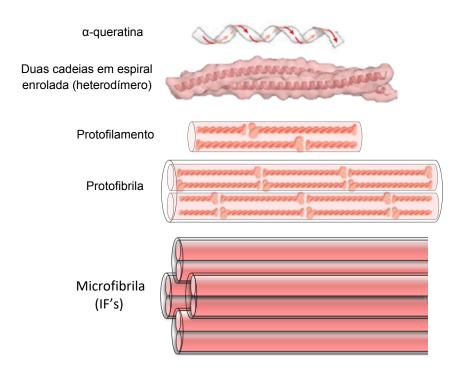


Figura 2.12 - Esquema morfológico do cabelo.

Fonte: Adaptado de Dolijal (2016).

Figura 2.13 - Esquema hierárquico da morfologia de um Filamento Intermediário.



Fonte: Adaptado de Nelson (2017).

O entrelaçamento e a supertorção dessas queratinas amplifica a resistência da estrutura como um todo, assim como as fibras são trançadas para formar uma corda bem forte. Essas torções, são resultados das ligações covalentes dissulfetos entre as cadeias, pois as moléculas de queratina são ricas no aminoácido cisteína, que contém átomos de enxofre reativos, logo, dois resíduos de cisteína em α -queratinas adjacentes podem formar uma ligação dissulfeto. Nas α -queratinas mais duras e resistentes, como as dos chifres dos rinocerontes, até 18% dos resíduos são cisteínas envolvidas em ligação dissulfeto.

2.2.4 Cutícula

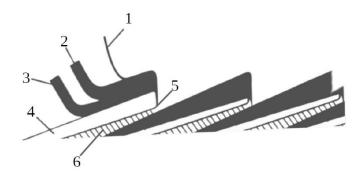
A cutícula está presente na superfície do cabelo humano. É composta por células cuticulares sobrepostas que cobrem o córtex e, por conter proteínas com ultra alto teor de enxofre, é altamente reticulada, conferindo alta resistência a ataques físico-químicos.

Na literatura, a cutícula é comparada à escama de peixe (SWIFT; BEWS, 1974; SWIFT, 1999; BRINGANS et al., 2007), cada "escama" é uma célula cuticular e a espessura da cutícula depende justamente da quantidade dessas células que, a princípio, podem variar de 5 a 10 unidades sobrepostas.

Num mesmo fio, ao longo dele, essa quantidade de células pode ser diferente por conta das agressões físico-químicas que o cabelo sofre diariamente (ROBBINS, 2012).

Cada célula cuticular ainda é subdividida em mais seis regiões que reagem de diferente forma à: surfactantes (xampus), permanente, alisamento, descoloração e até mesmo à água e à temperatura. Cada camada recebe um nome de acordo com sua conformação lipoproteica, como mostra o esquema da Figura 2.14.

Figura 2.14 - Esquema demonstrativo das camadas da cutícula: 1-Epicutícula, 2-Camada-A, 3-Exocutícula, 4-Endocutícula, 5-Camada Interna e 6-CMC cutícula/cutícula ou cutícula/córtex.



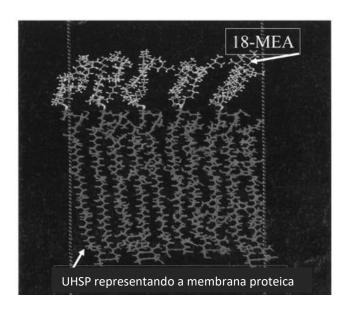
Fonte: Adaptado de Nierstrasz (2010).

2.2.4.1 Epicutícula

A Epicutícula é a camada lipoprotéica fibrosa que cobre cada "escama". Possui uma parte com conteúdo lipídico (apresentado na literatura como camada F), com apenas ~ 1 nm de espessura, e a parte proteica com cerca de 13 nm (MCMULLEN; KELTY, 2007; NATARAJAN; ROBBINS, 2010; NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010; ROGERS, 2019).

Esses lipídios (ácidos graxos) com predominância de 18-MEA (ácido Metilecosanóico) estão ligados covalentemente (por ligações tiol Ester) nas proteínas das famílias KAP's 5 e/ou 10, dessas aproximadamente 51% UHSP (*Ultra-high Sulfur Protein* para o português Proteínas com Ultra Alto Teor de Enxofre), isto garante as propriedades hidrofóbicas e resistência química da cutícula. A Figura 2.15 mostra uma modelagem computacional da Epicutícula.

Figura 2.15 - Modelagem computacional da estrutura de 18-MEA anexada a uma proteína KAP-5.



Fonte: Adaptado de Natarajan (2010).

2.2.4.2 Camada A

A Camada-A encontra-se logo abaixo da membrana (Epicutícula), sua espessura é de aproximadamente 110 nm e por dificuldades na segregação, para obter a composição química desta camada, estudos estão sendo discutidos, e apontam que é composta por KAPs das famílias 5 e 10 com homologias em KAPs das famílias 4 e 12 (SWIFT; BEWS, 1974; MAGEO, 1999; ROBBINS, 2012). Com caráter hidrofóbico e de alta resistência mecânica e resistência física é fortemente reticulada através de ligações de cistina (características de reações

com dissulfureto) e através de ligações isopepitídicas (características de reações de glutamina com lisina, influenciada por uma enzima transglutaminase).

2.2.4.3 Exocutícula

A Exocutícula está logo abaixo da Camada-A e em uma mesma célula cuticular sua espessura pode variar de 150 a 200 nm (SWIFT; BEWS, 1976; JOLLES, 1997).

Também possui uma rede de proteínas e alta concentração de cistina (cerca de 15%), no entanto é considerada amorfa em comparação a Camada-A por praticamente não ter ligações cruzadas isopepitídicas, resultando numa resistência física e química menor, mas ainda significativa (WEI; BHUSHAN; TORGERSON, 2005).

2.2.4.4 Endocutícula

Subsequente a Exocutícula encontra-se a Endocutícula e sua espessura pode variar 50 nm a 300 nm (BIRCH; MESSENGER; MESSENGER, 2010). Consiste nos resíduos celulares remanescentes da Camada-A e da Exocutícula, porém, em comparação a estas camadas, possui menor quantidade de ligações cruzadas intermoleculares de cistina ou isopepitídicas (cerca de 3%). Portanto é considerada uma camada mais propensa a ataques químicos e/ou físicos, além de ter alta dilatação na presença de água, por conter elevados níveis de aminoácidos polares (ácido e básico) (WEI; BHUSHAN; TORGERSON, 2005; ROBBINS, 2012; LEWIS; RIPPON, 2013).

2.2.4.5 Camada interna

A Camada interna é constituída de um material semelhante à Exocutícula, é na verdade uma continuidade da Exocutícula conforme representado na Figura 2.14, e atua como suporte para os lipídios de uma das interfaces do CMC cutícula/cutícula e cutícula/córtex.

2.2.4.6 CMC Cutícula/Cutícula e Cutícula/Córtex

O CMC cutícula/cutícula e cutícula/córtex possui função idêntica ao CMC córtex/córtex, ou seja, de unir as células entre si. Aqui, sua espessura pode variar de 20-40 nm. Esta região apresenta baixo teor de cistina, consequentemente menor quantidade de ligações reticuladas, sendo então, muito mais vulnerável a ataques físico-químicos (SWIFT; BEWS, 1974; JOLLES, 1997; SWIFT, 1999; SMITH; SWIFT, 2005).

Como visto, o cabelo humano tem uma composição química única e uma morfologia complexa. De uma forma geral possui aproximadamente 50% de carbono distribuídos em suas biomoléculas (proteínas, lipídios, pigmentos, etc) (POPESCU; HÖCKER, 2007; SANTOS; PEREIRA, 2020) um atributo importante para se tornar um precursor de materiais carbonosos (MORGAN, 2005).

2.3 Materiais carbonosos

Dentre os materiais carbonosos, as FCs, possuem características especiais quando comparadas com outros materiais de carbono (NEWCOMB, 2016). O primeiro a utilizar fibra de carbono foi Thomas Edison em 1879, durante sua pesquisa em lâmpada de luz incandescente com filamentos de algodão, e tiras de bambu cozidos (NEWCOMB, 2016).

Atualmente, muitos estudos, utilizam a estrutura fibrosa proveniente de alguns precursores naturais e sintéticos para produzir fibras de carbono. Entre os precursores naturais estão a juta, o coco, cânhamo, linho, coir, fibras naturais de seda e dentre os sintéticos estão as resinas fenólicas, poliamidas, poliacrilonitrila (PAN) entre outros. Tais precursores podem ser ainda transformados em tecidos ou feltros, facilitando a manipulação (SUZUKI, 1994; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; PHAN et al., 2006; SOTO et al., 2011; TĚŠINOVÁ, 2011; CHEN et al., 2013).

A Poliacrilonitrila (PAN), se tornou o principal precursor para produção de fibra de carbono (~96% do mercado de fibra de carbono) (Figura 2.16). Porém, é

necessária a polimerização da mesma, o que eleva seu custo (DAS et al., 2016). A PAN possui cerca de 50% de carbono fixo em sua composição (MORGAN, 2005). Outro material utilizado para fabricação de FCs é o Rayon que possui cerca de 30% de carbono fixo (MORGAN, 2005).

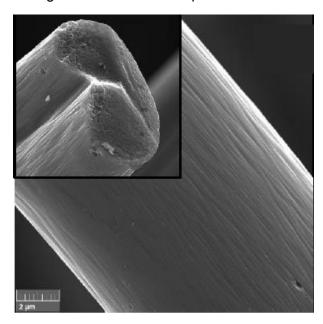


Figura 2.16 - Micrografia do filamento de poliacrilonitrila têxtil carbonizada.

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2018).

A fabricação das fibras de carbono, em geral, consiste basicamente no tratamento térmico do precursor em duas etapas: oxidação térmica e carbonização. Estes processos requerem diferentes tipos de atmosferas (natural e inerte), temperaturas e tempos diferentes para cada tipo de precursor. No entanto, o objetivo é o mesmo, ou seja, obter um material carbonoso e poroso, podendo ser flexível ou não (CHEN, 2017).

Em 2013, Chen e Colaboradores mostraram a conversão da lã de ovelha em pó fino de carbono ativado. Sua estrutura bicomponente, com um córtex cercado por uma camada de cutícula, baixo conteúdo orgânico volátil e alto teor de carbono fixo apontaram boas aplicações relacionadas à adsorção (CHEN et al.,

2013). No entanto, o custo da importação deste material para utilização como precursor é alto.

Em 2018 PINA e colaboradores foram capazes de produzir filamento de Lã de ovelha carbonizado em forma de feltro. Em busca do aperfeiçoamento das etapas de carbonização e melhor compreensão destes resultados, este presente trabalho apresenta análises críticas do feltro de carbono obtido a partir de cabelo humano e seu condicionamento enquanto eletrodo de supercapacitor.

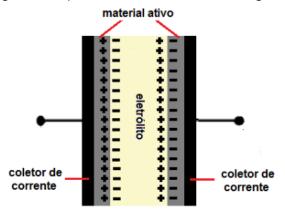
2.4 Dispositivos de armazenamento de energia

É crescente a busca pelo desenvolvimento de novos armazenadores e fornecedores de Energia e Potência que tenha em seu modelo de desenvolvimento a utilização de materiais limpos e sustentáveis, ou seja, dispositivos mais eficazes, apresentando menor dissipação de energia, não contaminando o meio ambiente e com extensa vida útil (NITHYA; ARUL, 2016; RODRIGUES, 2018; NUNES, 2019).

Os principais tipos de dispositivos de conversão e armazenamento de energia e atualmente os mais estudados são as baterias, as célula a combustível, os capacitores e os capacitores eletroquímicos, que se diferem no mecanismo de conversão de energia e em seu desempenho (TIAN et al., 2017; KHAN et al., 2019; CHENG; DEIVANAYAGAM; SHAHBAZIAN-YASSAR, 2020).

Os capacitores são uma família de dispositivos eletrolíticos, não eletrolíticos e eletroquímicos. A montagem do capacitor consiste em duas placas paralelas (separadas por um isolante elétrico) e um eletrólito. As baterias armazenam energia por um processo eletroquímico, ou seja, reações químicas redox entre os eletrodos e o líquido. Já os capacitores armazenam energia na forma estática, ou seja, uma migração de cargas positivas e negativas para os eletrodos com polaridades opostas (Figura 2.17) (PETREUS et al., 2008; KHAN et al., 2019). Além disso, os capacitores, têm uma elevada densidade de potência, ou seja, carregam e descarregam energia com mais rapidez, ao contrário da bateria, que possui uma baixa densidade de energia (baixa quantidade de energia armazenada) (FRANCO, 2014).

Figura 2.17 - Diagrama esquemático ilustrando a montagem de um capacitor.



Fonte: Franco (2014).

