



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

**ELETRÓLITOS SUSTENTÁVEIS À BASE DE ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E
BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA
SUPERCAPACITORES**

Recife
2022

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

**ELETRÓLITOS SUSTENTÁVEIS À BASE DE ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E
BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA
SUPERCAPACITORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a Giovanna Machado

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Coorientadora: Dr^a Lara Fernandes Loguercio

Coorientadora: Dr^a Fabiele Collovini Tavares

Recife
2022

Catálogo na fonte

Bibliotecário Josias Machado da Silva Junior, CRB4-1690

O48e Oliveira, Larissa Agostinho de Santa Cruz

Eletrólitos sustentáveis à base de água do mar sintética e biopolímeros modificados com líquidos iônicos para supercapacitores. / Larissa Agostinho de Santa Cruz Oliveira. – 2022.

156 f.: il., fig., tab., abrev.e sigls.

Orientadora: Profa. Dra Giovanna Machado

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Coorientadora: Dra Lara Fernandes Loguercio

Coorientadora: Dra Fabiele Collovini Tavares

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.

Inclui referências e apêndices.

1. Eletrólito gel polimérico. 2. Biopolímero. 3. Líquido iônico. 4. Supercapacitores aquosos. I. Machado, Giovanna (orientadora). II. Navarro, Marcelo (coorientador). III. Loguercio, Lara Fernandes (coorientadora). IV. Tavares, Fabiele Collovini (coorientadora). V. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2024 - 35

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

**ELETRÓLITOS SUSTENTÁVEIS À BASE DE ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E
BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA
SUPERCAPACITORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29/04/2022.

BANCA EXAMINADORA

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr. Roberto Manuel Torresi (Examinador Externo)
Universidade de São Paulo

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr. Marcos José Leite Santos (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Este trabalho propõe a síntese de eletrólitos géis à base de água do mar (3,5% NaCl) e biopolímero para aplicação em supercapacitores de carbono poroso ativo. Para isso, o biopolímero agar-agar é modificado com solução básica NaOH para aumentar a viscosidade em até 21 vezes (82 Pa.s) em relação ao agar-comercial (3,86 Pa.s). Este aumento ocorre, possivelmente, devido à abertura do anel da molécula de agar-agar, facilitando a formação suprafibras mais coesas no eletrólito e formando géis mais resistentes. Os parâmetros de síntese foram determinados através de design de experimentos (DoE), medindo-se a condutividade iônica e a janela de estabilidade eletroquímica. Apesar do aumento da viscosidade, os géis modificados com NaOH também aumentam a condutividade iônica, pois facilitam as interações dos íons Na^+ e Cl^- do eletrólito com o biopolímero, aumentando a condução por saltos iônicos. A condutividade iônica é melhorada em 27 vezes a partir da modificação do agar-agar com líquidos iônicos imidazólicos. No entanto, a utilização de iodeto como contra-ânion diminui a estabilidade eletroquímica do eletrólito, e portanto, a utilização de líquidos iônicos com ânion BF_4^- é proposta em estudos futuros. Com a otimização dos eletrólitos, supercapacitores sustentáveis foram confeccionados com capacitância, densidade de energia e de potência entre 2,5-11 F.g^{-1} , 0,4-1,8 Wh.kg^{-1} e 117-2565 W.kg^{-1} , respectivamente, a depender da taxa de varredura (voltametria cíclica) ou da densidade de corrente aplicada (carga e descarga galvanostática). Os supercapacitores apresentaram longo ciclo de vida, com retenção da capacitância após 3500 ciclos. Sendo assim, as excelentes propriedades e o baixo custo dos eletrólitos elucidam o seu alto potencial para produção de supercapacitores em larga escala. Com isso, o trabalho se apresenta como uma solução às demandas sociais por tecnologias verdes para o armazenamento de energia.

Palavras chaves: Eletrólito gel polimérico; Biopolímero; Líquido iônico; Supercapacitores Aquosos.

ABSTRACT

This work provides low-cost and sustainable bio-polymer gel electrolytes, which are based on seawater (3.5 % NaCl), for application in supercapacitors of active porous carbon. The bio-polymer agar-agar is modified with basic solution NaOH to increase the viscosity performance in 21 folds (82 Pa.s), compared to commercial agar-agar (3.86 Pa.s). This improvement occurs due to an open ring of agar molecule, which favors the formation of cohesive super-fibers in the electrolyte. Ionic conductivity and electrochemical window stability determine the synthesis parameters through the Design of Experiments (DoE). Despite the highest viscosity, the electrolyte increased the ionic conductivity, when it is compared to the modified agar-agar with the commercial one. It occurs because of the better interaction between agar-agar and the Na^+ e Cl^- ions with polymer chain, which favor the conduction by ion jump. The ionic liquid addition increased the ionic conductivity 27 fold. However, the electrochemical stability was decreased due to the iodide anions. In this regard, the replacement of I^- for BF_4^- anion is proposed in future studies. Supercapacitors with optimized electrolytes are manufactured with a capacitance, energy, and power density between 2.5-11 F.g^{-1} , 0.4-1.8 Wh.kg^{-1} , and 117-2565 W.kg^{-1} , respectively, depending on the applied scan rate (cyclic voltammetry) and density current (galvanostatic charge-discharge). The supercapacitors showed a long cycle of life with 3500 cycles. Therefore, the results indicate electrolytes that favor the large-scale production of sustainable supercapacitors. Thus, this work solves the social demand for eco-friendly technologies for energy storage.

