**Formação e gestão inovadoras na era da transformação digital: abrangência, significados e relações.**

# Avaliação da Segurança Ambiental e Ocupacional na produção e emprego e destinação de Capacitores Elétricos de Camada Dupla.

Bruna C.R Silva[1]; Rafael Vicentini[2]; Priscila Sincaruck[3]; Hudson Zanin[2]; Silvia P. Irazusta[3,4]

**Resumo**

Neste trabalho destaca-se a produção e caracterização de capacitores elétricos de dupla camada, constituídos de nanopartículas dec carbono cristalino microporoso, como um material promissor para eletrodos e muitos outros dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho, propriedade de especial interesse para a otimização de equipamentos hospitalares. Trata-se entretanto, de um material que suscita cuidados especiais em sua manipulação, no que diz respeito à segurança ocupacional e ambiental. Nossos resultados podem oferecer subsídios para a tomada de decisão por parte de agentes públicos com relação a sustentabilidade deste setor produtivo, chamando a atenção para os critérios de precaução no manejo destes nanomateriais.

Palavras-chave: capacitores elétricos; nanotoxicologia; bioindicadores.

**Abstract**

In this work we highlight the production and characterization of double-layer electric capacitors consisting of microporous crystalline carbon nanoparticles as a promising material for electrodes and many other high performance energy storage devices, a property of special interest for the optimization of hospital equipments. However, it is a material that gives rise to special care in handling it with regard to occupational and environmental safety. Our results can provide support for the decision-making by public agents regarding the sustainability of this productive sector, drawing attention to precautionary criteria in the handling of these nanomaterials

Key-words: electric capacitor; nanotoxicology; bioincators

## Introdução

Estudos prospectivos indicam que nas próximas três décadas as fontes renováveis de energia terão uma expansão aproximada de quatro vezes em relação a capacidade instalada, implicando numa redução de 50% das emissões de $CO_2$ relativo aos dias atuais. Neste cenário, a eletricidade estará representando até 50% da energia mundial. Para isso, é imperativo construir novas soluções para armazenamento de energia que hoje ainda não estão disponíveis e possam lidar com as demandas previstas. Além disso, o aumento mundial de dispositivos eletrônicos portáteis encoraja pesquisas sobre

[1].PPGBMA, UFSCar-Campus Sorocaba-SP;
[2].FEEC- Unicamp-Campinas-SP;
[3]. FATEC-Sorocaba – SP;
[4]. Programa de Mestrado Profissional - Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos-CEETEPS São Paulo-SP.

armazenamento e fornecimento de energia de baixo custo, flexível, leve e ambientalmente amigável.

Para armazenar e fornecer energia efetivamente, é vital o avanço na tecnologia associada às baterias e capacitores elétricos de camada dupla (EDLCs) para torná-los economicamente mais viáveis para aplicações desde comunicações até o transporte.

Os EDLCs são poderosos dispositivos de armazenamento de energia, baseados na carga e descarga de interfaces eletrodo-eletrólito de materiais de alta área de superfície. Eles apresentam baixa constante de tempo e são ideais para o rápido armazenamento e liberação de energia. Essas tecnologias podem ser úteis para reduzir o tempo de carregamento e/ou aumentar a vida útil de celulares, laptops, veículos elétricos, satélites. Na área médica, são especialmente interessantes para otimizar a utilização de equipamentos hospitalares. [1]. Os EDLC's não constituem um substituto para as baterias, mas sim dispositivos complementares de armazenamento de energia, ocupando uma posição de nicho, com altas densidades de potência e energia (LU, 2013)

].

Os materiais ativos mais amplamente utilizados para aplicações de EDLC's são materiais à base de carbono, como carbono ativado, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, fulerenos, grafeno, etc., devido à sua alta área de superfície específica e custo moderado. Os materiais à base de carbono são materiais de baixo custo e geralmente possuem micro, meso e macro poros, que normalmente são de fácil acesso para os eletrólitos mais comuns. Essa rede de poros do material de EDLC poderia promover o limite de transferência de massa para íons eletrolíticos dentro do poro (LU, 2013), dependendo do tamanho dos íons. As qualidades de materiais à base de carbono microporoso e eletrólitos aquosos são vantajosas para aplicações como vestíveis, isto é, tecnologia a partir de uma perspectiva mais cômoda e natural para os usuários.