Quando carregados, os capacitores podem ser conectados a um dado circuito elétrico, sendo capaz de prover energia imediata em um determinado intervalo de tempo. A carga separada em cada eletrodo se relaciona com o nível de tensão aplicado por meio de uma grandeza elétrica conhecida como Capacitância (Equação 2.1), cuja unidade de medida (Farad) foi dada em homenagem ao físico e químico inglês Michael Faraday (WALKER, 2016).

$$Q = C \cdot V \tag{2.1}$$

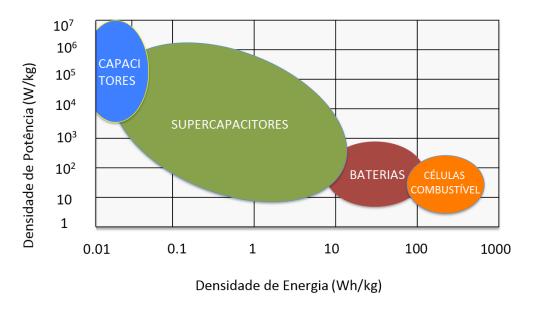
sendo Q corresponde à carga (C), C é a capacitância (F) e V a tensão elétrica aplicada (V). A capacidade de armazenamento de energia, ou seja, a capacitância, depende do tipo de geometria dos materiais utilizados, do eletrólito usado, dos processos físicos e químicos envolvidos e da montagem da célula. Essa grandeza é diretamente proporcional à área (A) dos eletrodos bem como à permissividade do dielétrico, e inversamente proporcional à distância (d) que separa um eletrodo do outro Equação 2.2.

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \tag{2.2}$$

sendo C corresponde a capacitância (F), d corresponde a distância entre os dois eletrodos (m), ε representa a permissividade do dielétrico (F/m) e A a área de cada eletrodo (m²).

É comum encontrar em circuitos eletrônicos, capacitores mais populares, sendo exemplos destes os capacitores eletrolíticos, os cerâmicos, Mylar, Teflon e poliestireno, que normalmente possuem valores típicos de capacitância da ordem de pico-farads, nano-farads, micro-farads ou até mesmo mili-farads (WALKER, 2019). Contudo, nessas ordens de grandeza, a energia armazenada é praticamente insignificante para aplicações em que se almeja alimentar um equipamento elétrico. A Figura 2.18 apresenta um esquema, chamado de diagrama de Ragone, onde é mostrado a diferença entre os dispositivos de armazenamento de energia com relação a densidade de potência e densidade de Energia.

Figura 2.18 - Diagrama de Ragone representativo para dispositivos de armazenamento de energia tais como capacitores, supercapacitores, baterias e células a combustível.

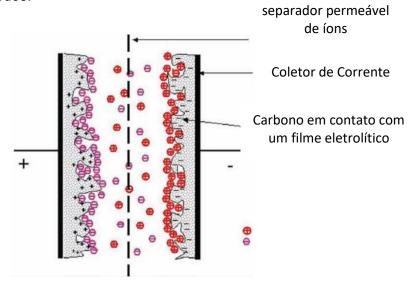


Fonte: Adaptado de Aslani (2012).

Uma classe de capacitores que tem chamado a atenção da comunidade científica é a dos Supercapacitores. Eles são classificados em três tipos básicos: capacitores eletroquímicos de Dupla Camada Elétrica (EDLC, sigla para *Electric Double-Layer Capacitor*), Pseudocapacitores, e capacitores híbridos. Os EDLC e Pseudocapacitores armazenam a energia de modos distintos. Nos Pseudocapacitores a energia é disponibilizada por meio de processos faradáicos, isto é, que envolvem transferência de elétrons decorrentes de reações redox. Já em um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica, ela é armazenada por processos não faradáicos, que é a formação de dupla camada elétrica, ou seja, processos capacitivos caracterizados pela adsorção reversível de íons em seus eletrodos, sob a ação de um campo elétrico. No caso dos capacitores híbridos, o armazenamento de energia ocorre das duas formas em cada um dos eletrodos, visando proporcionar um maior desempenho em termos de energia e potência (PETREUS et al., 2008; PINA et al., 2018; RODRIGUES, 2018; ALEXANDRE, 2019; VILAS BOAS, 2019).

Estes dispositivos apresentam valores de capacitância na ordem de dezenas, centenas e até mesmo milhares de Farad. Essas ordens de grandezas são obtidas devido à porosidade nos eletrodos (Figura 2.19), ocasionando a redução na distância d da Equação 2.2 para nanômetros e aumento da área d para casa de centenas ou até milhares de metros quadrados por grama, o que eleva consideravelmente a região ativa para realizar processos eletrostáticos e de trocas de cargas (VILAS BOAS, 2019).

Figura 2.19 - Diagrama esquemático ilustrando a montagem de um supercapacitor e seus eletrodos.



Fonte: Adaptado de Zhai (2011).

Estes fatores somados apresentam um aumento da capacitância e consequentemente da energia armazenada, conforme expressa a Equação 2.3.

$$E = \frac{1}{2} \cdot c \cdot v^2 \tag{2.3}$$

Sendo E corresponde a energia armazenada (J), c corresponde a capacitância (f) e v a diferença de potencial nos terminais do capacitor (V).

Os eletrodos de Supercapacitores comerciais são confeccionados com materiais a base de carbono, normalmente carvão ativado. E na literatura existem estudos de eletrodos de diversos tipos de materiais carbonosos como nanotubos, fibras de carbono e fibras de carbono ativado. Isso porque, estes materiais oferecem alta condutividade elétrica, alta porosidade, elevada estabilidade eletroquímica e baixo custo (SIMON; GOGOTSI, 2008; TASCÓN, 2008; ZHAI et al., 2011; DIEZ et al., 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar feltros de fibras de carbono tendo como material precursor cabelo humano provido de resíduos de barbearias e salões e verificar o potencial para aplicação como eletrodo de supercapacitores.

3.2 Objetivos específicos

- Produzir Feltro de cabelo a partir de resíduos gerados em salão de beleza;
- Determinar condições de tratamento térmico intermediário (oxidação) adequados para a conversão do feltro de cabelo ao feltro carbonizado bem como sua aplicação como eletrodo de supercapacitor;
- Investigação da formação de grupos funcionais na superfície por meio de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS);
- Determinação de condições estruturais per meio de espectroscopia Raman;
- Análise da morfologia de superfície com o uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudo da textura (área de superfície e distribuição de tamanho de poro por meio de técnica de adsorção de Nitrogênio (BET);
- Avaliação do emprego do material produzido, como eletrodo de supercapacitor, por meio da caracterização eletroquímica de curvas galvanostáticas, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

4 METODOLOGIA

4.1 Escolha dos cabelos (matéria prima)

Todos os cabelos foram fornecidos pelo Studio Tata Blanco na forma de resíduo, não havendo, neste caso, necessidade de autorização de cada doador. Também foram coletados dados sobre os procedimentos de cuidados com os cabelos, ou seja, o histórico destes cabelos. Estas informações tiveram como objetivo qualificar a estrutura do cabelo que servirá como amostra e uma possível correlação com o efeito final.

Os tipos de cabelos fornecidos eram mechas de cabelos Caucasianos castanhos avermelhados Naturais, denominados neste trabalho com a sigla (CN), mechas de cabelos Caucasianos castanhos, com uma Coloração sintética vermelha qualquer denominado com a sigla (CC), e além desses dois tipos de cabelos específicos, também foi utilizado uma mistura de cabelos (ondulado, crespo, liso, com e sem descoloração, com e sem coloração entre outros) simulando uma amostra retirada do lixo de um salão de beleza que foi denominado Blend.

Os cabelos utilizados foram escolhidos seguindo os seguintes critérios:

- a) Disponibilidade da fração populacional;
- b) Amostragem única de um indivíduo;
- c) Comprimento dos fios adequados ao processo de fiação;
- d) Qualidade do cabelo, quanto a tratamentos prévios ou não.

4.2 Sistema de feltragem

A feltragem é um processo têxtil onde é criado um "tecido" sem fios e urdumes, devido a este fato também é conhecido como tecido não tecido (TNT) ou simplesmente feltro. Feltragem é o entrelaçamento de fios aleatórios, a partir de material filamentar, forma uma ancoragem mecânica anisotrópica que conferem resistência planar fazendo com que o material resultante assemelhasse a um tecido. Dentre as técnicas existentes foi escolhido a feltragem por agulhamento.

Esse processo é consolidado historicamente e semelhante ao industrial, porém feito manualmente. As etapas de feltragem são:

- a) Cardagem Tem o objetivo de obter mechas com fios paralelos (alinhados). Neste trabalho não foi preciso seguir este passo, pois os fios de cabelos já estavam alinhados naturalmente.
- b) Distribuição de material Nesta etapa o material é colocado sobe um anteparo (neste caso uma espuma). A distribuição das mechas e as camadas empilhadas criam um substrato que estará diretamente relacionado com a gramatura final do feltro
- c) Agulhamento com uma agulha triangular farpada, que se assemelha a um caule de roseira, o substrato criado é puncionado. Cada puncionamento arrasta alguns fios para a face oposta do substrato. A quantidade de puncionamento determina o quanto compacto o material final será.

Seguindo estes passos prepararam-se três tipos de feltros. O primeiro feltro contendo apenas CN, o segundo feltro apenas CC e o terceiro feltro contendo apenas o Blend. Estes feltros serão renomeados acrescentando o sufixo *in,* por se tratar de materiais *in natura,* ou seja, sem qualquer tipo de tratamento térmico. Os materiais utilizados podem ser visualizados na Figura 4.1 e um exemplo de um feltro pronto é mostrado na Figura 4.2.

Figura 4.1 - Materiais utilizados para feltragem manual por agulhamento. a) Agulha de feltragem e b) Espuma de poliuretano.

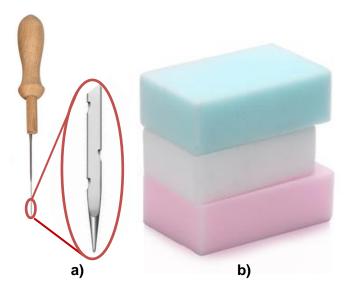


Figura 4.2 - Exemplo de um Feltro de cabelo produzido por feltragem manual. O cabelo utilizado para confecção deste feltro foi caucasiano, castanho avermelhado, natural (ou seja, sem qualquer tipo de coloração sintética ou tratamento químico).



Fonte: Produção do autor.

4.3 Sistema de oxidação/carbonização

Uma vez os feltros criados, são submetidos aos processos de oxidação e carbonização. As etapas são apresentadas a seguir:

- a) Oxidação feita em forno aberto, ou seja, em atmosfera oxidante, a amostra é aquecida a uma taxa de 5°C/min até 300°C onde permanece por 2 horas. Esta etapa tem por objetivo eliminar o córtex do fio de cabelo e voláteis que podem interferir nos processos seguintes;
- b) Carbonização realizado em atmosfera inerte de argônio com fluxo de 200 sccm, a amostra é aquecia a uma taxa de 5°C/min até 900°C onde permanece por 20 minutos. Esta etapa tem por objetivo a gaseificação da fração não fixa, mantendo apenas a estrutura de carbono.

Para este processo, os feltros de cabelo *in natura* (*in*), foram cortados em formato retangular, com aproximadamente 45 × 30 mm como mostrado na Figura 4.3. Esses feltros foram pesados em uma balança analítica da marca Mettler Toledo, a fim de se obter a redução mássica.



Figura 4.3 - Corte do feltro CNin.

Fonte: Produção do autor.

Em seguida, cada feltro, separadamente, foi submetido ao processo de oxidação e carbonização em um forno tubular, da marca EDG, modelo HI40. Após esta etapa, as amostras foram denominadas como **CNC** e **CCC** e **BlendC** por já estarem carbonizadas.

4.4 Caracterização do material

Todos os materiais foram caracterizados quanto sua morfologia por Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), estrutura atômica através de Espalhamento Raman, textura pelas isotermas de N₂, química de superfície pela Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e finalmente testados como eletrodo para supercapacitores utilizando a Eletroquímica. Todos os equipamentos estão instalados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Para a caracterização Morfológica, que tem como intuito o entendimento da topografia do material produzido, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo VEGA 3, da marca TESCAN, com filamento de tungstênio, operado em modo de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), sob uma tensão de aceleração de 15 kV.

A estrutura grafítica em relação a amorfa foram estudados por meio da espectroscopia RAMAN. Os espectros de deslocamento Raman foram obtidos usando um espectrofotômetro da marca Horiba Scientific, modelo Labram Hr Evolution, com laser de 514,6 cm⁻¹. Todos os espectros foram coletados sob mesma potência (10%) com 3 acumulações em 60 segundos, na região de 50 a 2000 cm⁻¹.

Com o auxílio de um equipamento da marca Micromeritcs (ASAP 2020 Plus), foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K a fim de realizar as caracterizações texturais. Para tanto, foram utilizadas em torno de 50-100 mg de cada feltro. Essas amostras foram previamente tratadas termicamente durante 24 horas a uma temperatura de 250 $^{\circ}$ C em vácuo (10-4 mmHg).