Keywords: Gel Polymer Electrolyte; Bio-polymer; Ionic Liquid. Aqueous Supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação gráfica da proposta de pesquisa	17
Figura 2 –	Estrutura do Agar-Agar e interações inter e intramoleculares	19
Figura 3 –	Configuração de Fishcer (cadeia aberta) e Haworth (cadeia fechada) da galactose	20
Figura 4 –	Epímeros formados em meio básico da glucose	21
Figura 5 –	Mecanismo de mutarrotação.	22
Figura 6 –	Mecanismos de reação de epimerização.	23
Figura 7 –	Ruptura da cadeia por reações aldólicas reversas para produção de epímeros	23
Figura 8 –	Ligações de hidrogênio no gel de agar-agar	26
Figura 9 –	Principais cátions e ânions aplicados em LI-TAs comerciais.	28
Figura 10 –	Representação esquemática do processo de carregamento de um supercapacitor.	30
Figura 11 –	Representação esquemática de supercapacitor de dupla camada elétrica com seus componentes: Eletrólito (camada de Stern e de difusão) e Eletrodos de carbono poroso.	31
Figura 12 –	Modelo da dupla camada elétrica formada no eletrodo carregado positivamente em eletrólito aquoso: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman e (c) Stern.	35
Figura 13 –	Circuito equivalente de supercapacitores simétricos com dois eletrodos e solução eletrolítica.	37
Figura 14 –	Efeito das médias calculadas pela análise ANOM.	42
Figura 15 –	Estrutura Química da molécula de (a) Agar-Agar comercial e (b) c2mim-I.	45
Figura 16 –	Esquema de síntese dos biopolímeros modificados	47
Figura 17 –	Célula Swagelok de três eletrodos.	50
Figura 18 –	Amostras de agar-agar e c2mim-I como recebidas.	52
Figura 19 –	Coloração das amostras que foram submetidas a diferentes concentrações de NaOH 1M e 3M respectivamente (a) e (b) durante a síntese e (c) e (d) após precipitação.	52

Figura 20 –	Coloração das amostras 1M e 3M respectivamente em (a) e (b) antes da introdução de LI e (c) e (d) após introdução de LI.	53
Figura 21 –	Espectro de FTIR das moléculas modificadas com (a) NaOH e (b) c2mim-I.	56
Figura 22 –	Difratograma de Raios-X para amostras Agar comercial, 1M, 1M-1:1, 3M, 3M-1:1 e líquido iônico (c2mim-I).	59
Figura 23 –	Análise TG das amostras avaliadas.	61
Figura 24 –	Análise DTG das amostras avaliadas, em (a) efeito da concentração de NaOH, (b) o efeito da presença do Líquido Iônico e (c) do líquido iônico C2mim-I.	61
Figura 25 –	Mecanismo de degradação térmica do agar-comercial.	62
Figura 26 –	Análise de DSC e TG para as amostras de granulação uniforme em pó de (a) agar-comercial, (b) Ag-1M e (c) Ag-1M-1:1.	64
Figura 27 –	MEV de agar-comercial em água destilada em diferentes escalas (a) 200 mm e (b) 50 mm.	68
Figura 28 –	MEV de agar-comercial em água do mar em diferentes escalas (a) 10 mm e (b) 5 mm.	70
Figura 29 –	Cristais de NaCl obtidos após a liofilização e secagem de água do mar sintética.	70
Figura 30 –	MEV das amostras (a) AG-1M e (b) AG-1M-1:1 em água destilada.	72
Figura 31 –	MEV das amostras AG-1M com cristais de NaCl (a) tetragonal ortorrômbico e (b) dodecaedros.	73
Figura 32 –	MEV das amostras AG-1M-1:1 com cristais de NaCl dodecaedros em diferentes escalas (a) 200 mm e (b) 10 mm.	73
Figura 33 –	Imagens macroscópicas das amostras avaliadas por MEV.	74
Figura 34 –	Viscosidade por taxa de cisalhamento para géis em diferentes concentrações de (a) Agar-comercial, (b) Ag-1M e (c) Ag-3M.	76
Figura 35 –	Viscosidade dos géis com diferentes concentrações de moléculas gelificantes e taxa de cisalhamento de 0,1 s-1.	77

Figura 36 –	Tensão cisalhante por taxa de cisalhamento para géis em diferentes concentrações de (a) Agar-comercial, (b) Ag-1M e (c) Ag-3M.	79
Figura 37 –	Curvas de voltametria linear para os eletrólitos 3,5% NaCl e 2% (em peso) de (a) 1M, 1M-2:1, 1M-1:1 e (b) 3M, 3M-2:1 e 3M 1:1.	80
Figura 38 –	(a) Gráfico dos efeitos principais, (b) gráfico de interação de fatores e (c) gráfico de Pareto e (d) otimização do sistema na resposta de Janela de Potencial.	81
Figura 39 –	Espectroscopia de impedância eletroquímica (25°C) para os eletrólitos 3,5% NaCl e 2% (em peso) de (a) 1M, 1M-1:1, 1M-2:1 e (b) 3M, 3M-1:1, 3M-2:1.	82
Figura 40 –	(a) Gráfico dos efeitos principais, (b) gráfico de interação de fatores e (c) gráfico de Pareto e (d) otimização do sistema na resposta de Condutividade Iônica.	84
Figura 41 –	Valores de condutividade iônica para amostras otimizadas.	86
Figura 42 –	Gráfico da condutividade iônica pela concentração de gelificante AG-1M e AG-1M-1:1 ao eletrólito.	87
Figura 43 –	Medida de estabilidade eletroquímica do eletrólito pela aplicação de 100 ciclos de varredura para uma taxa de 50 mV/s nas análises de voltametria cíclica.	89
Figura 44 –	Curvas de voltametria cíclica com velocidade de 100mV/s para os eletrólitos (a) 1M, 1M-1:1, 1M-2:1 e (b) 3M, 3M-1:1, 3M-2:1.	90
Figura 45 –	Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor com eletrólito AG-1M para polarização positiva e negativa do eletrodo (5 mV/s de taxa de varredura). Análise obtida célula Swagelok de três eletrodos, com eletrodo de trabalho e contraeletrodo altamente assimétricos e pseudo-eletrodo de referência de Ag/AgCl.	92
Figura 46 –	Determinação da tensão máxima de operação do eletrólito a partir dos dados extraídos das voltametrias cíclicas.	93