O estudo, a produção e emprego de nanomateriais carbonáceos é crescente, justamente em função de seu potencial de aplicação em áreas diversas, como microeletrônica, revestimentos, biotecnologia e nanotecnologia ( (FAROKHZAD , LANGER, 2009; ALSAADI et al., 2011; YANG, et al., 2013).

Ainda que demonstrem grande aplicabilidade, produtos contendo nanomateriais podem gerar resíduos de fabricação, descarte e outros fatores prejudiciais ao ambiente levantando questões sobre o potencial tóxico dos mesmos quando de sua presença nas diferentes matrizes ambientais, sendo que há falta de dados sobre a sua bioacumulação, bio-toxicidade e biodegradação ( OBERDORSTER . 2006). Dessa forma surgiu a nanotoxicologia, que busca conhecer e compreender os possíveis riscos tóxicos ou efeitos indesejados associados a esses novos materiais, por meio de ensaios de toxicidade adaptados com a intenção de identificar potencial perigo e o estabelecimento de relações dose-resposta na caracterização de tais riscos (OBERDORSTER, 2006).

Os ensaios de toxicidade são feitos pela exposição de um organismo-teste, que como bioindicador de agentes poluidores. O uso de algas unicelulares para tal é comum devido à sua sensibilidade, e também pelo fato de serem produtores primários, componentes primordiais da cadeia alimentar, já que muitas espécies servem diretamente de fonte de alimento para organismos zooplanctônicos, que são posteriormente consumidos por outros invertebrados, peixes ou aves. Então alterações na composição e na produtividade da comunidade de algas pode induzir a mudanças estruturais diretas ou indiretas no ecossistema (ARUOJA, 2011).

O sistema teste de *Allium cepa* é frequentemente utilizado para avaliação do potencial genotóxico de grande variedade de amostras ambientais, bem como de compostos puros. O conhecimento do potencial genotóxico de nanomateriais através da análise do ciclo celular de *Allium cepa* serve como indicativo de segurança ambiental e ocupacional dos mesmos (BAGATINI, et al., 2007; DE ANDRADE L.R. et al., 2014; TAVARES, et al., 2017)

## Objetivos

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a potencial ecotoxicidade dos eletrodos recobertos por nanopartículas de carbono microporoso de alta área superficial combinados com três diferentes eletrólitos aquosos neutros, os quais foram montados como células semelhantes à moedas de EDLC.

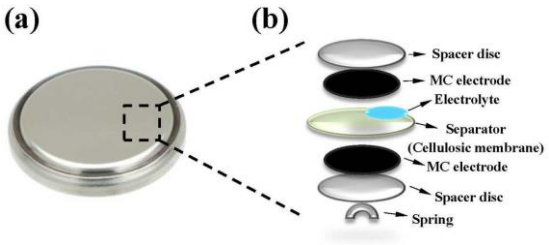
## Método

1. *Eletrodos de carbono microporosos*

O eletrodo é composto por folha de alumínio como coletor de corrente e material ativo de carbono microporoso. Primeiro, para produzir o carbono microporoso, bem aderente na folha de alumínio por deposição química de vapor (CVD), uma camada de níquel precisa ser eletrodepositada.

A eletrodeposição foi realizada utilizando-se um sistema de dois eletrodos, onde a folha Al gravada foi tomada como cátodo e a haste Ni como ânodo. A eletrodeposição foi realizada na densidade de corrente de 48mA $cm^{-2}$ a 60° C por 1 minuto. Tempo decorrido, a folha de Al foi seca sob condições ambientais. Por último, a folha de Al foi cortada em círculos com 1 cm de diâmetro (área 1,93 cm2) adequada para a montagem do dispositivo. A figura 1 apresenta a vista de topo (a), (b) as partes de uma célula de moeda CR2032. Uma mola e um separador de aço inoxidável servindo de coletor de corrente foram colocados na base da célula, seguidos pelo eletrodo MC.

Figura 1. (a) Vista superior da célula de moeda e (b) diagrama esquemático da montagem do dispositivo.




Fonte: Vicentini et al., 2018

2. *Ensaio com Algas Raphidocelis subcapitata*

A cultura das algas foi cedida pelo Departamento de Saneamento e Ambiente –Laboratório de Saneamento ( LABSAN) – Faculdade de Engenharia Civil – UNICAMP, e foram mantidas através do repique semanal em meio oligotrófico, conforme os reagentes listados no protocolo da Environmental Canadá EPS1/ RM/ 25,1992 Neste ensaio, quando a alga é exposta a amostras liquidas contendo um composto tóxico disponível, ocorre inibição de crescimento, quando se compara com uma cultura controle não exposta ( AGO, HIROKI, 2015).