O Volume de microporos e a área superficial foram calculadas pelo método de Dubinin–Radushkevich (DR) (DUBININ, 1989; ROUQUEROL, 2014) e BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) respectivamente. O volume total foi calculado na pressão relativa de 0,99 correspondente à quantidade de nitrogênio adsorvida na pressão relativa P/P₀=0,99 (GREGG; SING, 1982). Finalmente, as

distribuições de tamanho de poros foram calculadas por aplicação do modelo DFT (*Density Functional Theory* - Teoria Funcional da Densidade) (TARAZONA, 1995), mais precisamente NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) fornecido pelo Software Micromeritics.

Para a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) foi utilizando um espectrômetro Kratos Axis Ultra XPS instalado LABAS/INPE, com uma radiação de raios-X monocromada Al-Kα (1486.5 eV), a uma potência de 15 kV a 150 W. Os feltros permaneceram confinados durante 15 dias para atingirem o ultra-alto vácuo, na faixa de 10⁻⁹ Torr. Os fotoelétrons emitidos foram detectados utilizando um analisador hemisférico a resolução espacial de 15 μm. Curvas de Survey foram coletadas de 0 a 1100 eV, com uma energia de passagem igual a 160 eV, com passo de 1 eV, para identificar os elementos presentes na superfície das amostras e uma energia de passagem de 40 eV para varreduras de alta resolução em picos atômicos específicos.

Para testar os feltros como dispositivo eletrônico foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, modelo PGSTAT302N com auxílio de uma célula de dois eletrodos.

As análises de voltametria cíclica foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), utilizado 2 mol L⁻¹ de H₂SO₄ como eletrólitos, em um intervalo de potencial de 0,0 V a 1,0 V em diferentes velocidades de varredura (1, 2, 5 e 10 mV s⁻¹). As amostras foram cortadas em seções de 8 mm de diâmetro por 1 mm de espessura, secas em estufa a vácuo para a retirada da umidade a uma temperatura de 100 °C por 24 horas e permaneceram submersas no eletrólito por mais 24 horas antes das medidas. Os coletores de corrente utilizados foram duas moedas de tântalo. Além disso, também se utilizou dois eletrodos de cabelo carbonizado como eletrodos de trabalho e papel separador de íons. A montagem da célula de dois eletrodos pode ser entendida na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Imagem da célula de dois eletrodos aberta.



O mesmo potenciostato/galvanostato foi utilizado para a realização da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As medidas foram obtidas em temperatura ambiente, com um sinal de 15 mV de amplitude e uma faixa de frequência entre 10⁻⁴ e 10⁶ Hz. Além da EIE, também se obtiveram as curvas de carga e descarga afim de calcular a capacidade elétrica da célula. Para tanto utilizou-se diversas correntes tais como 15, 10 e 20 mA, com uma faixa de potencial que variou de 0 a 1 V, em temperatura ambiente.

Foram realizadas duas séries de pesagens em microbalança analítica eletrônica a fim de se determinar a massa de feltro de carbono para os cálculos de capacitância.

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 Micrografias

A Figura 5.1 apresenta micrografias dos filamentos dos feltros CN*in* e CNC. Na coluna à esquerda, é mostrado a micrografia do feltro antes do processo de oxidação/carbonização. É possível observar as estruturas morfológicas (interiores e exteriores) do cabelo preservadas, típicas de um cabelo saudável (sem ter passado por um tratamento químico como alisamento, permanente etc.), ou seja, as células cuticulares (lâminas exteriores sobrepostas) e o córtex (interior maciço) estão inteiros e bem definidos, além disso, nota-se que neste caso, é um cabelo com ausência da medula.

Ainda na Figura 5.1, na coluna a direita, são mostradas as micrografias do feltro posterior aos processos de oxidação/carbonização (CNC). É possível observar ausência do córtex no interior do filamento, o que torna a fibra oca, conferindo a ela um formato de tubular. Até onde pode ser observado, esse tubo apresenta um interior com poucas irregularidades e uma superfície menos rugosa quando comparado a face exterior. Observa-se pouca presença de poros de grande dimensão, ou seja, na ordem de micros, o que sugere uma superfície composta por poros de pequena dimensão. Pode-se afirmar, pela observação das microscopias, que a estrutura tubular fina se trata de algo distinto do material inicial.

CNin CNC 3000 x 20 μm 20 µm 10000 x 20 µm 3000 x

Figura 5.1 - Micrografias dos filamentos do feltro CNin e CNC.

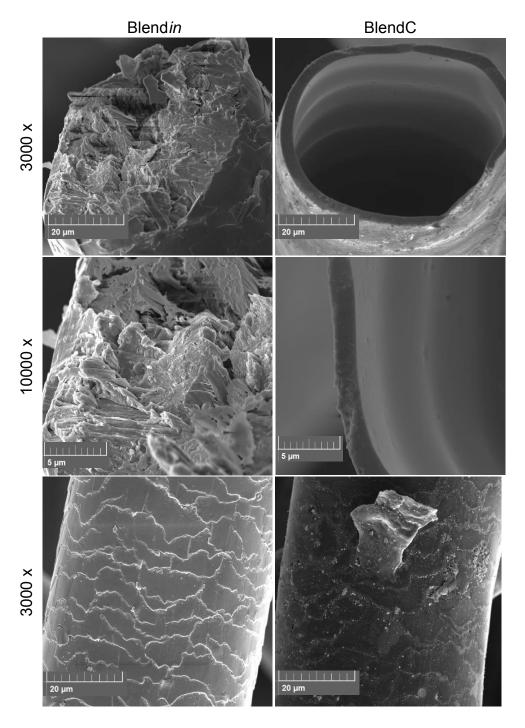
Na Figura 5.2 é mostrada as micrografias dos filamentos dos feltros CC*in* e CCC. As observações feitas para a Figura 5.1 são pertinentes a Figura 5.2, entretanto nota-se uma topografia de superfície após o processo de oxidação/carbonização. É possível que a coloração artificial tenha interagido

CCin CCC 3000 x 10000 x 3000 x

Figura 5.2 - Micrografias dos filamentos do feltro CCin e CCC.

com a superfície original do cabelo. A estrutura lisa e com poucos defeitos apresentada na Figura 5.1, dá lugar a uma superfície "craquelada", tanto interna quanto externa, com defeitos (poros) observáveis em ordem submicrométrica.

Figura 5.3 - Micrografias dos filamentos do feltro Blendin e BlendC.



Na Figura 5.3 é mostrada a micrografia dos filamentos dos feltros Blend*in* e BlendC. Apesar de o Blend se tratar de uma amostra composta por diferentes

tipos de fios de doadores distintos, não é possível uma micrografia representativa do todo pela limitação da técnica.

Pode-se observar apenas um filamento do feltro, por outro lado, o fio escolhido apresenta uma estrutura macroscópica diferente das amostras apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2. Mesmo não podendo determinar o tipo do cabelo, fica notório que tipos diferentes de cabelos fornecem materiais carbonizados com estruturas distintas.

Além dessas características, é observável nas micrografias uma perda de massa desses filamentos. Para obtermos a redução mássica dos feltros, as amostras foram pesadas antes e depois da oxidação (térmica)/Carbonização conforme mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Redução mássica dos feltros CN, CC e Blend.

Feltro	Massa inicial do feltro (g)	Massa final do feltro (g)	Redução (%)
CN	1,6911	0,2837	83,22
CC	1,5026	0,0810	94,60
Blend	1,4725	0,2109	86,29

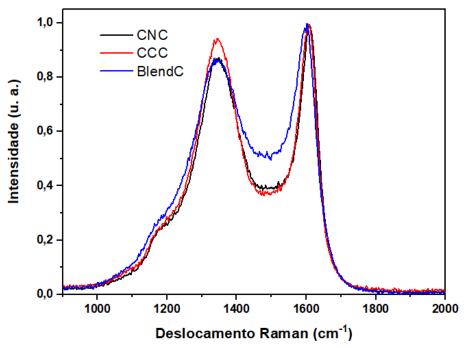
5.2 Raman

Os feltros CNC, CCC e BlendC, foram submetidos à análise de espectroscopia de espalhamento Raman, para um melhor entendimento da estrutura grafítica do material. Devido à sensibilidade do laser utilizado (514,6 cm⁻¹). Na região de primeira ordem, os modos de vibração E2g das amostras são atribuídos à vibração dos carbonos dentro da estrutura poliaromática. O sinal Raman de todos os materiais carbonosos é bem conhecido. Os materiais carbonosos apresentam picos característicos na faixa de 1000 a 1800 cm⁻¹. As bandas

encontradas nessas faixas são conhecidas como bandas D (1200 a 1400 cm⁻¹) e G (1500 a 1600 cm⁻¹) (banda D para defeitos e banda G para grafite).

A Figura 5.4 mostra os espectros Raman de primeira ordem de feltros CNC, CCC e BlendC oxidados/carbonizados.

Figura 5.4 - Deslocamento RAMAN dos feltros CNC. CCC e BlendC após o processo de oxidação/carbonização.



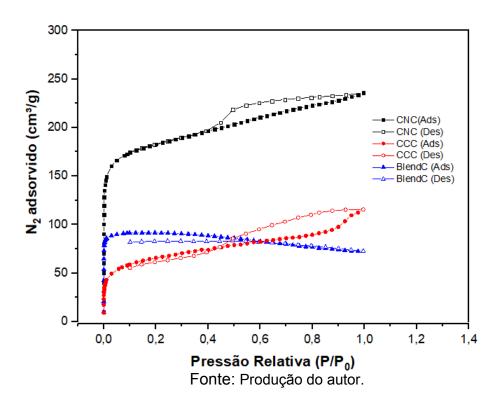
Fonte: Produção do autor.

Dois picos principais podem ser observados em aproximadamente 1335 e 1600 cm⁻¹, característicos de materiais carbonáceos. As intensidades da desordem (banda D) e ordem (banda G grafite) fornecem um parâmetro padrão para quantificar a desordem. Como as intensidades são muito semelhantes, a desordem de quantificação é quase a mesma. No entanto, é possível constatar que a amostra BlendC apresenta, entre as duas bandas (D e G), um vale mais elevado em relação as outras duas amostras. Este é um forte indicativo que diferentes tipos de defeitos contribuem para a banda de defeitos da amostra BlendC. Estas contribuições são associadas aos diferentes tipos de cabelos que compõem a amostra. Cabe destacar que os espectros foram normalizados para uma melhor comparação entre as amostras.

5.3 Caracterização textural

A Figura 5.5 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K, obtidas para as diferentes amostras. Para um melhor entendimento as isotermas foram analisadas de forma independente. De acordo com a IUPAC a isoterma CNC pode ser classificada como tipo Ib com histerese H4, ou seja, adsorvente predominantemente microporoso, sendo estes microporos mais amplos e provavelmente do tipo fenda (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019). A histerese H4 revela uma complexidade do material, a qual está associada com materiais que possuem microporos e mesoporos mais largos. A isoterma da amostra CCC se assemelha à amostra CNC, apresentando uma isoterma tipo Ib com histerese H4.

Figura 5.5 - Isotermas de adsorção (símbolo cheio) e dessorção (símbolo vazio) de N2 a 77K das amostras CNC, CCC e BlendC.



5.3.1 Isoterma CNC

Para esta amostra observa-se três zonas distintas. A primeira zona é caracterizada por uma relevante adsorção a pressões inferiores a 0,01 P/P₀ que

se reflete em uma subida vertical onde está presente a maioria do gás adsorvido no sistema. Este comportamento indica a presença relevante de poros na ordem de poucos nanômetros indicando, assim, tratar-se de um material com significativa fração de microporos. A segunda parte da isoterma é caracterizada por uma rampa que indica a presença de formação de multicamadas segundo o trabalho de Brunauer et al de 1938, caracterizando a formação de mesoporosidade. A terceira parte apresenta-se como uma histerese do tipo H4.

5.3.2 Isoterma CCC

Diferentemente da isoterma da amostra CNC, a amostra CCC apresenta uma isoterma caracterizada por quatro zonas distintas. A primeira zona é análoga ao que foi descrito anteriormente, porém ela apresenta uma região adsortiva menor contendo apenas 1/3 do montante adsorvido, isso caracteriza um material com baixa quantidade de poros de pequena dimensão que se reflete em um material com baixa expressão microporosa. A segunda zona, análogo ao explanado para a amostra anterior, é representada por uma rampa onde ocorrem as adsorções em multicamada representadas pela mesoporosidade (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) onde está a maioria absoluta do gás adsorvido no ensaio. A terceira zona localiza-se no final da isoterma onde há uma alteração abrupta na adsorção.

5.3.3 Isoterma BlendC

Essa isoterma pode ser dividida em duas zonas para ser mais bem explicada. A primeira zona finda em 0,2 P/P₀. Até este ponto a isoterma se comporta como um material extremamente microporoso apresentando um cotovelo fechado seguido de um patamar plano. Este comportamento, está associado a materiais com uma distribuição de microporos muito estreitos. A ausência de inclinação do patamar indica que não há (ou existe pouquíssima) formação de multicamadas o que se aproxima da teoria de Langmuir. Porém, a partir do ponto P/P₀ 0,2 o patamar segue um coeficiente angular negativo e isso não representa o comportamento de uma isoterma de adsorção. Este efeito não possui uma

explicação conhecida até o momento. Esta amostra foi refeita 3 vezes e as isotermas tiveram o mesmo comportamento. Desta forma sua análise frente aos modelos matemáticos existentes fica comprometido e não confiáveis. A única informação que pode ser extraída com relativa segurança é apresentada até a pressão relativa de 0,2. Embora, até o momento, não se conheça a causa deste efeito, podemos dizer que sua área de superfície está entre as outras duas isotermas e possui um comportamento inicial microporoso.