Figura 47 –	Curvas de voltametrias cíclicas realizadas em diferentes taxas de varreduras para o mesmo dispositivo.	95
Figura 48 –	Capacitância específica e densidade de energia calculadas com base em voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varreduras.	96
Figura 49 –	(a) Capacitância de descarga pelo número de ciclos e (b) carga e descarga para diferentes densidades de corrente aplicadas.	97
Figura 50 –	Relação de densidade de energia e de potências calculadas a partir das curvas de voltametria cíclica e de carga e descarga galvanostática.	98
Figura 51 –	Espectroscopia de impedância eletroquímica do supercapacitor com eletrólito gel.	99
Figura 52 –	Ciclo de vida do supercapacitor AG-1M.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tabela 1 – Níveis e fatores utilizados no Design de Experimentos 2 ² .	46
Tabela 2 –	Resumo de biopolímeros produzidos e avaliados.	47
Tabela 3 –	Números de onda das vibrações encontradas no espectro FTIR das amostras avaliadas.	55
Tabela 4 –	Temperaturas de degradação avaliadas a partir de curva DTG.	61
Tabela 5 –	Temperaturas de degradação dos biopolímeros em pó.	66
Tabela 6 –	Valores de viscosidade para os eletrólitos sintetizados com os biopolímeros agar-comercial, Ag-1M e Ag-3M em diferentes concentrações.	77
Tabela 7 –	Janela de estabilidade eletroquímica para os eletrólitos sintetizados.	80
Tabela 8 –	Valores calculados de condutividade iônica para os eletrólitos.	83
Tabela 9 –	Condutividade iônica para eletrólitos 1M NaCl com 2% de concentração de gelificante.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOM – Análise das médias (do inglês: Analysis of Means)

DoE – Design de Experimentos

DRX – Difração de Raios - X

EDLCs – Capacitores de dupla camada elétrica (do inglês: Electric Double Layer Capacitor)

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: Fourier Transform Infra Red)

GPE – Gel polimérico eletrólito

LI-TA – Líquido iônico a temperatura ambiente

LIG – Grafeno laser induzido (do inglês: Laser Induced Graphene)

VC – Voltametria Cíclica

η – Viscosidade

σ – Condutividade iônica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	2.1 AGAR-AGAR: BIOPOLÍMERO E CARBOIDRATO	16
2.1.1	<i>Isomerização de monossacarídeos</i>	28
2.1.2	<i>Formação do gel com agar-agar</i>	23
2.2	LÍQUIDOS IÔNICOS À TEMPERATURA AMBIENTE (LI-TA)	26
2.4	CAPACITORES DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA	28
2.4.1	<i>Propriedades e classificação dos eletrólitos</i>	31
2.4.2	<i>Capacidade de armazenamento de energia</i>	34
2.5	DESIGN DE EXPERIMENTOS (DoE)	38
2.5.1	<i>Fatoriais completos 2k</i>	40
2.5.2	<i>Regressão linear</i>	42
3	OBJETIVO GERAL	43
3.1	Objetivo Específicos	43
4	METODOLOGIA	44
4.1	MATERIAIS	44
4.2	ELETROLITOS GÉIS	44
4.2.1	<i>Síntese do biopolímero modificado com líquido iônico</i>	45
4.2.2	<i>Preparação dos eletrólitos</i>	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO	47
4.3.1	<i>Difração de raios-x (DRX)</i>	47
4.3.2	<i>Espectroscopia infravermelho por transformada de fourier</i>	47
4.3.3	<i>Análises térmicas</i>	48
4.3.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	48
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO ELETROLITO	48
4.5	CONFEÇÃO DOS SUPERCAPACITORES3	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	BIOPOLÍMERO MODIFICADO	50
5.1.1	<i>Análise visual após a síntese</i>	50
5.1.2	<i>Espectroscopia de transformada de fourier no infra vermelho</i>	54
5.1.3	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	57

5.1.4	<i>Análises térmicas</i>	59
5.1.5	<i>Microscopia eletrônica por varredura (MEV)</i>	63
5.2	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS GÉIS	74
5.3	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE POR DESIGN DE EXPERIMENTOS	78
5.3.1	<i>Janela de estabilidade eletroquímica</i>	78
5.3.2	<i>Condutividade iônica</i>	80
5.3.3	<i>Estabilidade eletroquímica dos eletrólitos</i>	87
5.4	ELETROLITOS GÉIS EM SUPERCAPACITORES	90
5.4.1	<i>Determinação da tensão de operação</i>	90
5.4.2	<i>Caracterização do protótipo de supercapacitor</i>	90
6	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	102
	APÊNDICE A	108
	APÊNDICE B	153

1 INTRODUÇÃO

A utilização de biopolímeros como soluções sustentáveis na produção de dispositivos para o armazenamento de energia marca o século 21 devido ao seu apelo ambiental (CHEN, P. *et al.*, 2021; KASTURI *et al.*, 2019; SELVALAKSHMI *et al.*, 2017). Pois, a poluição dos oceanos provocados pela desenfreada produção de plásticos derivados de petróleo é observados neste cenário (MIRANDA, 2020). Uma alternativa amplamente discutida para a destinação deste “lixo” é a sua reciclagem, no entanto, apenas a reciclagem não dá conta da destinação de milhões de toneladas de plásticos produzidos. Isto porque nem todo polímero pode ser reciclado, e a destinação final do material não reciclado é o aterramento ou a incineração, o que faz com que alguns ambientalistas já coloquem os plásticos como um dos principais causadores do aquecimento global (CRUZ; MEDEIROS; MARINHO, 2008).