O teste de toxicidade crônica foi feito com as algas da espécie *Raphidocelis subcapitata,* seguindo o protocolo da Environmental Canadá EPS1/ RM/ 25,1992. A partir de uma cultura de algas de 7 dias, foi realizado um inóculo com 2,56 x $10^5$ cels/mL. Cada amostra foi preparada com a dissolução do carbono microporoso das “moedas” dos capacitores, nas concentrações de 0,01; 0,1; 1,0; 10 e 100 ppm, num volume de 2,5 mL de água tamponada. Colocou-se em cada amostra 100 µL do inóculo de algas com concentração conhecida. Após 72 horas determinou-se a biomassa algal, por meio da leitura em espectrofotômetro, com λ igual a 620nm. As amostras foram feitas em triplicata, as médias das contagens foram comparadas pelo teste “t” de Student, assumindo 95% como intervalo de confiança.

3. *Ensaio com Allium cepa*

Cem sementes de *Allium cepa* foram colocadas em placas de Petri com papel filtro, com 2 mL de cada uma das diluições da nanopartícula , bem como com água destilada para o controle negativo e, Cromo 3+, ( controle positivo de efeito genotóxico) e Etilmetanosulfonato (EMS) (controle positivo de mutagênese). Quando as raízes atingiram 2 cm de comprimento foram coletadas, contadas, e armazenadas no fixador Carnoy e guardadas em geladeira até a confecção das lâminas.

Após a fixação as raízes foram tiradas dos frascos com o fixador, e submetidas a hidrólise, em HCL 1N a 60ºC no banho-maria, por 10 minutos. Em seguida, as raízes foram colocadas em reativo Schiff, onde ficaram por 2 horas em local escuro, após o que as raízes foram lavadas em água destilada, até que todo excesso de corante fosse retirado. Para leitura dos resultados sobre uma lâmina, colocou-se uma raiz com meristema intacto e com auxílio de um bisturi cortou-se apenas a porção meristemática, sobre a qual foi adicionado uma gota de corante Carmim e coberto com uma lamínula. Pressionou-se sobre o material

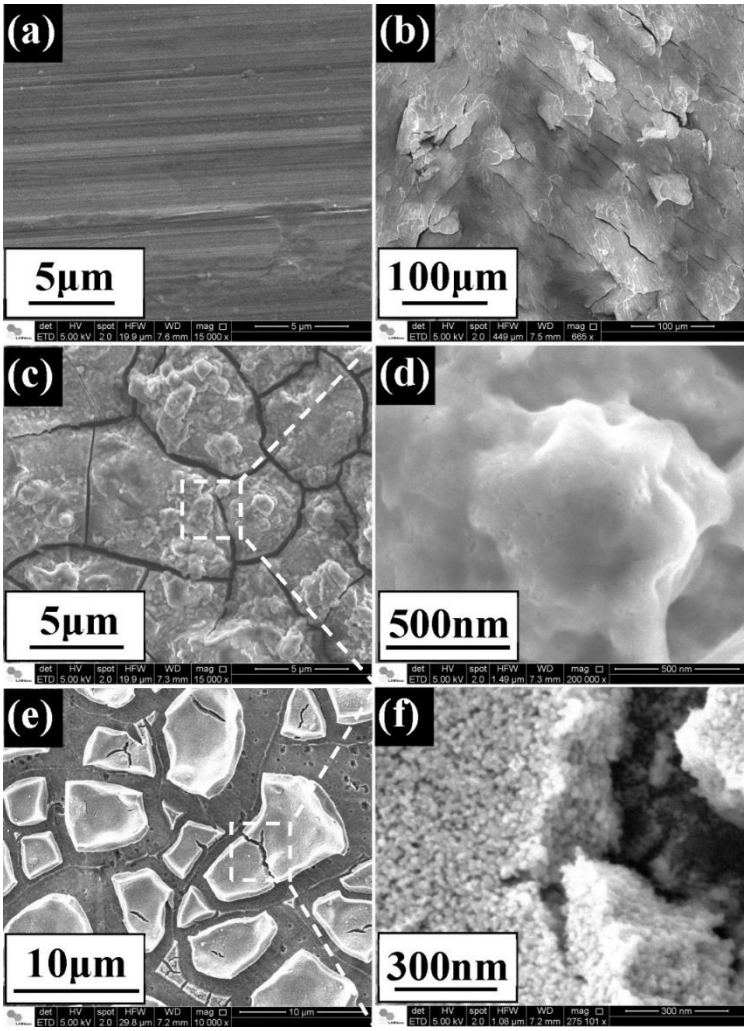
com auxílio de um lápis com a borracha de apagar, até que as células fossem bem esmagadas. Para leitura, visualizaram-se as células através de um microscópio óptico na objetiva de 40x. Foram enumeradas 500 células por lâmina e cinco lâminas por tratamento (2500 células), avaliando-se a presença de aberrações cromossômicas (AC) e/ou micronúcleos (MN).