5.3.4 Análise global das isotermas

A Tabela 5.2, apresenta a área Superficial total ($S_{\rm BET}$), o volume total de poros ($V_{total~0,99}$), o volume de microporos (V_{DR}), o volume de mesoporos (V_{meso}) e a porcentagem de micro e mesoporos das amostras. Observa-se que para a amostra BlendC os dados não são confiáveis por não serem possíveis determinar.

Tabela 5.2 - Área e volume de poros dos feltros CNC, CCC e BlendC.

Feltros	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{total\ 0,99}$ (cm^3g^{-1})		V_{meso} (cm^3g^1)	$\frac{V_{DR}}{V_{0,99}}$	$\frac{V_{meso}}{V_{0,99}}$
CNC	697	0,36	0,29	0,07	0,81	0,19
CCC	234	0,18	0,12	0,06	0,67	0,33
BlendC	373	0,11	0,11	0,00	1,00	0,00

 $V_{T(0,99)}$ =Volume total de poros à P/P₀=0,99; V_{DR} = volume de microporos calculados pelo modelo Dubinin-Radushkevich; V_{meso} = ($V_{T(0,99)}$ - V_{DR}) = volume de mesoporos.

Seguindo o método NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*), a Figura 5.6 mostra a distribuição de tamanho de poros das amostras CNC, CCC e BlendC. A amostra CNC possui uma ampla distribuição de diâmetro de poros na região de microporos (menor que 2 nm), com um pico mais intenso na faixa menor que 1 nm. Isto está em concordância com o que foi observado pelo tipo de isoterma (lb) e volume de poros para esta amostra, os quais revelaram que a amostra é constituída predominantemente de microporos.

Em comparação com a literatura, o feltro CNC apresenta uma área superficial específica superior em comparação com a área obtida por Chen et al., 2013 (438 m² g⁻¹) e inferior a obtida por Pina et al., 2018 (1140 m² g⁻¹) e por Rodrigues, 2018 (786 m² g⁻¹).

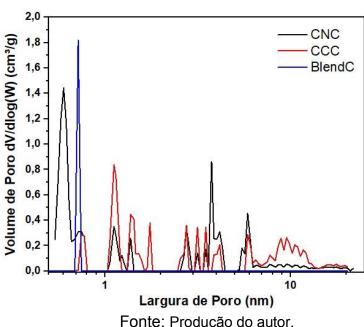


Figura 5.6 - Distribuição de poros das amostras.

Fonte: Produção do autor.

O mesmo ocorre para a amostra CCC, que apesar de possuir uma distribuição em uma ampla faixa de diâmetro de poros, os picos observados na região de microporos (menor que 2 nm), e está em conformidade com os valores obtidos de microporosidade da Tabela 5.2.

Conclui-se que para ambas as amostras, há uma distribuição de diâmetro de poros tanto na faixa de microporos como na faixa de mesoporos, porém com uma intensidade maior na região de microporos. Outro fato importante é que a distribuição presente na faixa de microporos, ou seja, a ausência de um único pico centrado na região menor que 2 nm, está em concordância com a isoterma tipo Ib, a qual está relacionada com materiais que apresentam uma ampla distribuição de microporosidade (THOMMES et al., 2015). Além disso, a mesoporosidade destas amostras (2-50 nm) também é corroborada pelo tipo de

histerese obtida (H4), ou seja, mesoporos largos distribuídos entre 2 e 20 nm (BARDESTANI; PATIENCE; KALIAGUINE, 2019).

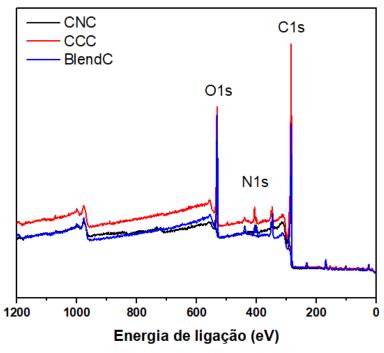
5.4 XPS

Através da técnica XPS, foi possível detectar os elementos químicos presentes na superfície dos feltros. A Figura 5.7 mostra o espectro Survey (análise de varredura) de cada composição elementar na superfície dos feltros. O espectro Survey aponta que os principais picos elementares identificados para todas as amostras foram o Carbono (C1s) e oxigênio (O1s), e foi identificado um pequeno pico de Nitrogênio (N1s).

A presença de concentrações elevadas de oxigênio (11,4-20,7 %) e nitrogênio ocorre devido o processo de a carbonização não ultrapassar os 1000 °C. Os heteroátomos e estruturas formadas por oxigênio e nitrogênio diminuem em função do aumento da temperatura do processo de carbonização. Importante ressaltar que as estruturas nitrogenadas e oxigenadas costumam ser atribuídas a um melhor desempenho de eletrodos supercapacitivos (MORGAN, 2005; CALIMAN, 2018; CASTRO-GUTIÉRREZ; CELZARD; FIERRO, 2020).

O pico de Nitrogênio pode estar associado a matéria prima do feltro, ou seja, o cabelo, o qual apresenta grupos nitrogenados em sua estrutura (OKAMOTO et al., 2012). O pico de carbono no espectro do feltro pode estar associado ao processo de oxidação/carbonização, uma vez que ao remover os heteroátomos da superfície provoca um aumento na quantidade de carbono identificado pelo XPS. Os resultados estão de acordo com outros estudos na literatura (YANG et al., 2009; MA; YUAN; LIU, 2013).

Figura 5.7 - Espectro Survey de XPS para os feltros CNC, CCC e BlendC.



Além da identificação, também foi possível quantificar os elementos químicos presentes na superfície dos feltros. A Tabela 5.3 apresenta a concentração de cada elemento identificado nas amostras. Pode-se observar que as proporções dos elementos variam em função do tipo de matéria-prima inicial, e, possivelmente está relacionado a estrutura química inicial de cada precursor.

Tabela 5.3 - Elementos químicos presentes nas superfícies de cada feltro.

Feltros	C1s (%)	O1s (%)	N1s (%)
CNC	85,4	11,4	3,26
CCC	81,5	14,5	3,95
BlendC	74,0	20,7	5,22

É possível observar que a amostra CNC apresenta mais quantidade de carbono C1s (85,4 %), no entanto, a amostra BlendC apresentou a menor quantidade (74 %). Cabe destacar que a amostra BlendC apresenta, na sua superfície, a maior

porcentagem de oxigênio e nitrogênio. As amostras CNC e CCC apresenta para oxigênio e nitrogênio concentrações próximas. A Figura 5.8 apresenta os espectros individuais dos feltros CNC, CCC e BlendC. Os feltros CNC, CCC e BlendC, apresentam picos com energia de ligação em 284 eV e 532 eV, carbono e oxigênio respectivamente.

Os espectros CNC indicam claramente um considerável grau de oxidação com três componentes que correspondem a átomos de carbono em diferentes grupos funcionais. O feltro CCC apresenta quatro componentes em C1s e três componentes em O1s. Já no espectro BlendC, é possível observar o grau de oxidação com quatro componentes em C1s e três componentes em O1s.

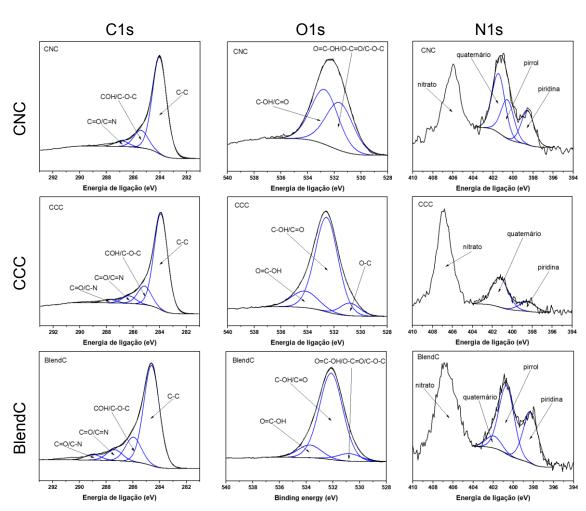


Figura 5.8 - Espectros de nível central de XPS das amostras CNC, CCC e BlendC.

Fonte: Produção do autor.

Em contrapartida, para os espectros de N1s em ambos os feltros, o pico característico de N-pirrólico é transformado em pico N-piridínico, que pode estar associado a uma variação de temperatura durante o processo de oxidação/carbonização, indicando uma energia de ligação mais baixa (LEE et al., 2017; LAGE et al., 2019). A Tabela 5.3 mostra a comparação da composição elementar quantitativa de grupos funcionais das amostras CNC, CCC E BlendC. Para a amostra CNC foi revelado uma concentração de 80,71 % de C-C-C e 53,45 % de oxigênio. Já para a amostra CCC 76,46 % de C-C e 75,64 % de oxigênio e na amostra BlendC 79,78 % de C-C e 80,96 % de oxigênio. Cabe salientar que não foi identificado nos espectros a presença do grupo pirrol para a mostra CCC.

Tabela 5.4 - Concentração de grupos funcionais das amostras CNC, CCC e BlendC.

Funções		Concentração (%)		
		CNC	CCC	BlendC
	C=O/C-N	-	2,79	4,0
S	C=O/C=N	4,64	6,02	7,76
5	COH/C-O-C	14,65	14,78	17,46
	C-C	80,71	76,40	70,78
	O=C-OH	53,45	15,69	11,93
S	C-OH/C=O	-	75,64	80,96
0	O=C-OH/O-C=O/C-O-C	46,55	-	7,11
	O-C		8,67	-
	Quaternário	44,82	75,52	9,30
N S	Pirrol	29,57	-	52,10
_	Piridina	25,61	24,48	38,60

Para um melhor entendimento e visualização dos grupos nitrogenados apresentamos a Tabela 5.5 em barras para comparação.

Grupos Nitrogenados Piridina Pirrol ■ BlendC ■ CCC CNC Quaternário 0 10 20 30 40 50 60 70 80 Porcentagem (%)

Tabela 5.5 - Concentração de grupos nitrogenados.

5.5 Eletroquímica

A fim de analisar o comportamento dos eletrodos aplicados em dispositivos de armazenamento de energia, foram realizadas medidas de voltametria cíclica, testes galvanostáticos de carga e descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica. Todas as análises eletroquímicas foram feitas em célula de dois eletrodos

5.5.1 Análises em dois eletrodos e análise de dispositivo

5.5.1.1 Voltametria cíclica

A Figura 5.9 apresenta os voltamogramas cíclicos das amostras CNC, CCC e BlendC, realizados com velocidade de varredura de 2 mV/s. Nesse gráfico é possível fazer uma comparação do desempenho eletroquímicos das amostras em meio de ácido sulfúrico.

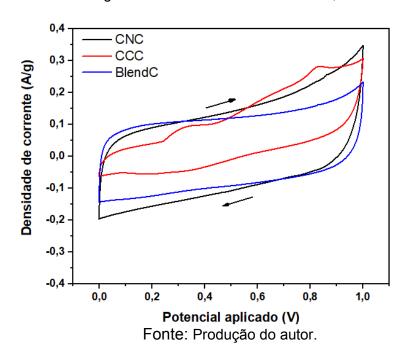


Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos das amostras CNC, CCC e BlendC.

Dentro do intervalo de potencial escolhido (0,0 V a 1,0 V) é possível analisar o perfil das curvas voltamétricas. Um perfil que tenda ao retangular, indica um comportamento capacitivo próximo do ideal, por causa da dupla camada elétrica. Já um perfil com picos de corrente em determinados potenciais, está relacionado a ocorrência de pseudocapacitância ou processos redox (RODRIGUES et al., 2020).

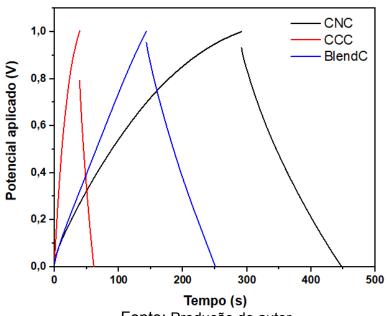
Analisando as curvas da VC, identificamos que todas as amostras possuem um perfil retangular, sem a presença de picos de corrente, relacionados a processos redox. Portanto, o armazenamento de energia nesses eletrodos acontece majoritariamente por dupla camada elétrica. Os picos de corrente visualizados na amostra CCC, por não ter uma característica reversível, não pode ser relacionado a pseudocapacitância, porém podem estar relacionados à alguma reação que aconteceu no eletrodo (RODRIGUES et al., 2020). A área da curva VC está diretamente relacionada com a resposta capacitiva do material (FRACKOWIAK, 2007; BYAMBASUREN et al., 2016). Portanto, as amostras CNC e BlendC são as que apresentam melhor resposta capacitiva até o momento. Conforme apresentado na Tabela 1 as amostras com maior resposta capacitiva são as que possuem maior volume de microporos e menor ou nenhum

volume de meso ou macroporos. Segundo Bates e colaboradores, a quantidade de microporos acessíveis ao eletrólito e sua distribuição podem levar o dispositivo a sua melhor performance(BATES et al., 2021).