Os biopolímeros de agar-agar têm se destacado como matéria-prima de baixo custo para produção de eletrólitos poliméricos biodegradáveis (LEONES *et al.*, 2012; MENZEL; FRĄCKOWIAK; FIC, 2020). Este material pode ser obtido a partir de algas vermelhas pertencentes à classe Rhodophyta, comumente encontrada em litorais quentes, como as praias pernambucanas. Estes biopolímeros, usualmente utilizados para gelificação de sistemas aquosos na indústria dos alimentos, cosméticos, cervejaria, e outras, facilmente se degradam na natureza e não produzem subprodutos tóxicos (ATEF; REZAEI; BEHROOZ, 2015; MALAGURSKI *et al.*, 2017). Por estas razões se apresentam como candidatos excepcionais para síntese de eletrólitos géis aplicados a supercapacitores aquosos ambientalmente amigáveis.

Os supercapacitores são essenciais para o desenvolvimento energético sustentável devido a sua alta potência e baixo custo de produção (RAG S *et al.*, 2020; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020; XIAO *et al.*, 2019; ZHAO, Y. *et al.*, 2020). O rápido crescimento do mercado de dispositivos eletrônicos portáteis, de veículos híbridos e as demandas sociais por energia limpa e sustentabilidade impulsionaram a busca de dispositivos de armazenamento de energia de alta potência e ambientalmente amigáveis. Os supercapacitores são classificados segundo o seu mecanismo de armazenamento de energia, que pode acontecer pela formação de uma dupla camada

elétrica ou por reações de oxi-redução reversíveis no eletrodo (ANASORI; GOGOTSI, 2019; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Este trabalho foca na aplicação de eletrólitos poliméricos géis, de agar-agar e água do mar, aplicados a capacitores de dupla camada elétrica.

Nestes supercapacitores, os eletrólitos aquosos desempenham papel fundamental na sua capacidade energética (IQBAL; ZAKAR; HAIDER, 2020; ZANG *et al.*, 2019). Pois, a densidade e potência de energia armazenada dependem das capacitâncias dos eletrodos e da máxima voltagem gerada no eletrólito (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). A formação da dupla camada elétrica nos eletrodos é rápida em eletrólitos aquosos, gerando dispositivos de alta potência energética, devido à alta condutividade do meio (RAMACHANDRAN; WANG, F., 2018). No entanto, a limitada janela de estabilidade da água de 1,23 V impede o aumento da capacidade energética destes dispositivos. Neste sentido, propostas de modificação eletrolítica são realizadas para ampliar a janela de potencial e a condutividade iônica. A utilização de eletrólitos neutros mostra uma melhor estabilidade eletroquímica do eletrólito, com a janela de potencial variando entre 1,6 e 2,2 V (NUMAN ARSHID; MOHAMMAD KHALID; ANDREWS NIRMALA GRACE, 2021; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020; TAN; SABU; ABDUL, 2019; XIAO *et al.*, 2019). Além disso, a introdução dos líquidos iônicos nos eletrólitos ampliam a janela de potencial até 3-5 V ao mesmo tempo que aumentam a condutividade iônica (BIDEAU, LE; VIAU; VIOUX, 2011).

Um outro problema verificado nos supercapacitores é o vazamento de eletrólitos, a dificuldade de encapsulamento devido à necessidade de ambientes controlados (câmara de luvas, por exemplo) e o rápido autodescarregamento dos dispositivos. Este problema pode ser solucionado com a utilização de sistemas aquosos e com o aumento da viscosidade do eletrólito (MENZEL; FRĄCKOWIAK; FIC, 2020). No entanto, eletrólitos viscosos diminuem a condutividade iônica como reflexo da maior resistência para movimentação de cargas. Em relação aos eletrólitos líquidos, que podem apresentar condutividade iônica de 80 mS.cm^{-1} (RAG S *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2019), os géis apresentam menor condutividade devido a sua maior viscosidade (LIEN *et al.*, 2021). Lien *et al.* encontrou a condutividade de $15,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ para o gel de mais baixa viscosidade $5,82 \text{ mPa.s}$ (Lien *et al.*, 2021). Portanto, o aumento

simultâneo da viscosidade e condutividade ainda é um desafio enfrentado na obtenção de géis de satisfatória resistência mecânica e condução iônica.

Neste trabalho são propostos eletrólitos géis sustentáveis à base de água do mar e biopolímero condutor para aplicação em supercapacitores de carbono poroso ativo. A composição dos eletrólitos é completamente sustentável, feita de materiais verdes, de baixo custo e alto desempenho. A fase líquida do gel foi composta de água do mar sintética (3,5% NaCl), enquanto a matriz polimérica sólida foi agar-agar modificado e/ou dopado com líquido iônico. A proposta de trabalho é resumida na **Figura 1**.

Figura 1 – Representação gráfica da proposta de pesquisa.



Fonte: Autoria própria.

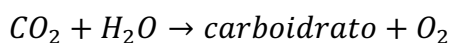
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AGAR-AGAR: BIOPOLÍMERO E CARBOIDRATO

O biopolímero agar-agar é um carboidrato obtido a partir de diferentes algas marinhas da classe *Rhodophyceae*. Esta grande variabilidade de matéria prima

proporciona produtos com diferentes comportamentos, embora todos possam ser incluídos na definição geral de agar-agar. Assim, quando o agar-agar é mencionado, é importante indicar a origem do material (McHugh, 1987).