## Resultados e Discussão

*Caracterização do material*

A Figura 2 (a-f) mostra o efeito do pré-tratamento de folhas de alumínio (Al) antes do crescimento do carbono microporoso (MC). Em 2 (a) apresenta-se uma folha de alumínio adquirida, que é importante para o contraste. O efeito da corrosão ácida é óbvio em (b), onde a superfície lisa do alumínio (a) se torna uma escama de peixe rachado como superfície. Após o ataque, a folha Al recebe uma camada de níquel (Ni), como mostrado em (c e d). A camada de Ni parece ser composta por fases de material amorfo e fissuras devido à tensão de tensão mecânica. As fissuras são ainda mais evidentes após o recozimento sob atmosfera de $N_2$, como mostrado em (e e f). Esta micrografia sugere Ni evaporado durante o recozimento e a camada de Ni é agora convertida em nanopartículas esféricas. Em (f) evidencia-se a espessura do filme das partículas de níquel de 220 nm. Essas nanopartículas de níquel são catalisadoras para o crescimento de MC porque permitem a decomposição de hidrocarbonetos a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de decomposição espontânea do hidrocarboneto (GOMES et al., 2018).

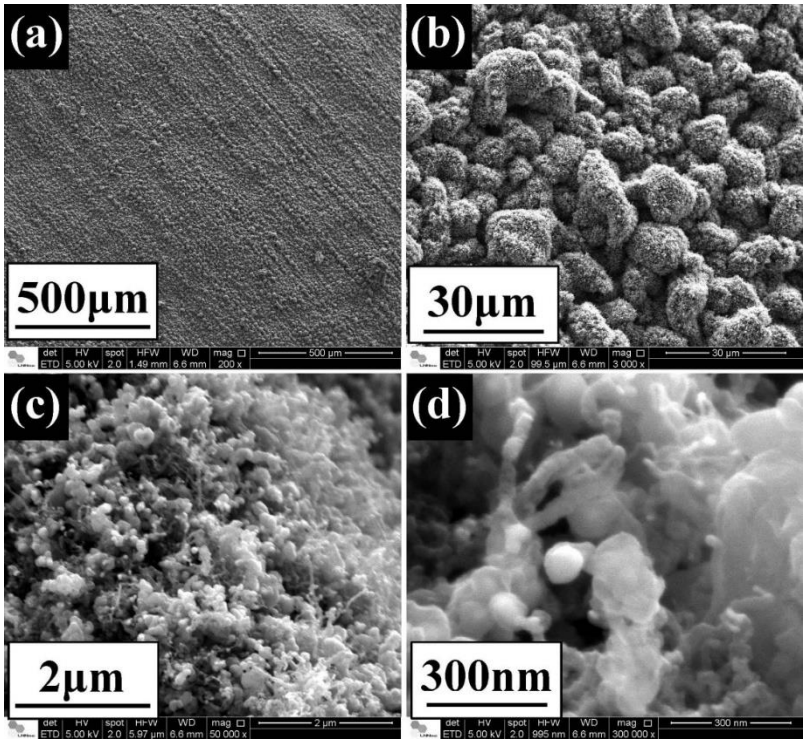
Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Micrografia das folhas de Al como compradas (a), tratadas por ácido sulfúrico (b), com eletrodeposição de Ni (c & d) e (e & f) após 10 minutos a 650°C com fluxo de $N_2$ sem fonte de carbono.




Fonte: Vicentini et al., 2018.