5.5.1.2 Carga e descarga em 2 mA H₂SO₄

As curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) foram realizadas com corrente constante de 2 mA em todas as amostras, dentro do intervalo de potencial de 0,0 a 1,0 V. Foram realizados 3 ciclos em cada e considerados apenas o último ciclo que pode ser observada na Figura 5.10.

Figura 5.10 - curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) dos feltros CNC, CCC e BlendC.



Fonte: Produção do autor.

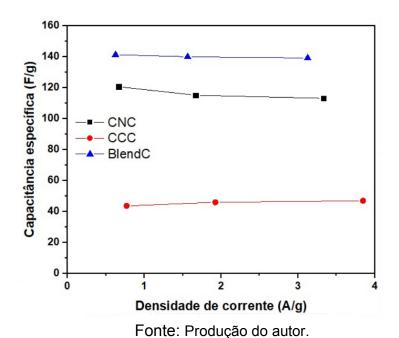
O perfil da curva indica o comportamento do sistema, se é preferencialmente por dupla camada ou se há influência pseudocapacitivos. O perfil completamente triangular indica um armazenamento de energia preferencialmente por dupla camada elétrica, já um perfil não linear ou com presença de ombros indica um armazenamento com influência pseudocapacitiva (GONZÁLEZ et al., 2016). Nota-se, portanto, que o processo de armazenamento dominante é o de dupla

camada elétrica, o que já foi confirmado pelas curvas de VC (Figura 5.9). As CGCD foram realizas também com o intuito de calcular as capacitâncias específicas (Cs) dos eletrodos. O cálculo da capacitância específica utilizando o sistema de dois eletrodos, foi efetuado através da Equação 4. Onde Cs é a capacitância específica I é corrente, t_d é o tempo de descarga, m massa e E_2 é o potencial que começa a descarga (Equação 5.1).

$$Cs = 2\frac{It_d}{E_2m} \tag{5.1}$$

A Figura 5.11 apresenta as Cs de todas as amostras por densidade de corrente aplicada. Os maiores valores de capacitância foram 134, 143 para CNC, BlendC e o menor foi e 53 F/g para referente ao CCC, respectivamente, na corrente de 2 mA. A amostra CCC apresentou a menor capacitância específica.

Figura 5.11 - Capacitâncias Específicas por densidade de corrente aplicada dos feltros CNC, CCC e BlendC.



As amostras que apresentaram maior capacitância específica são as amostras CNC e BlendC. Esse fato também é coerente com o que é observado na Figura 5.9, as maiores áreas do gráfico apresentaram maior Cs. Observando a faixa de erro dos cálculos de CS, nota-se que as amostras CNC e BlendC estão muito próximas, o que indica que possuem uma resposta capacitiva parecida.

Os valores de capacitância específica alcançados neste trabalho, são comparáveis aos valores da literatura conforme mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Valores de Capacitância específicas encontradas na literatura.

Materiais utilizados	Eletrólito	Capacitância F.g ⁻¹	Referência
Cabelo oxidado com pó de grafite	6 mol. L ⁻¹ KOH _(aq)	139	Altuntaş, 2020
Cabelo in natura como suporte	KOH/PVA gel	316	Zhao, 2020
Lã de ovelha carbonizada e	2 mol.L ⁻¹ H2SO4	163	
ativada	6 mol.L ⁻¹ KOH	152	Pina, 2018

Outro parâmetro importante para ser avaliado quanto se trata de eletrodos de supercapacitor são as densidades de potência (P_S) e de energia (W_S) . No diagrama de Ragone apresentado na Figura 5.12, é possível verificar os valores de W_S e P_S para cada amostra e diferentes correntes aplicadas. Para o cálculo se aplicam os valores provenientes da técnica de carga/descarga, de acordo com as Equações 5.2 e 5.3 (RODRIGUES et al., 2018).

$$W_S = \frac{1}{2} \times C_{esp} E_2^2 \tag{5.2}$$

$$P_S = \frac{W_S}{t_S} \tag{5.3}$$

Sendo C_{esp} a capacitância específica, E_2 a amplitude da voltagem durante o descarregamento e t_s o tempo de descarga.

As pesquisas na área de eletrodos para supercapacitor atualmente buscam aumentar a densidade de energia, sem que haja perda ou diminuição da densidade de potência. Para isso, muitos pesquisadores adicionam materiais como óxidos metálicos (RODRIGUES et al., 2018) ou trabalham com materiais mais condutores como grafeno ou nanotubos (SILVA et al., 2018), atingindo valores de W_S de 23 e 4,8 Wh/kg, respectivamente. Diante disso, é possível observar na Figura 5.12 que os valores de W_S e P_S deste trabalho são comparáveis com os valores da literatura. O valor máximo de W_S foi 15,85 Wh/kg (P_S 528 W/kg) para a amostra BlendC.

Figura 5.12 - Diagrama de Ragone, calculado para as amostras CNC, CC e BlendC.

5.5.1.3 Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é realizada para caracterizar o eletrodo, identificar as resistências do sistema e os fenômenos

Fonte: Produção do autor.

que ocorrem na interface do material. A Figura 5.13 apresenta o diagrama de Nyquist das amostras. É possível identificar que os diagramas são típicos para materiais de carbono, em que há um semicírculo nos primeiros pontos (região de alta frequência) precedido de um cotovelo e depois uma reta (região de baixa frequência) (MUNHOZ, 2020).

A região do semicírculo está relacionada à difusão e migração dos íons do eletrólito, da solução para a superfície do eletrodo.

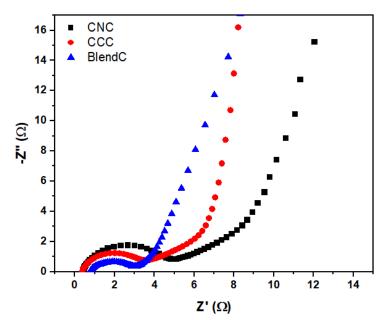


Figura 5.13 - Diagrama de Nyquist dos feltros CNC, CCC e BlendC.

Fonte: Produção do autor.

O primeiro ponto do semicírculo no eixo X diz respeito a resistência da solução (R_s) , o ponto de inflexão no final diz respeito a resistência à transferência de carga (R_{ct}) (processos difusivos) e a somatória dessas duas resistências referese à resistência equivalente em série (R_{eqS}) . Conhecer as resistências do dispositivo é algo de extrema importância, pois elas afetam seu desempenho. Um baixo valor de resistência indica uma boa permeabilidade dos íons nos poros da amostra e uma boa mobilidade de cargas, outro ponto é de que a densidade de potência aumenta com a diminuição do valor de R_{eqS} (BÉGUIN, 2010; ZHONG

et al., 2015) . A Tabela 5.7 mostra a comparação dos valores de R_s , R_{ct} e R_{eqS} de todas as amostras.

Tabela 5.7 - Valores de R_s, R_{ct} e R_{eqS} de todas as amostras.

Feltro	R _s (Ω)	R _{ct} (Ω)	$R_{eqS}(\Omega)$
CNC	0,38	4,41	4,79
CCC	0,38	3,27	3,65
BlendC	0,76	2,23	2,99

As amostras que apresentaram menor R_s foram a CNC e a CCC (0,38 Ω), já as amostras que apresentaram menor R_{eqS} foram a BlendC e a CCC (2,99 e 3,65 Ω). A amostra que apresentou menor R_{ct} foi a BlendC, com 2,23 Ω .

Os valores de resistência desse trabalho são considerados baixos e comparáveis com fibras de carbono ativada, apresentada por Rodrigues e com as esferas de carbono sobre feltro de carbono ativado, apresentadas por Munhoz (RODRIGUES et al., 2018; MUNHOZ, 2020).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho contribui de forma importante na conversão de cabelo humano na transformação em um material carbonoso, nesse sentido o estudo apresenta aspectos inovadores e acima de tudo desafiadores no que tange à transformação, através da oxidação e carbonização, de material descartável em um produto com grande potencial comercial.

Os resultados apresentados revelam que um resíduo, cabelo humano, apresenta todos os requisitos necessários para se tornar um precursor de carbono. Através da oxidação e carbonização foi possível verificar que o cabelo, se transforma em um tubo de carbono. O material resultante foi utilizado como um eletrodo para supercapacitores eletroquímicos. Os dados revelam o seu grande potencial com a obtenção de uma capacitância em 143 F/g para a amostra BlendC e 134 F/g para CNC. Sendo a dupla camada elétrica o único mecanismo de armazenamento evidenciado nas análises. Estudos adicionais podem ser realizados visando o aumento da área superficial, o que daria um ganho substancial para a utilização desse material como eletrodo de supercapacitores. Neste sentido, este trabalho, viabiliza uma série de outros trabalhos futuros com grande potencial de inovação e de um produto patenteável com aplicação direta em dispositivos de armazenamento de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. Disponível em: https://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/>. Acesso em: 18 ago. 2020.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018.

ALEXANDRE, S. A. **Preparo e caracterização de materiais de eletrodos e eletrólitos para aplicação em supercapacitores flexíveis**. 2019. 9 p. Tese (Doutorado em Ciências- Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em:

https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/30462/1/Tese-Sandra-Alexandre.pdf.

AMARAL JUNIOR, M. A. Obtenção e caracterização de compósitos a base de fibra de carbono e fibra de carbono ativada aplicados a materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência de 8,2 à 12,4GHz (Banda X). 2018. 183 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de materiais Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, 2018. Disponível em: http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QDBL8H%3E.

ASLANI, M. Electrochemical double layer capacitors (supercapacitors). Disponível em: http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/aslani1/. Acesso em: 30 jun. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Resíduos sólidos -** classificação. Rio de janeiro: ABNT, 2004.

ATKINS, P.; PAULA, J.; KEELER, J. **Physical chemistry**. 11. ed. Oxford: Oxford University Press, 2018. 940 p. ISBN (978–0–19–108255–9).

BAL ALTUNTAŞ, D.; ASLAN, S.; AKYOL, Y.; NEVRUZOĞLU, V. Synthesis of new carbon material produced from human hair and its evaluation as electrochemical supercapacitor. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 42, n. 19, p. 2346–2356, 2020.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781–2791, 2019.

BATES, J.; MARKOULIDIS, F.; LEKAKOU, C.; LAUDONE, G. M. Design of porous carbons for supercapacitor applications for different organic solvent-electrolytes. **C**, v. 7, n. 1, p. 15, 2021.

BÉGUIN, F. AND F. E. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. Broken Sound Parkway: CRC Press; Taylor & Francis, 2010. 532 p. ISBN (978-1-4200-5307-4).

BHUSHAN, B. **Biophysics of human hair**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. ISBN (978-3-642-15900-8).

BIDDLE-PERRY, G. **A cultural history of hair in the modern age**. London: Bloomsbury Publishing, 2020. 257 p. ISBN (9781350122833).

BIRCH, M. P.; MESSENGER, J. F.; MESSENGER, A. G. **Aging hair**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. v. 144, p.297–304. ISBN (978-3-642-02635-5).

BLANCO, G. C.; FERNANDES, A. C. S.; BARBOSA, M. I.; DOS SANTOS, L.; FÁVERO, P. P.; MARTIN, A. A. Obtenção dos espectros vibracionais do cabelo humano pela utilização de técnicas em FT-IR: um estudo piloto. In: INIC ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2014, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2014. Disponível em:

http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2014/anais/arquivos/RE_0473_1234_01.
pdf>.

BLANCO, G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZO, J. S.; BALDAN, M. R. Preparação de cabelo caucasiano como material carbonoso. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 38, n. 1, p. 10, 2019.

BOTTANI, E. J.; TASCÓN, J. M. D. **Adsorption by carbons**. New York: Elsevier, 2008. 742 p. ISBN (9780080444642).

BRASIL. GOVERNO FEDERAL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.

Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 2 abr. 2020.

BRINGANS, S. D.; PLOWMAN, J. E.; DYER, J. M.; CLERENS, S.; VERNON, J. A.; BRYSON, W. G. Characterization of the exocuticle a-layer proteins of wool. **Experimental Dermatology**, v. 16, n. 11, p. 951–960, nov. 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.

BÜTTENBENDER, S. E. Avaliação da compostagem da fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Provenientes da Coleta Seletiva Realizada no Município de Angelina/SC. 2004. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

BYAMBASUREN, U.; JEON, Y.; ALTANSUKH, D.; JI, Y.; SHUL, Y. G. The particle size effect of N-doped mesoporous carbons as oxygen reduction reaction catalysts for PEMFC. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 6, p. 1831–1836, 2016.