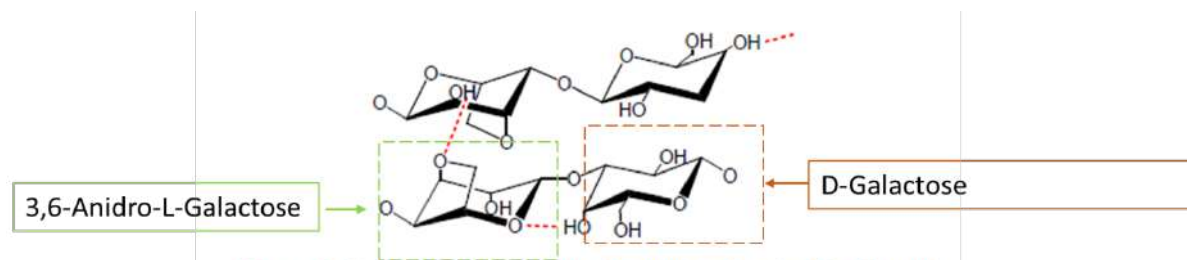
Por ser um carboidrato, agar-agar apresenta composição elementar $C_x(H_2O)_y$. Pois, as moléculas de carboidratos contêm átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, onde H e O estão na mesma proporção em que ocorrem na água. Isto acontece porque a composição está relacionada à produção de carboidratos a partir do processo de fotossíntese, que utiliza dióxido de carbono e água, conforme indicado pela reação (não balanceada) a seguir (OUTLINE, 2019):



Uma característica dos carboidratos é que eles contêm átomos de carbono quirais que dão origem a propriedade de estereoisomeria nos compostos. Ou seja, isômeros que apresentam a mesma fórmula estrutural e diferem na fórmula estereoquímica (relacionada a disposição dos átomos no espaço). Os átomos de carbono quirais podem ser reconhecidos facilmente porque são átomos de carbono que têm cada uma de suas quatro ligações tetraédricas conectadas a diferentes átomos ou grupos de átomos. Um átomo de carbono quiral é um átomo de carbono que pode existir em dois arranjos espaciais diferentes, portanto, se uma molécula tem n centros quirais, ela apresentará 2^n isômeros. Nos carboidratos, os dois arranjos diferentes dos quatro grupos espaciais são imagens espelhadas não-sobreponíveis, caracterizando-os como enantiômeros. Com isso, os monossacarídeos, que são carboidratos não polimerizados, podem existir em duas formas opticamente ativas: destrógeno (D) ou levónego (L) (OUTLINE, 2019).

O agar-agar consiste de um copolímero com ligações alternadas de dois monossacarídeos, D-galactose e 3,6-anidro-L-galactose. Estas interações alternadas de primeira ordem acontecem em O-3 ligado ao D-galactose e O-4 ligado ao 3,6-anidro-L-galactose, como ilustrado na Figura 2. Quando disperso em água, a ligação de hidrogênio entre o OH-4 pode ocorrer, gerando uma configuração axial ao D-galactose e ao átomo de oxigênio adjacente hemiacetal do 3,6-anidro-L-galactose (TAKO *et al.*, 2014). Esta interação é importante para a formação dos géis de agar-agar, que será discutida na seção 2.1.2.

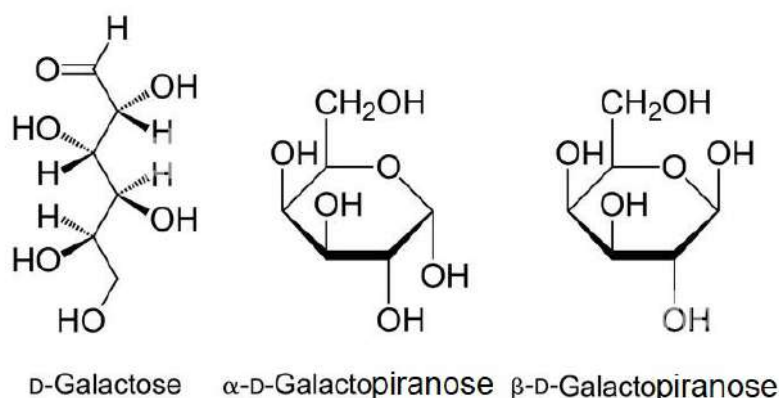
Figura 2 – Estrutura do Agar-Agar e interações inter e intramoleculares.



Fonte: (Tako et al., 2014)

As moléculas de monossacarídeos existem concomitantemente na forma de uma cadeia aberta (acíclica) ou na forma de cadeia fechada (cíclica ou em anel). A forma de cadeia aberta dos monossacarídeos é ilustrada com projeções Fischer, mostrando o esqueleto do monossacarídeo acíclico. Enquanto a forma de cadeia fechada é mostrada a partir da projeção Haworth. A **Figura 3** mostra a projeção de Fischer e Haworth de uma molécula D-Galactose. Na projeção Fischer o grupo aldeído é encontrado no topo da cadeia e seis carbonos no esqueleto da molécula. A Projeção de Haworth é uma forma de representar um carboidrato cíclico, onde os substituintes podem ser apontados para cima ou para baixo neste anel. Todos os grupos localizados à direita da forma linear estão apontando para baixo e todos os grupos à esquerda estão apontando para cima na projeção cíclica. O anel é mais estável energeticamente, e por isso, o agar-agar e os carboidratos se encontram majoritariamente nesta forma (OUTLINE, 2019).

Figura 3 – Configuração de Fishcer (cadeia aberta) e Haworth (cadeia fechada) da galactose.