A Figura 3 (a-d) mostra a superfície da vista superior a partir de materiais MC com diferentes ampliações. Pode-se notar que este material carbonoso específico tem uma superfície homogênea semelhante à couve-flor (a & b), que é composta por partículas de carbono nanométricas. Estas nanopartículas são de forma quase esférica e tubular de 20 a 200 nm de diâmetro (Fig. 3 c e d) e são compostas por cerca de 10 a 100 folhas de grafeno com uma separação interplanar de 0,30 ± 0,02 nm. (Fig. 4 a-d).

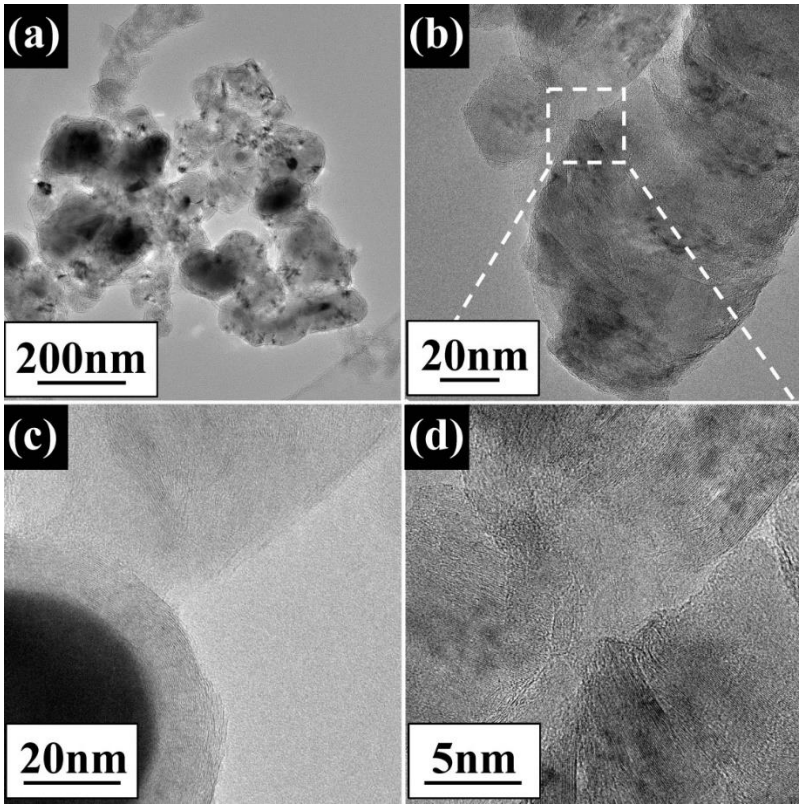
Figura 3. MEV dos microporos do material carbonáceo em diferentes ampliações. De (a) 200 × até (d) 300000 ×.




Fonte: Vicentini et al., 2018.

Na Figura 4 pode-se observar que essas partículas estão conectadas umas às outras na estrutura da rede e também conectadas a nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Esses MWCNTs possuem de 5 a 50 tubos concêntricos com diâmetro interno médio de 20 nm, diâmetro externo de 50 nm e até poucos micrometros de comprimento. De acordo com os resultados da Microscopia eletrônica de transmissão (MET), podemos observar fragmentos discretos de folhas de carbono curvas e planas. Estes são provavelmente compostos de pentágonos e heptágonos espalhados por redes de hexágonos. Esta é a estrutura proposta para o material à base de carbonos não-grafitizantes, tais como elementos tipo fulereno e nanotubos ( VICENTINI et al., 2018).

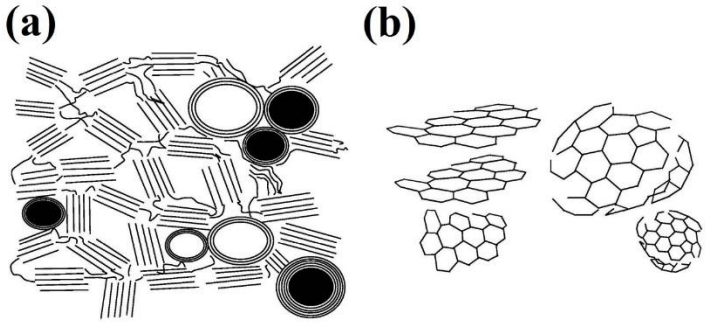
Figura 4. MET do carbono microporoso em diferentes ampliações (a-d).




Fonte: Vicentini et al., 2018.