CALIMAN, C. C. Preparação e caracterização do óxido de grafeno funcionalizado com aminas para aplicação em supercapacitores eletroquímicos. 2018. 107 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018. Disponível em: http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/10791/1/tese_12737_Cristiano Carrareto Caliman.pdf>.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

CASTRO-GUTIÉRREZ, J.; CELZARD, A.; FIERRO, V. Energy storage in supercapacitors: focus on tannin-derived carbon electrodes. **Frontiers in Materials**, v. 7, p. 1–25, 2020.

CHEN, J. Y. **Activated carbon fiber and textiles**. Duxford: Elsevier, 2017. 346 p. ISBN (9780081006603).

CHEN, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, v. 234, p. 76–83, 2013.

CHENG, M.; DEIVANAYAGAM, R.; SHAHBAZIAN-YASSAR, R. 3D printing of electrochemical energy storage devices: a review of printing techniques and electrode/electrolyte architectures. **Batteries & Supercaps**, v. 3, n. 2, p. 130–146, 2020.

CHO, S.; PATIL, B.; YU, S.; AHN, S.; HWANG, J.; PARK, C.; DO, K.; AHN, H. Flexible, swiss roll, fiber-shaped, asymmetric supercapacitor using MnO2 and Fe2O3 on carbon fibers. **Electrochimica Acta**, v. 269, p. 499–508, abr. 2018.

CONDON, J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption. Radarweg: Elsevier, 2020. 296 p. ISBN (9780128187852).

DARMSTADT, H.; RYOO, R. Adsorption on ordered porous carbons. In: BOTTANI, E. J.; TASCÓN, J. M. D. (Ed.). **Adsorption by carbons**. New York: Elsevier, 2008. p. 455–477.

DAS, S.; WARREN, J.; WEST, D.; SCHEXNAYDER, S. M. Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis. Tenessee: Oak Ridge National Laboratory, 2016. Disponível em: https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf>.

DAVID, L.; NELSON, M. M. C. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 7.ed. Porto Alegre: Artmed, 2017. 1312p. ISBN (8582715331).

DIEZ, N.; DÍAZ, P.; ÁLVAREZ, P.; GONZÁLEZ, Z.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; MENÉNDEZ, R. Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors. **Materials Letters**, v. 136, p. 214–217, dez. 2014.

DOLIJAL, A. Curso de tricologia. Disponível em:

http://ossegredosdacolorimetria.blogspot.com/2016/05/um-pouco-de-tricologia 4.html>. Acesso em: 23 jan. 2020.

DUBININ, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. **Carbon**, v. 27, n. 3, p. 457–467, 1989.

FRACKOWIAK, E. Carbon materials for supercapacitor application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 15, p. 1774–1785, 2007.

FRANCO, J. R. Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel. 2014. 112 p. Tese (Doutorado em Ciência) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE - FUNASA. **Manual de saneamento**. 4.ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2015. v. 1, 648 p. ISBN (9788573460490).

GAO, Y.; XIA, Y.; WAN, H.; XU, X.; JIANG, S. Enhanced cycle performance of hierarchical porous sphere MnCo2O4 for asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 301, p. 294–303, abr. 2019.

GOMES, R. C. C. Comércio e servíços no espaço urbano regional. **Revista da Casa da Geografia de Sobral**, v. 20, p. 91–103, 2018.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, & porosity**. 2.ed. London; New York: Academic Press, 1982. 303 p. ISBN (0123009561, 9780123009562).

GUPTA, A. Human hair "waste" and its utilization: gaps and possibilities. **Journal of Waste Management**, v. 2014, p. 1–17, 27 abr. 2014.

JABUR, G. Aterro sanitário de Brasília. Secretaria de Estado de Comunicação do DF. Brasília: Agência Brasília, jan. 2017. Disponível em: https://www.agenciabrasilia.df.gov.br/2017/10/25/df-e-10-lugar-do-brasil-em-sustentabilidade-ambiental-e-capital-humano/. Acesso em: 13 mar. 2021.

JOLLES, P;. ZAHN, H.; HOECKER, H. Formation and structure of human hair P. Basel: Birkhaeuser Verlag, 1997. 261p. **Textile Research Journal**, v. 67, n. 11, p. 853–853, nov. 1997.

JOYCE, A. Indian women shave heads for religion amidst the global wig

trade. Disponível em: https://www.gettyimages.fi/detail/news-photo/year-old-rupa-has-her-hair-shaven-to-donate-to-the-gods-at-news-photo/623332500?adppopup=true. Acesso em: 13 mar. 2021.

KEHDY, F. S. G.; GOUVEIA, M. H.; MACHADO, M.; MAGALHÃES, W. C. S.; HORIMOTO, A. R.; HORTA, B. L.; MOREIRA, R. G.; LEAL, T. P.; SCLIAR, M. O.; SOARES-SOUZA, G. B.; RODRIGUES-SOARES, F.; ARAÚJO, G. S.; ZAMUDIO, R.; SANT ANNA, H. P.; SANTOS, H. C.; DUARTE, N. E.; FIACCONE, R. L.; FIGUEIREDO, C. A.; SILVA, T. M.; COSTA, G. N. O.; BELEZA, S.; BERG, D. E.; CABRERA, L.; DEBORTOLI, G.; DUARTE, D.; GHIROTTO, S.; GILMAN, R. H.; GONÇALVES, V. F.; MARRERO, A. R.; MUNIZ, Y. C.; WEISSENSTEINER, H.; YEAGER, M.; RODRIGUES, L. C.; BARRETO, M. L.; LIMA-COSTA, M. F.; PEREIRA, A. C.; RODRIGUES, M. R.; TARAZONA-SANTOS, E. Origin and dynamics of admixture in Brazilians and its effect on the pattern of deleterious mutations. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 28, p. 8696–8701, 2015.

KHAN, N.; DILSHAD, S.; KHALID, R.; KALAIR, A. R.; ABAS, N. Review of energy storage and transportation of energy. **Energy Storage**, v. 1, n. 3, p. 1–49, 2019.

KLEIN, J. J. O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superfíciais. 2005. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/3116/Cópia de jik-tese2.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

KREPLAK, L.; BRIKI, F.; DUVAULT, Y.; DOUCET, J.; MERIGOUX, C.; LEROY, F.; LÉVÊQUE, J. L.; MILLER, L.; CARR, G. L.; WILLIAMS, G. P.; DUMAS, P. Profiling lipids across caucasian and afro-american hair transverse cuts, using synchrotron infrared microspectrometry. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, n. 6, p. 369–374, 2001.

KUMAR, S.; BHATTACHARYYA, J. K.; VAIDYA, A. N.; CHAKRABARTI, T.; DEVOTTA, S.; AKOLKAR, A. B. Assessment of the status of municipal solid

waste management in metro cities, state capitals, class I cities, and class II towns in India: an insight. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 883–895, 2009.

KUNCHI, C.; VENKATESHAN, K. C.; ADUSUMALLI, R. B. Nanoindentation of hair cortex and medulla regions. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 7, p. 1538–1545, 2019.

LAGE, V. D.; BRACKMANN, R.; SCHMAL, M.; TONIOLO, F. S. Estudo comparativo entre dois métodos de deposição de nanopartículas de ouro sobre Ce0,8Fe0,2O2 para a redução catalítica de NO por CO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 20., 2019, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálie, 2019. Disponível em: http://sisconev.com.br/uploads/CBCat2019/20190428111516000001544.pdf.

LEE, H.; KIM, M. J.; LIM, T.; SUNG, Y.-E.; KIM, H.-J.; LEE, H.-N.; KWON, O. J.; CHO, Y.-H. A facile synthetic strategy for iron, aniline-based non-precious metal catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 5396, 2017.

LEITE FILHO, V. F. Eletropolimerização e caracterização de polianilina com incorporação de nanopartículas de TiO2 a diferentes pHs. Ouro Preto: UFOP, 2018. 31 p. ISBN (978-85-288-0361-7).

LEWIS, D. M.; RIPPON, J. A. **The coloration of wool and other keratin fibres**. Oxford, UK: John Wiley & Sons, 2013. 323 p. ISBN (9781118625118).

LIU, Y. T.; LONG, T.; TANG, S.; SUN, J. L.; ZHU, Z. A.; GUO, Y. P. Biomimetic fabrication and biocompatibility of hydroxyapatite/chitosan nanohybrid coatings on porous carbon fiber felts. **Materials Letters**, v. 128, p. 31–34, 2014.

LOZANO, I.; COLLAUDIN, C.; PORTER, C.; SAINT-LÉGER, D.; LOUSSOUARN, G.; GARCEL, A.-L.; DE LA METTRIE, R.; PANHARD, S. Worldwide diversity of hair curliness: a new method of assessment. **International Journal of Dermatology**, v. 46, n. s1, p. 2–6, 2007.

MA, X.; LIU, M.; GAN, L.; ZHAO, Y.; CHEN, L. Synthesis of micro- and mesoporous carbon spheres for supercapacitor electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 8, p. 2293–2301, ago. 2013.

MA, X.; YUAN, C.; LIU, X. Mechanical, microstructure and surface characterizations of carbon fibers prepared from cellulose after liquefying and curing. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 75–84, 20 dez. 2013.

MAGEO, J. Hair: its power and meaning in asian cultures: hair: its power and meaning in asian cultures. **American Anthropologist**, v. 101, n. 3, p. 676–677, set. 1999.

MARQUES, R. Mercado de beleza dribla a crise e cresce 30% na região em dois anos. Disponível em:

https://www.ovale.com.br/_conteudo/2017/08/nossa_regiao/13465-mercado-de-beleza-dribla-a-crise-e-cresce-30-na-regiao-em-2-anos.html. Acesso em: 3 abr. 2018.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activation processes (thermal or physical). **Activated Carbon**, v. 2, p. 243–321, 2006.

MATOLTSY, A. G. A study of the medullary cells of the hair. **Experimental Cell Research**, v. 5, n. 1, p. 98–110, 1953.

MCMULLEN, R. L.; KELTY, S. P. Molecular dynamic simulations of eicosanoic acid and 18-methyleicosanoic acid langmuir monolayers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 37, p. 10849–10852, 2007.

MENEZES, R. L. D. C. B. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H2S do biogás**. 2017. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/22537.

METTRIE, R. LA.; SAINT-LÉGER, D.; LOUSSOUARN, G.; GARCEL, A.-L.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: a worldwide approach. **Human Biology**, v. 79, n. 3, p. 265–281, 2007.

MICROMERITICS. **Gas adsorption theory**. Disponível em: https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_post

er.pdf>. Acesso em: 26 jan. 2021.

MIRZAEIAN, M.; ABBAS, Q.; OGWU, A.; HALL, P.; GOLDIN, M.; MIRZAEIAN, M.; JIRANDEHI, H. F. Electrode and electrolyte materials for electrochemical

capacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 40, p. 25565–25587, out. 2017.

MISHRA, U.; STUDENT, M. T. Human hair waste, uses & sources: a review. **International Journal for Scientific Research & Development**, v. 5, n. 2, p. 914–917, 2017.

MORGAN, P. **Carbon fibers and their composites**. Broken Sound Parkway: CRC Press; Taylor & Francis Group, 2005. v. 1, 1147 p. ISBN (10: 0-8247-0983-7).

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

NATARAJAN, U.; ROBBINS, C. The thickness of 18-MEA on an ultra-high-sulfur protein surface by molecular modeling. **Journal of Cosmetic Science**, v. 61, p. 467–477, 2010.

NEWCOMB, B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, p. 262–282, 2016.

NIERSTRASZ, V. A.; CAVACO-PAULO, A. **Advances in textile biotechnology**. Cambridge: The Textile Institute WP Woodhead Publishing, 2010. 338 p. ISBN(9781845696252).

NITHYA, V. D.; ARUL, N. S. Review on α-Fe2O3 based negative electrode for high performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 327, p. 297–318, 2016.

NUNES, W. G. **Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia**. 2019. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019. Disponível em:

http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/334623/1/Nunes_WillianGoncalves-M.pdf.

OKAMOTO, M.; ISHIKAWA, K.; TANJI, N.; AOYAGI, S. Investigation of the damage on the outermost hair surface using ToF-SIMS and XPS. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 6, p. 736–739, jun. 2012.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Quimica**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, jun. 2006.

PETREUS, D.; MOGA, D.; GALATUS, R.; MUNTEANU, R. A. Modeling and sizing of supercapacitors. **Advances in Electrical and Computer Engineering**, v. 8, n. 2, p. 15–22, 2008.

PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, P.; NGUYEN, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2569–2577, 2006.

PINA, A.; AMAYA, A.; MARCUZZO, J.; RODRIGUES, A.; BALDAN, M.; TANCREDI, N.; CUÑA, A. Supercapacitor electrode based on activated carbon wool felt. **C**, v. 4, n. 2, p. 24, 2018.

PLOWMAN, J.E.; DUANE, P. H. **The hair fibre**: proteins, structure and development. [S.I: s.n.], 2018. v. 1054. ISBN (978-981-10-8194-1).

POPESCU, C.; HÖCKER, H. Hair - The most sophisticated biological composite material. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 8, p. 1282–1291, 2007.