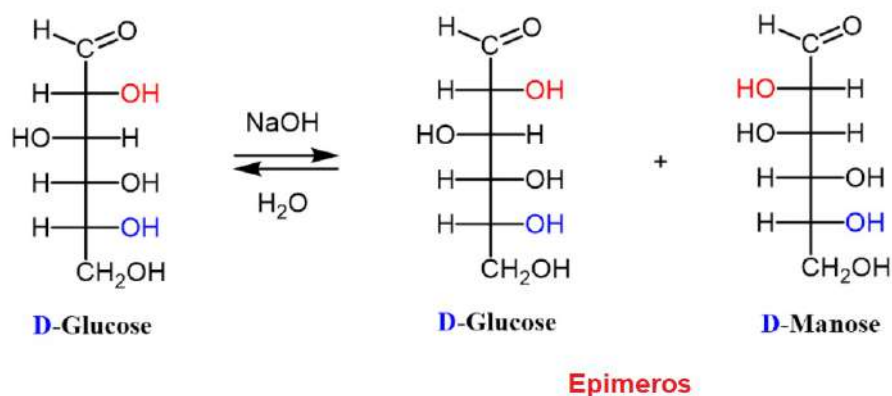


Adaptado: (CHEMISTRY STEPS, 2022)

2.1.1 Isomerização de monossacarídeos

A isomerização acontece em monossacarídeos pela sua conversão em outras formas isoméricas. Como citado, muitos monossacarídeos existem em solução como misturas de duas formas: acíclicas (com grupo aldeído e seu hidrato) e estruturas cíclicas (furanoses ou piranoses). A conversão de qualquer uma dessas formas isoméricas em outras pode ser alcançada em um meio neutro ou básico. Em meio neutro, as reações são chamadas de mutarrotações (ou anomerização). Em meio alcalino, as reações são: (a) epimerização pela conversão de aldoses ou cetoses em aldoses e cetoses epiméricas (**Figura 4**); (b) formação de aldoses e cetoses epiméricas superiores; e (c) ruptura da cadeia por reações aldólicas reversas e recombinação subsequente para produzir produtos de rearranjo. Deve-se notar que todos essas reações ocorrem simultaneamente, mas suas taxas dependem do tipo de monossacarídeo, do pH (concentração da solução alcalina), natureza do cátion e tempo de reação (KHADEM, 1988; KIEBOOM; BEKKUM, 1986).

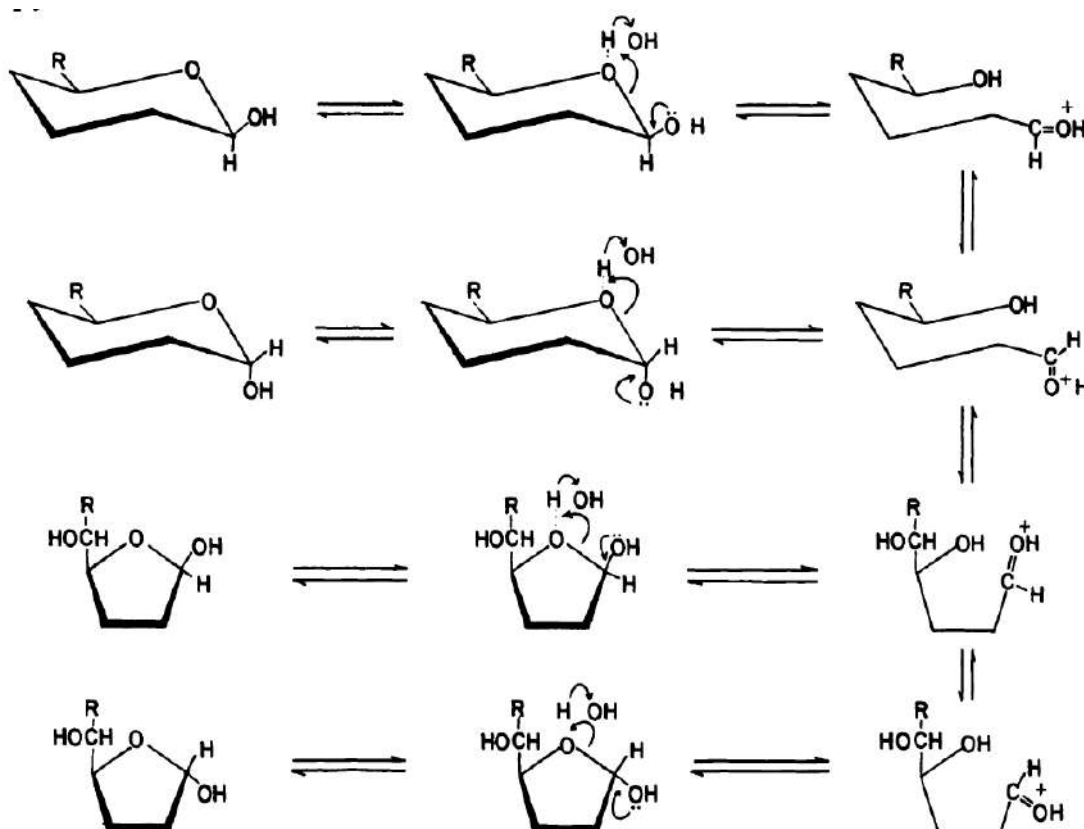
Figura 4 – Epímeros formados em meio básico da glucose.



Fonte: Adaptado (NAPRYAMY, 2022)

Mutarrotação é o processo onde compostos anômeros cíclicos, em água, têm a abertura do anel, passando por uma fase intermediária acíclica e retornando para a fase cíclica. Isto ocorre de forma que, em solução, existe um equilíbrio de compostos anômeros cíclicos alfa e beta. Na mutarrotação, o mecanismo de interconversão das formas piranose (6 carbonos) ou furanose (5 carbonos) prossegue através de intermediários acíclicos que retêm a forma (conformação) dos anéis dos quais eles foram formados. Esses intermediários acíclicos são chamados de estruturas pseudoacíclicas e existem em duas formas (piranose α e β ou furanose α e β). Em soluções neutras ou ácidas, os açúcares sofrem rápida protonação no átomo de oxigênio do anel, seguido por um movimento mais lento de elétrons do grupo hidroxila anomérico para liberar o oxigênio do anel. Isto resulta na formação de uma das formas pseudoacíclicas. A rotação em 120° de C-1 do intermediário pseudoacíclico dá o intermediário pseudoacíclico epimérico, que pelo fechamento do anel dá o anômero da mesma forma. Já a rotação de C-4 em 120° daria um precursor pseudoacíclico da outra forma. Em meio alcalino a reação é iniciada pela transferência do próton anomérico à base, seguido de hidratação para formar intermediários, que pelo processo inverso dariam a piranose anomérica. Este mecanismo está exposto na **Figura 5**.