Na Figura 5, apresentamos um modelo para descrever esses materiais de MC com base em Harris e Franklin (AGO, HIROKI, 1999; FERRARI, ROBERTSON, 2001; ANTUNES, et al., 2006; DATSYUK, et al. , 2008.

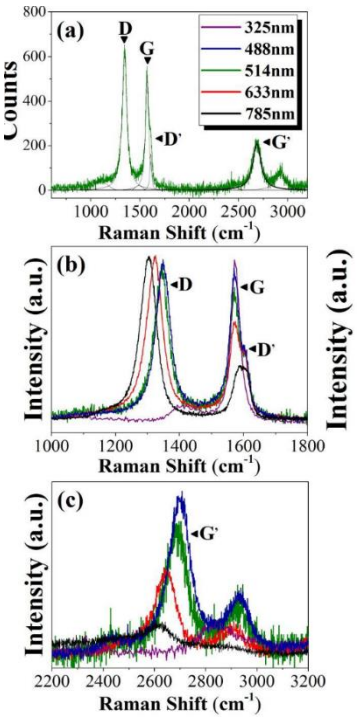
Figura 5. Representação do (a) carbono microporoso não grafitado e (b) esquema das estruturas que compõem o MC, como hexágonos, pentágonos e heptágonos.




Fonte: Adaptado das ref. 13; 14; 15; 16..

A Figura 6 (a) exibe um espectro Raman realizado com o laser de 514nm, desdobrado em picos componentes nas bandas D, G, D 'e G'. As bandas D & D' centradas em 1343 e 1608 cm-1, respectivamente, são atribuídas ao carbono defeituoso sp2. [16] [18] O pico D deve-se aos modos de respiração dos anéis. [19] A banda G é centrada em 1572 cm-1 e é relacionada ao modo STEM sp2 da folha de grafeno [16] [19]. A banda G'(ou banda 2D) é a segunda harmônica da banda D. Em (b) e (c) contrastam diferentes linhas de laser, de 325 a 785nm. Em (b) evidência-se a primeira ordem Raman e em (c) a segunda ordem Raman.

Figura 6. Espectros Raman utilizando-se os lasers 514nm (a) e 325nm a 785nm (b-c).

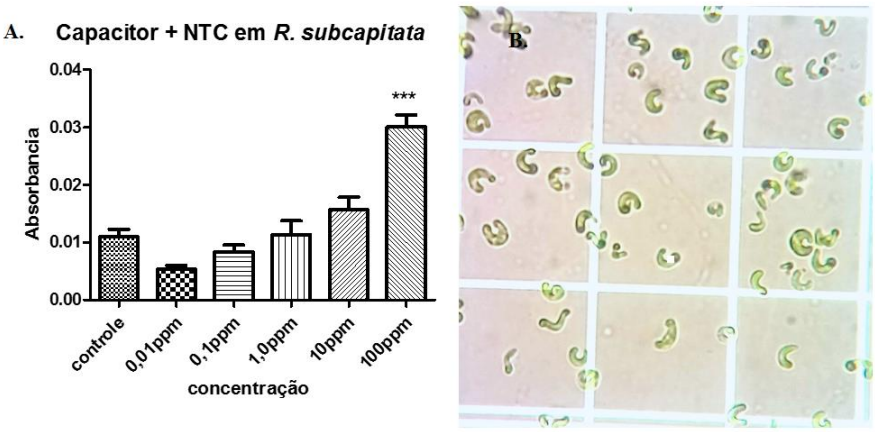



Fonte: Vicentini et al., 2018.

*Bioensaios*

Com relação aos ensaios de toxicidade aquática, os resultados obtidos pela exposição dos organismos ao CM foram discrepantes dos resultados anteriores de nosso grupo. [15]. Os MWCNT funcionalizados com PEG ou não, inibiram o crescimento de algas *R. subcapitata* na concentração de100 ppm.neste estudo o CM estimulou o crescimento da biomassa algal de modo proporcional a concentração. A explicação neste caso pode estar na presença de outros elementos na preparação do capacitor, como o alumínio, que já demonstramos ser fator limitante no meio de cultura destas algas. (BALSAMO et al., 2016). Na Figura 7 pode-se observar este efeito (A) e o aspecto saudável das algas unicelulares (B).