ROBBINS, C. The cell membrane complex: three related but different cellular cohesion components of mammalian hair fibers. **Journal of Cosmetic Science**, v. 60, n. 4, p. 437–65, 2009.

ROBBINS, C. R. **Chemical and physical behavior of human hair**. 5. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. 745 p. ISBN (978-3-642-25610-3).

RODRIGUES, A. C. Caracterização de fibras de carbono ativado - aplicação em supercapacitores utilizando deposição de prata e ferro.

2018. 91 p. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologias Espaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, Brasil, 2018. Disponível em:

http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/lista_resumo.php?num_tese=74200.

RODRIGUES, A. C.; MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; BATISTA, A. F.; AMARAL-LABAT, G. A.; CUÑA, A.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 1, p. 141–149, 2020.

RODRIGUES, A. C.; SILVA, E. L.; QUIRINO, S. F.; CUÑA, A.; MARCUZZO, J. S.; MATSUSHIMA, J. T.; GONÇALVES, E. S.; BALDAN, M. R. Ag@Activated carbon felt composite as electrode for supercapacitors and a study of three different aqueous Eeectrolytes. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1–9, 8 nov. 2018.

ROGERS, G. E. Known and unknown features of hair cuticle structure: a brief review. **Cosmetics**, v. 6, n. 2, 2019.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by powders and porous solids**: principles, methodology and applications. 2.ed. Kidlington: Elsevier, 2014. 317p. ISBN (9780125989206).

SAGER, R. M. **Hair today, gone tomorrow:** the degradation and conservation of archaeological hair fibers. 2008. 131 p. Dissertação (Mestrado em Artes) - Texas A&M University, Texas, 2008. Disponível em: https://core.ac.uk/download/pdf/4276763.pdf>.

SANTOS, M. C.; PEREIRA, F. M. V. Direct analysis of human hair before and after cosmetic modification using a recent data fusion method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 1, p. 33–39, 2020.

SAXENA, M.; PAPPU, A.; SHARMA, A.; HAQUE, R.; WANKHEDE, S. Composite materials from natural resources: recent trends and future potentials.

In:TESINOVA, P. (Ed.). **Advances in composite materials:** analysis of natural and man-made materials. Rijeka, Croatia: Intech Open, 2011. p. 121–162.

SCHREIDER, S. M. Relação entre os determinantes de satisfação dos clientes em serviços de salão de beleza baseado no modelo de Tinoco (2011): um estudo na cidade de Juiz de Fora (MG). 2018. 86 p. Dissertação (Mestrado em Administração) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/6952.

SELVAKUMAR, K.; MEENAKSHISUNDARAM, O. Mechanical and dynamic mechanical analysis of jute and human hair-reinforced polymer composites. **Polymer Composites**, p. 1–10, 2018.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE. **Práticas de empreendedorismo para salões de beleza no brasil**. Disponível em:

https://bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf /4602d82927d00015cd3a739fc78b01ae/\$File/7384.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2019.

SHERROW, V. **Encyclopedia of hair:** a cultural history. Connectcut: Greenwood Publishing, 2006. v. 1, 455p. ISBN (0313331456).

SILVA, A. A.; PINHEIRO, R. A.; RODRIGUES, A. C.; BALDAN, M. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 446, p. 201–208, 2018.

SILVA, F. DA; CERVIERI, L. Tratamento de resíduos sólidos: uma grande contribuição para o meio ambiente. **Revista Maiêutica**, v. 3, n. 1, p. 41–47, 2015.

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

SMITH, J. R.; SWIFT, J. A. Maple syrup urine disease hair reveals the importance of 18-methyleicosanoic acid in cuticular delamination. **Micron**, v. 36, n. 3, p. 261–266, 2005.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 1–27, 2011.

SUÁREZ, A. C. Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía. 2014. 222 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidad de La República, Montevidéu, 2014.

SUZUKI, K.; MATSUMOTO, H.; MINAGAWA, M.; KIMURA, M.; TANIOKA, A. Preparation of carbon fiber fabrics from phenolic resin by electrospray deposition. **Polymer Journal**, v. 39, n. 11, p. 1128–1134, 2007.

SUZUKI, M. Activated carbon fiber: fundamentals and applications. **Carbon**, v. 32, n. 4, p. 577–586, 1994.

SWIFT, J. A. Human hair cuticle' biologically conspired to the owner's advantage. **International Journal of Cosmetic Sciences**, v. 50, n. 1, p. 23–47, 1999.

SWIFT, J. A.; BEWS, B. The chemistry of human hair cuticle—I: a new method for the physical isolation of cuticle. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v. 25, p. 13–22, 1974.

SWIFT, J. A.; BEWS, B. The chemistry of human hair cuticle•III: the isolation and amino acid analysis of various subfractions of the cuticle obtained by pronase and trypsin digestion. **Society of Cosmetic Chemists of Great Britain**, v. 27, p. 289–300, 1976.

TARAZONA, P. Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches. **Surface Science**, v. 331–333, Part B, p. 989–994, 1995.

TASCÓN, J. M. D. Overview of carbon materials in relation to adsorption. In: BOTTANI, E.; TASCÓN, J.; TASCÓN, J. (Ed.). **Adsorption by carbons**. New York: Elsevier, 2008. p. 29–63.

TĚŠINOVÁ, P. **Advances in composite materials:** analysis of natural and man-made materials. Rijeka, Croatia: Intech Open, 2011. 584 p. ISBN (9789533074498).

THOMMES, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 82, n. 7, p. 1059–1073, 2010.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9/10, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, M. J. An investigation of hair and its keratin associated proteins using advanced light microscopy. 2018. 212 p. Disponível em: http://etheses.dur.ac.uk/12992/.

TIAN, X.; JIN, J.; YUAN, S.; CHUA, C. K.; TOR, S. B.; ZHOU, K. Emerging 3D-printed electrochemical energy storage devices: a critical review. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 17, p. 1–17, 2017.

TRÜEB, R. M.; TOBIN, D. J. **Aging hair**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. 270 p. ISBN (978-3-642-02635-5).

VERMA, A.; SINGH, V. K. Human hair: a biodegradable composite fiber – a review. **International Journal of Waste Resources**, v. 6, n. 2, p. 2–5, 2016.

VILAS BOAS, O. C. **Desenvolvimento de eletrodos de carvão ativado para aplicação em capacitores eletroquímicos de eletrólitos aquosos**. 2019. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019. Disponível em:

http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/334700.

WAGNER, R. C. C. A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo. 2006. 95 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250472.

WAGNER, R. C.; KIYOHARA, P. K.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I. Electron microscopic observations of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v. 226, n. 1, p. 54–63, 2007.

WALKER, D. H. Fundamentos de física: eletromagnetismo. 10. ed. Rio de

- Janeiro, RJ: LTC, 2016. v.3, 544 p. ISBN (9788521630371).
- WANG, Y.; CHANG, B.; GUAN, D.; DONG, X. Mesoporous activated carbon spheres derived from resorcinol-formaldehyde resin with high performance for supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 6, p. 1783–1791, jun. 2015.
- WEI, G.; BHUSHAN, B.; TORGERSON, P. M. Nanomechanical characterization of human hair using nanoindentation and SEM. **Ultramicroscopy**, v. 105, n. 1/4, p. 248–266, 2005.
- YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE, C. A.; RUOFF, R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 145–152, jan. 2009.
- YANG, F.-C.; ZHANG, Y.; RHEINSTÄDTER, M. C. The structure of people's hair. **PeerJ**, v. 2, e619, 2014.
- YANG, J.; WANG, Y.; LUO, J.; CHEN, L. Highly nitrogen-doped graphitic carbon fibers from sustainable plant protein for supercapacitor. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 226–235, 2018.
- ZHAI, Y.; DOU, Y.; ZHAO, D.; FULVIO, P. F.; MAYES, R. T.; DAI, S. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. **Advanced Materials**, v. 23, n. 42, p. 4828–4850, 2011.
- ZHAO, J.; GONG, J.; ZHOU, C.; MIAO, C.; HU, R.; ZHU, K.; CHENG, K.; YE, K.; YAN, J.; CAO, D.; ZHANG, X.; WANG, G. Utilizing human hair for solid-state flexible fiber-based asymmetric supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 508, p. 1–9, 2020.
- ZHAO, X.; CHEN, H.; KONG, F.; ZHANG, Y.; WANG, S.; LIU, S.; LUCIA, L. A.; FATEHI, P.; PANG, H. Fabrication, characteristics and applications of carbon materials with different morphologies and porous structures produced from wood liquefaction: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 226–243, 2019.

ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

APÊNDICE A - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

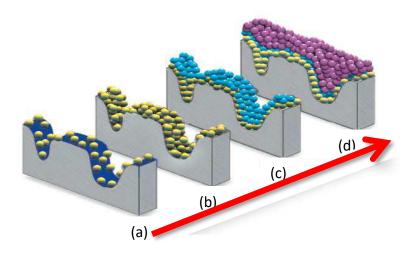
Caracterização Textural

A caracterização de materiais porosos quanto à área superficial, porosidade e distribuição dos tamanhos de poros é de grande importância para o entendimento do desempenho desses materiais e suas aplicações. O método de investigação por adsorção e/ou dessorção de gases é uma técnica avançada e com várias possibilidades, que permitem determinar muitas das principias características da estrutura de poros, no interior de amostras de diferentes naturezas (THOMMES, 2010).

Isotermas de N₂

Esta técnica é baseada no princípio de adsorção - dessorção do gás em uso. A adsorção, fenômeno físico-químico superficial, caracteriza-se pela adesão de moléculas de fase gasosa ou liquida em um sólido (MENEZES, 2017). Por outro lado, a dessorção ocorre quando as moléculas retidas no material retornam para a fase fluida. Quando um gás é adsorvido em uma superfície, há um equilíbrio dinâmico entre as moléculas livres e as adsorvidas. A Figura A.1 ilustra o comportamento adsortivo à superfície porosa de uma amostra e suas etapas. Com este esquema é possível perceber que, em pequenas pressões, alguns locais isolados da superfície da amostra começam a adsorver moléculas do gás (a).

Figura A.1 - Desenho esquemática de adsorção de gás em uma superfície porosa.



Fonte: Micromeritics (2021).

Após o aumento da pressão, a absorção de moléculas aumenta até formar uma monocamada (b). Aumentando ainda mais a pressão ocorre a formação de multicamadas (c). Neste estágio, por exemplo, a teoria BET, que será discutida nos parágrafos seguintes, pode ser usada para calcular a área superficial das partículas do sólido. Finalmente, em pressões muito elevadas, o gás cobre totalmente a amostra, incluindo grandes mesoporos como observado em (d).

A cobertura da superfície depende da pressão do gás e da temperatura; a expressão que descreve sua variação com a pressão a uma temperatura escolhida é chamada isoterma de adsorção (ATKINS, PETER; PAULA;, JULIO; KEELER, 2018). Alguns formatos de isoterma são mostradas na Figura A.2. Essas classificações são amplamente utilizadas na literatura e normalmente apresentam as interpretações listadas na Tabela A.1.

III III IV VI VI Pressão Relativa (P/P₀)

Figura A.2 - Classificação dos formatos de isotermas.

Fonte: Adaptado de Condon (2006).

Tabela A.1 - Interpretações das isotermas.

Tipo	Interpretação
I	Característico de uma isoterma de quimissorção ou fisiossorção sobre um material que tem poros extremamente finos (microporoso). Pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.
II	Característico de um material que não é poroso, ou, possivelmente, macroporoso, e tem uma alta energia de adsorção.
III	Característico de um material que não é poroso, ou, possivelmente, macroporoso, e tem uma baixa energia de adsorção.
IV	Característico de um material, que contém mesoporosidade e tem uma alta energia de adsorção. Estes geralmente contêm histerese atribuída à mesoporosidade
V	Característico de um material, que contém mesoporosidade e tem uma baixa energia de adsorção. Estes geralmente contêm histerese atribuída à mesoporosidade
VI	Atribuída a várias possibilidades como, por exemplo, vários tamanhos de poros.
	Fonte: adaptado de Condor (2006).

A condensação capilar nos poros é acumulada por histereses e o seu entendimento fornece informações importantes sobre a estrutura e a textura do adsorvente. A IUPAC classifica as histereses em quatro tipos de correspondente ao seu formato (Figura A.3). De acordo com essa classificação, o tipo H1 caracteriza materiais porosos que exibem uma distribuição estreita e relativamente uniforme de poros. O tipo H2 é relacionado com materiais que possuem uma estrutura mais complexa de poros em que efeitos de rede são importantes. A histerese do tipo H3 é observada em materiais com limite de adsorção em valores altos de P/P₀. Já as do tipo H4 são associadas com materiais complexos que possuem microporos e mesoporos (THOMMES, 2010).

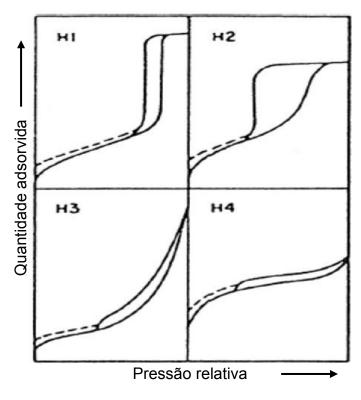


Figura A.3 - Tipos de Histereses.