Figura 5 – Mecanismo de mutarrotação.

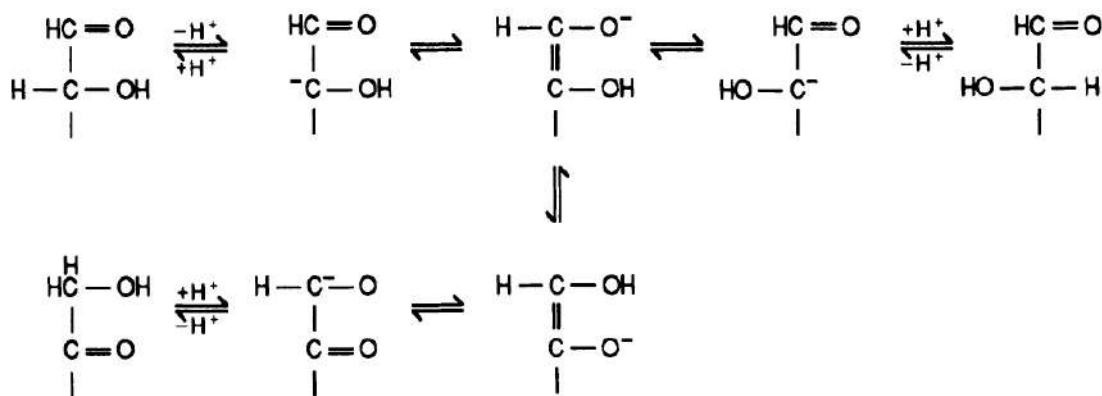


Fonte: (KHADEM, 1988).

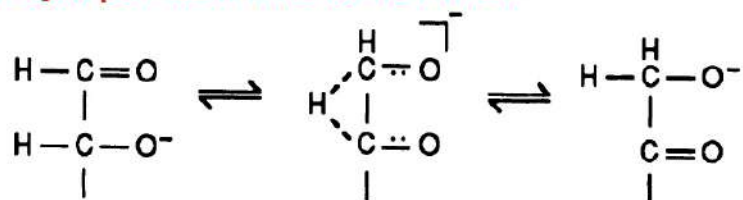
As reações de epimerização resultam na inter-conversão de duas aldoses ou cetoses, gerando uma mistura em equilíbrio de três componentes. Dois mecanismos são responsáveis por estes resultados: (a) predominante, a enolização reversível, e (b) às vezes isomerização por deslocamentos de hidreto. Ambos os mecanismos começam com o acíclico do açúcar formado na reação de mutarrotação. O primeiro mecanismo é iniciado pela retirada de um próton α , já o segundo começa com a ionização do próton do grupo hidroxila α . A migração de elétrons leva a um enediol ionizado no primeiro caso e a um intermediário de hidreto cíclico ionizado no segundo. Os deslocamentos de elétrons levarão à aldose ou cetose epimérica (KHADEM, 1988). O mecanismo de reação está mostrado na **Figura 6**.

Figura 6 – Mecanismos de reação de epimerização.

Epimerização por enolização reversível



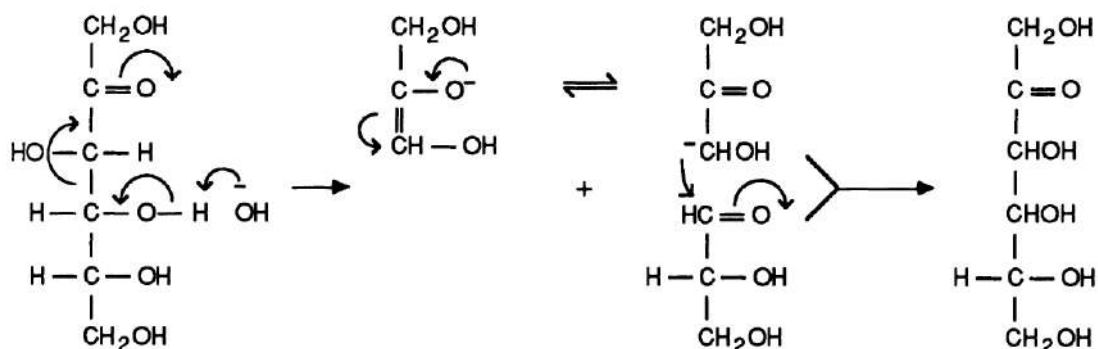
Epimerização por deslocamento de hidreto



Fonte: Adaptado (KHADEM, 1988)

O processo de ruptura da cadeia por reações aldólicas reversas produz produtos de rearranjo em meio alcalino. Este processo resulta na quebra da cadeia do monossacarídeo a partir de reação aldólica reversa, podendo ocorrer também com degradação da cadeia e formação de produtos orgânicos ácidos (KIEBOOM; BEKKUM, 1986). A reação reversível é iniciada por ionização do grupo hidroxila na posição β . Em seguida ocorre a formação de um grupo carbonila com quebra da ligação entre os carbonos α e β , produzindo um enodiol, que isomerizará para a forma ceto mais estável. Os dois fragmentos formados podem se recombinar pela reação aldólica para formar os epímeros do açúcar de partida (KHADEM, 1988). O mecanismo desta reação está exposto na **Figura 7**.

Figura 7 – Ruptura da cadeia por reações aldólicas reversas para produção de epímeros.



Fonte: (KHADEM, 1988)

2.1.2 Formação do gel com agar-agar

Gel é um sólido formado por uma dispersão coloidal, isto é, são misturas heterogêneas apesar de apresentarem um aspecto de solução. Sendo assim, os géis são compostos por uma fase sólida e uma fase líquida. Eles são obtidos por misturas de materiais naturais ou sintéticos na água ou na mistura de solventes em um processo chamado geleificação.