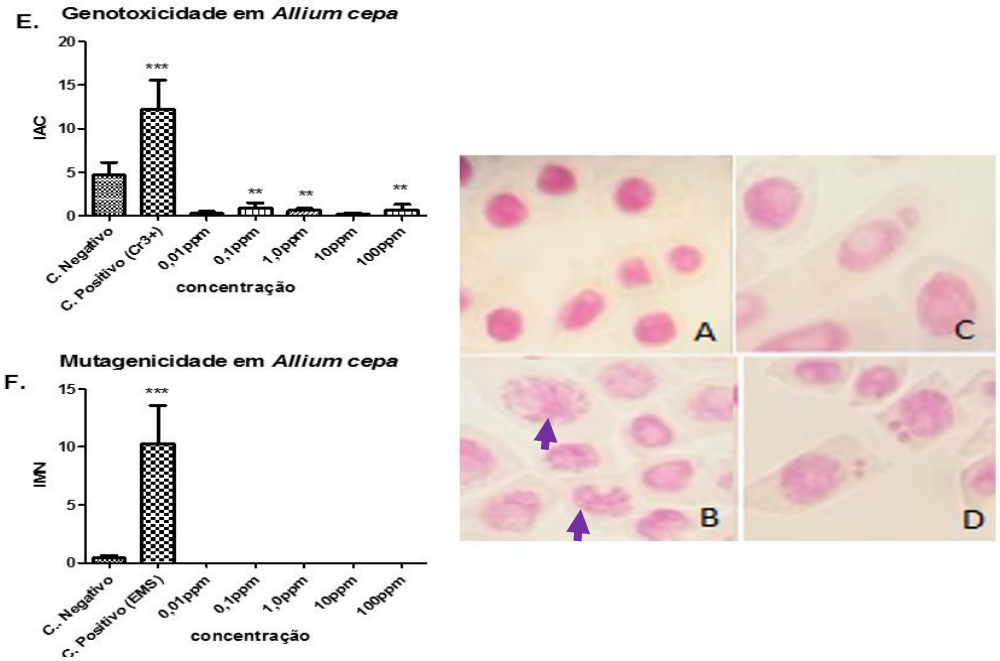
Figura7. Medida da biomassa algal 72 horas após a exposição ao carbono microporoso.



Fonte: autores

Outras nanopartículas carbonáceas foram estudadas por nosso grupo quanto ao seu potencial genotóxico e mutagênico, pela exposição de diferentes organismos-teste (DE ANDRADE et al., 2014; TAVARES, et al., 2017; GOMES et al., 2018). Não se observou efeito genotóxico ou mutagênico dos MWCNT em *Allium cepa* (DE ANDRADE et al., 2014) e, em *T. pallida*, o MWCNT foi mutagênico apenas na maior concentração estudada (100 ppm) ( GOMES et al., 2018), não oferecendo, portanto, riscos ambientais significativos. Contudo, de acordo com estudos prospectivos (KOHLER et al., 2008), são recomendas medidas de precaução quanto à presença destes nanomateriais "engenheirados" nas matrizes ambientais. No mesmo indicador, observou-se efeito genotóxico e mutagênico do óxido de grafeno reduzido (rGO) em concentrações tão baixas quanto 0,1 ppm [10], indicando a necessidade de políticas ambientais e ocupacionais e manejo responsáveis. Aqui o CM foi genotóxico a partir de 0,01 ppm. porém houve reparo eficiente do material genético. Apesar desse fato, recomenda-se aqui também, medidas de precaução com relação a este material. A figura 8 (A, B, C, D, E e F) apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade deste material.

Figura 8. Em A sem alterações pela exposição ao carbono microporoso; em B. observa-se em profase;(setas), C e D micronúcleo do controle positivo com SEM.




Fonte: autores

## Considerações finais

Neste trabalho destaca-se que o material MC é promissor para eletrodos e muitos outros dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho, propriedade de especial interesse para a otimização de equipamentos hospitalares..

Trata-se entretanto, de um material que suscita cuidados especiais em sua manipulação, no que diz respeito à segurança ocupacional e ambiental.

Nossos resultados podem oferecer subsídios para a tomada de decisão por parte de agentes públicos com relação a sustentabilidade deste setor produtivo, chamando a atenção para os critérios de precaução na manipulação destes nanomateriais.

## Referências


AGO, HIROKI, et al. "Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes." The Journal of Physical Chemistry v.B103.n.38, p. 8116-8121.-26, 1999.