Adaptado de Thommes (2010).

Determinação da Área Superficial

A determinação da área superficial é um parâmetro crucial para otimizar o uso de materiais porosos. O método mais utilizado para determinar a área superficial dos sólidos e lidar com adsorção em multicamada foi dada por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller e é chamada de isotérmica BET (ATKINS, PETER; PAULA, JULIO; KEELER, 2018). O método Consiste em transformar a isoterma de adsorção em um gráfico BET, e a partir disso, derivar o valor BET da monocamada adsorvida (THOMMES, 2010). Assim, a área superficial específica é determinada pelo ajuste da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Equação A.1).

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n_{ads}\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C_b} + \left(\frac{C_b-1}{n_m C_b}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{A.1}$$

Sendo P_0 a pressão de saturação na temperatura do experimento, n_{ads} o número de mols adsorvidos, n_m o número de mols adsorvidos numa monocamada completa e \mathcal{C}_b a constante empírica da equação BET.

A partir do gráfico (P/P_0) $/n_{ads}$ $(1-(P/P_0))$ versus P/P_0 é possível calcular o número de mols (n_m) na monocamada completa. Este valor pode ser aplicado na Equação A.2 para determinação da área superficial específica (α BET).

$$\alpha_{BET} = n_m N_a \delta_s \tag{A.2}$$

Sendo N_a o número de Avogadro (6,02x10²³ mol⁻¹) e δ_s a área média ocupada por cada molécula de N₂ adsorvida na monocamada formada (0,162 nm²).

Volume total de poros

Para revelar a quantidades de vazios especifica (por unidade de massa) na estrutura do sólido, ou seja, o volume de poros, é utilizado a porosidade, reportada em cm³/g. esta por sua vez inclui todo tipo de poro, sejam eles micro, meso ou macroporos. Estas nomenclaturas (micro, meso e macroporos) estão bem definida pela IUPAC que classificam as faixas de tamanho de poro tal como: macroporos: diâmetro superior a 500 Å; mesoporos: diâmetro entre 20 e 500 Å; microporos: diâmetro inferior a 20 Å (BOTTANI; EDUARDO; TASCÓN, 2008; DARMSTADT; RYOO, 2008).

Para esse fim, o volume total adsorvido deve ser medido a uma pressão relativa tão elevada quanto possível (usualmente P/P_0 = 0,99) para incluir os poros de maior tamanho.

De posse do número de mols adsorvidos na máxima pressão relativa permitida, calcula- se o volume total de poros por (Equação.A.3)

$$V_p = n \frac{M}{\rho_{N_2}} \tag{A.3}$$

em que M é a massa molar do N_2 (28,09 g mol⁻¹) e ρ_{N_2} é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g cm⁻³).

Volume de microporos

Para a determinação do volume de microporos, adota-se a equação de Dubinin-Radushkevich (DR), a qual se baseia na teoria do potencial de Polanyi (Equação A.4) (DUBININ, 1989; ROUQUEROL, 2014).

$$V = V_0 \exp\left[-\left(\frac{A_p^2}{E}\right)\right] \tag{A.4}$$

em que V_0 é o volume adsorvido na pressão relativa P/P_0 , V é o volume total que pode ser adsorvido, E é a energia característica para um dado sistema e A_p está relacionado com a afinidade de adsorção, conhecida como "potencial de adsorção" de Polanyi. Expressando em termos de massa adsorvida, tem-se (Equação A.5) (ROUQUEROL, 2014).

$$\log_{10} W = \log_{10} W_0 - \text{Dlog}_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P}\right) \tag{A.5}$$

em que W é a massa adsorvida na pressão P, W_0 é a massa total que o material pode adsorver e D é uma constante empírica da equação.

A partir do ajuste do gráfico $\log_{10} W$ versus $\log_{10}^2 (P_0/P)$ em uma região linear (preenchimento da monocamada do adsorvato), que em geral corresponde a faixa de $10^{-5} (P_0/P)$ e $0.4 (P_0/P)$, é possível obter o coeficiente linear da reta $\log_{10} W_0$ e o coeficiente angular (constante D). Quanto maior o valor de D, menos microporoso é o adsorvente (ROUQUEROL, 2014; MENEZES, 2017)

Distribuição do tamanho de poros

A IUPAC recomenda o uso da "Density Functional Theory" (DFT) para estudo da distribuição de tamanho de poros. Este é um método que oferece uma descrição da adsorção e a distribuição de moléculas adsorvidas nos poros em nível molecular, considerando a geometria do poro. O método apresenta diferentes modelos e a escolha de um destes, depende das características de superfície e forma de poro do material estudado. Dentre estes, o modelo "Non-local Density Functional Theory" (NLDFT) permite calcular uma série de isotermas teóricas

(isotermas de Kernel) para um sistema particular de adsorvido/adsorvente em poro com geometria específica e com diferentes tamanhos fornecendo informação sobre a distribuição dos tamanho médio dos poros (ROUQUEROL, 2014).

A porosidade está relacionada com a distribuição do tamanho dos poros e com as características superficiais. Desta forma, carbonos mesoporosos (poros entre 2-50 nm) são mais comumente usados em eletrodos, por apresentarem poros maiores permitem boa acessibilidade de íons, e assim uma elevada quantidade de carga pode ser armazenada e entregue. No entanto, a ativação de materiais carbonosos, ou seja, a introdução de microporosidade no material (poros inferiores a 2 nm), é normalmente efetuada, por fornecer maior área de superfície e possivelmente locais abundantes para adsorção de íons eletrolíticos (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006; MA et al., 2013; WANG et al., 2015; MIRZAEIAN et al., 2017; GAO et al., 2019).

Caracterização Eletroquímica

Voltametria

A voltametria é uma técnica baseada na medição da corrente de uma célula eletroquímica sob polarização, na qual, a velocidade de oxidação ou redução do analíto é limitada pela velocidade de transferência de massa do analíto para a superfície do eletrodo (ALEIXO, 2018; LEITE FILHO, 2018). Comumente, a célula eletroquímica é constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo do analíto (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência) imersos numa solução condutora não reativa chamada de eletrólito de suporte (PACHECO et al., 2013). Ao aplicar uma variação de potencial (tensão) positivo (carregamento) e negativo (descarregamento) ocorre uma perturbação no sistema gerando corrente elétrica a partir de reações de oxidação e redução

(reações fadáicas) de espécies eletroativas do eletrólito e/ou do acúmulo de cargas na superfície da interface eletrodo/eletrólito, chamada de dupla camada elétrica. Estes dados (corrente vs. potencial) são registrados em um voltamograma Figura A.4.

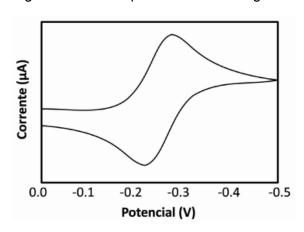


Figura A.4 - Exemplo de um Voltamograma.

Fonte: Adaptado de Furtado (2018).

Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica consiste na varredura linear do potencial de um eletrodo fixo em uma solução, sem agitação, empregando uma forma de onda triangular (FURTADO, 2018). Um par de varreduras em direções opostas é chamado de ciclo. Múltiplos ciclos podem ser realizados, dependendo das informações desejadas. Uma varredura de tensão aplicada a um capacitor ideal cria uma corrente de acordo com a Equação A.6. Sendo dV/dt a taxa de varredura da rampa de tensão.

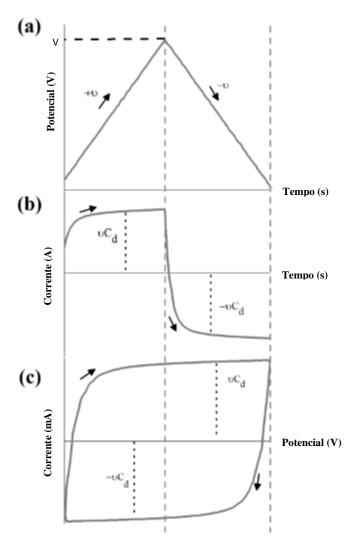
$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \tag{A.6}$$

A partir das curvas de descarga de corrente contínua (CC) ou galvanostáticas, é possível determinar a capacitância da célula (Equação .A.7) usando Equação A.5 com *I* sendo a corrente de descarga e dV/dt calculado a partir da inclinação da curva de descarga CC. A resposta é um gráfico (Figura A.5).

$$C = \frac{I}{(dV/dt)} \tag{A.7}$$

Onde a porção inicial de uma curva de descarga exibe uma queda devido à resistência interna. O restante da curva será tipicamente linear para materiais não faradaicos. Sistemas pseudocapacitivos e híbridos podem exibir grandes desvios na linearidade com base na capacitância variável da tensão.

Figura A.5 - Exemplo de um gráfico obtido através de um capacitor eletroquímico de dois eletrodos simétricos. Tensão de onda triangular a), Perfil da corrente de resposta do dispositivo b) e Comportamento da corrente em função da janela de potencial definida c).



Fonte: Adaptado de Nunes (2019).

Voltametria Cíclica para célula de dois eletrodos

A célula de dois eletrodos está mais próxima das condições operacionais reais dos Supercapacitores. Nesse caso, a configuração pode ser simétrica (utilizando dois eletrodos de mesmo material e mesma massa) ou assimétrica (utilizando eletrodos de materiais diferentes) (NUNES, 2019).

Um capacitor ideal pode ser carregado e descarregado por um número infinito de ciclos. Muitos supercapacitores comerciais abordam essa ideia: eles são especificados para 10⁵ ou mesmo 10⁶ ciclos de carga/descarga. A vida útil de todos os dispositivos recarregáveis depende das condições exatas sob as quais o ciclo ocorre.

Em uma célula simétrica de dois eletrodos, as diferenças de potencial aplicadas a cada eletrodo são iguais entre si e representam metade dos valores mostrados no eixo X do gráfico CV. Logo os valores de capacitância (F g-1) devem ser menores que obtido em uma célula de três eletrodos.

A voltametria foi realizada com o objetivo de caracterizar o dispositivo simulando seu funcionamento.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Essa técnica permite analisar características elétricas como capacitância da interface eletrodo/solução ou sua resistência à transferência de carga elétrica, em sucessivos experimentos com diferentes potenciais aplicados. (CARVALHO; ANDRADE, 2006; FRANCO, 2014). A análise é baseada num análogo entre o comportamento apresentado pela interface eletroquímica com combinações de elementos elétricos como: indutores, resistores e capacitores.

Nessa técnica, utiliza-se um potenciostato para aplicação de um sinal senoidal com pequena amplitude (5–10 mV) em um intervalo pré-definido de frequências numa tensão DC e monitora-se a magnitude e o ângulo de fase da corrente AC

resultante. A impedância resultante é geralmente representada como uma quantidade complexa dada pela Equação A.8 (ALEXANDRE, 2019).

$$Z_{(\omega)} = Z''_{(\omega)} + jZ''_{(\omega)} \tag{A.8}$$

Uma das formas mais utilizadas para representar os resultados de impedância eletroquímica é pelo gráfico de Nyquist (Figura A.6).

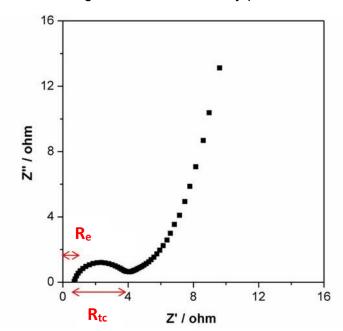


Figura A.6 - Gráfico de Nyquist.

Fonte: Adaptado de Suárez (2014).

Nele são representados os valores da parte imaginária da impedância (Z") em função da parte real da impedância (Z). A partir dele obtêm-se os valores de Re que corresponde a resistência do eletrólito da célula e Rtc que é a resistência do arco, associada a resistência dos eletrodos e a resistência de contato entre o eletrodo-coletor de corrente (SUÁREZ, 2014).

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS

A técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste em excitar a superfície do material com Raios X, de maneira que sejam ejetados fotoelétrons do material.

Estes fotoelétrons fornecem informações relacionadas ao estado de oxidação, estrutura eletrônica e composição atômica. Isso é possível, pois, a energia de ligação de um elétron em uma camada atômica é muito específica, sendo característica de cada elemento químico. Dessa forma, medindo-se a energia de ligação dos fotoelétrons ejetados, é possível identificar o elemento do qual ele foi emitido. A maneira como os átomos estão ligados também altera a energia de ligação do elétron, ela varia conforme mudam as espécies químicas ligadas ao átomo. Embora, os Raios X penetrem na amostra, o escape dos elétrons é limitado aos que estão na superfície da amostra. Os elétrons de regiões mais profundas possuem baixa probabilidade de serem arrancados sem que percam energia por conta do livre caminho médio. Os elétrons ejetados passam por um filtro e por um detector. A partir disso, um gráfico de intensidade em função da energia de ligação dos elétrons detectados é gerado (KLEIN, 2005; AMARAL JUNIOR, 2018).