ALSAADI, M.A.; AL – MAMUN, A.; MUYIBI, S.A.; ALAM, M.Z; SOPYAN, I.; AHMED, M.; ATIEH, M.A. Various Carbon Nanomaterials ( CNMs) synthesized on powdered activated carbon by CVD reactor. In: International Conference on Biotechnology Engineering, 2., 201, Kuala Lumpur. **Anais..of. Kuala Lumpur**: ICBioE p.11, 2011.

ANTUNES, E. F., et al. "Comparative study of first-and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation." Carbon v.44.n.11, p. 2202-2211, 2006.

ARUOJA, V. Algae Pseudokirchneriella subcapitata in enviromental hazard evaluation of chemicals na synthetic nanoparticles. **Estonian University of Life Sciences,** v. 2 p. 1235, 2011.4] YANG, Y.; ASIRI, A. M.; TANG, Z.; DU, D.; LIN, Y. Graphene based materials for biomedical applications. **Materials Today**, p.13-17, 2013.

BAGATINI, Margarete Dulce; SILVA, Antonio Carlos Ferreira da and TEDESCO, Solange Bosio. Uso do sistema teste de Allium cepa como bioindicador de genotoxicidade de infusões de plantas medicinais. **Rev. bras. farmacogn**. [online]. vol.17, n.3, pp.444-447, 2007

BALSAMO, P.J..; CACURO, T.A.; GOMES, A.L.S.; FERNANDES, L.; MELERO, A.M.G.; IRAZUSTA, S.P. Possível emprego de membranas de Hidrogel como sequestradores de metais. aplicação do bioensaio com algas verdes. XIV ECOTOX, 1-4 setembro de 2016, Curitiba, PR, Brasil.

DATSYUK, V., et al. "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes." Carbon v.46.n.6 , p. 833-840, 2008

DE ANDRADE L.R.; BRITO A.S.; MELERO,A.M.; ZANIN, H. , CERAGIOLI, H.J.; BARANAUSKAS, V.; CUNHA, K.S.; IRAZUSTA, S.P. Absence of mutagenic and recombinagenic activity of multi-walled carbon nanotubes in the Drosophila wing-spot test and Allium cepa test. **Ecotoxicol Environ Saf**. Vol. 99 n.1, p. 92-97, 2014..

FAROKHZAD, O.C.; LANGER, R. Impact of Nanotechnology on Drug Delivery. ACS Nano, v. 3, n. 1, p. 16–20, 2009.

.FERRARI, A. C.;ROBERTSON, J.. "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon." Physical Review v.B64.n.7 , p. 075414.-18, 2001.

GOMES, A. L.S.; BALSAMO, P.J.;SPROGIS, A.; CERAGIOLI, H. J.;SILVA, T.N.; OLIVEIRA, E. C.; CACURO, T.A.; IRAZUSTA, S.P. Avaliação de toxicidade de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) em algas Raphidoceles

subcapitata.Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, vol.45, p 30-45, 2018.

KIM, H.; LEE, D.; KIM, J.; KIM, T.; KIM, W. J. Photothermally Triggered Cytosolic Drug Delivery via Endosome Disruption Using a Functionalized Reduced Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 6735–6746, 2013.

KOHLER, A. R.; SOM, C.; HELLAND, A.; GOTTSCHALK, F. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. Journal of Cleaner Production v.16 n.8-9, p.:927-937, 2008.

MAX LU, G.Q. Supercapacitors: materials, systems and applications. John Wiley & Sons,ed., Wiley-VCH, Weinheim,Germany 2013, p.525.

OBERDORSTER, G. Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: concepts of nanotoxicology. **Journal of Internal Medicine**, p. 89-105, 2010.

TAVARES, H. G. S.;SILVA, B. C. R.; CERAGIOLI, H.J.; IRAZUSTA, S.P. Avaliação de fitotoxicidade, genotoxicidade e mutagenicidadedo óxido de grafeno reduzido (RGO) em Allium cepa**. XII Workshop de Pos-graduação e Pesquisa do Centro Paula Souza,** outubro de 2017, São Paulo, Brasil.

VICENTINI, R. COSTA, L.H.; NUNES,W.G.;VILAS BOAS, O; SOARES, D.M.; ALVES, T.A.; REAL, C.; BUENO, C.; PETERLEVITZ, A.C.; ZANIN, H. Direct growth of mesoporous Carbon on aluminum foil for supercapacitors devices." **Journal of Materials Science: Materials in Electronics.** V.1, p. 10.-17, 2018.