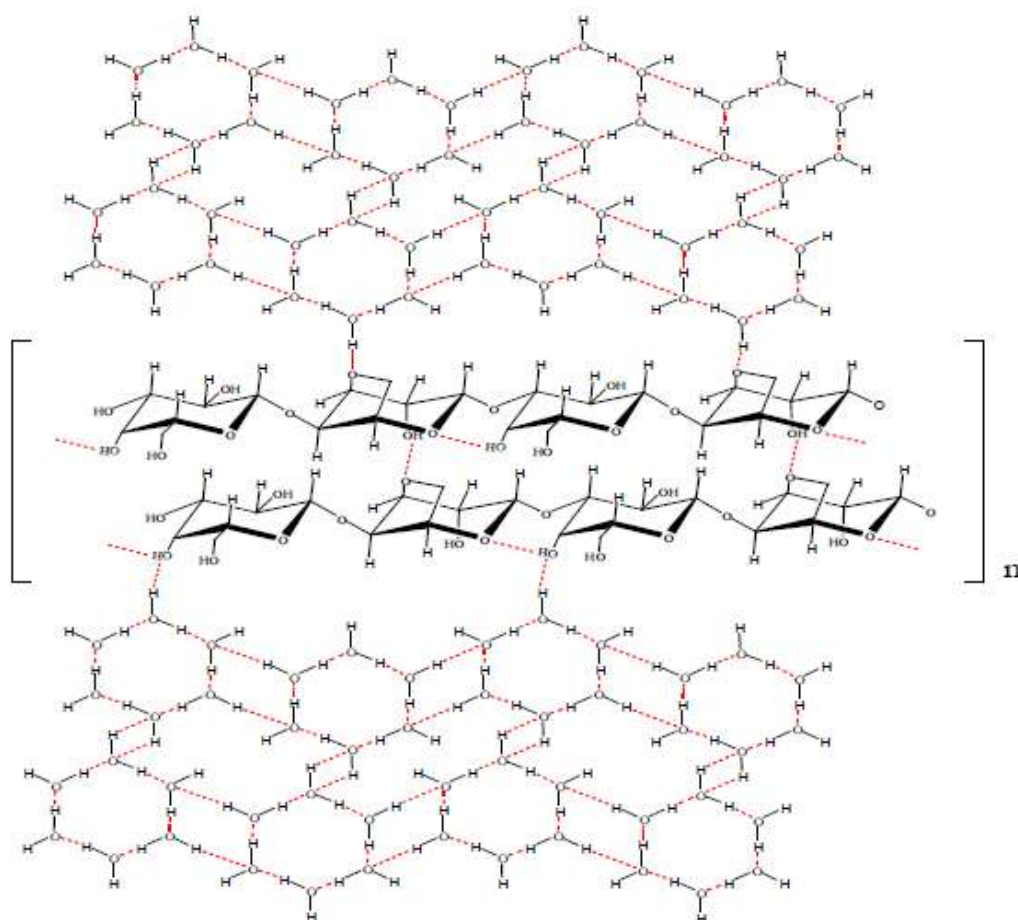
Agar-agar é um biopolímero amplamente utilizado como gelificante na indústria dos cosméticos, cervejaria, e agora para eletrólitos na confecção de dispositivos eletroquímicos mais sustentáveis. Isto porque a substância apresenta propriedades de solubilidade interessantes à química verde, como a formação de gel em água. A molécula de agar-agar é insolúvel em água fria, mas quando aquecida e posteriormente resfriada para 34-43°C, ocorre a formação um gel. Este gel alcança novamente o estado líquido em temperaturas acima de 85°C (McHugh, 1987). Neste sentido, o gel agar-agar pode ser definido como coloide hidrofílico (TAKO *et al.*, 2014).

As propriedades viscosas do gel de agar-agar são definidas pela estrutura básica da sua molécula, que interage com a água. A sua molécula é constituída por uma mistura de polissacarídeos, cujo o monômero básico é a galactose, que a partir de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals promovem a formação de gel sólido em água. Três dos quatro grupos hidroxilas ($O_{(2)}$, $O_{(3)}$ e $O_{(4)}$) da 3,6-anidrogactose são pontos de interação de hidrogênio com as moléculas de água,

sendo eles o oxigênio hemiacetal, as hidroxilas e o grupo metila dos resíduos de açúcar do polissacarídeo. A molécula de H_2O participa com quatro ligações de hidrogênio, duas envolvendo as duas moléculas de hidrogênio e duas com o par de elétrons do oxigênio e os hidrogênios de moléculas vizinhas. Esta ligação ocorre com direcionamento tetraédrico, definindo uma estrutura cristalina similar à do gelo e proporcionando a formação de canais cristalinos no gel (TAKO *et al.*, 2014). As ligações de hidrogênio também ocorrem no outro lado da estrutura (hélice) polimérica. A representação esquemática destas interações está exposta na Figura 8 (página a seguir).

Com isso, o gel de agar-agar ocorre devido à formação de aglomerados. Pois, o 3,6-anidro-L-galactose possui estruturas compostas de cavidades tetraedrais similares a gaiolas. Este fato contribui para a estabilização da ligação de hidrogênio mesmo em altas temperaturas (maiores que $60^{\circ}C$). A associação com efeito gaiola leva ao menor nível energético dos elétrons do átomo de oxigênio no anel do 3,6-anidro-L-galactose. Com isso, a conformação adota uma distribuição tetraedral que atrai não só um ao outro, mas também moléculas de água devido às ligações de hidrogênio em um efeito cooperativo de estabilização de regiões estendidas da água. Neste sentido, com a interação prolongada, ocorre a formação dos aglomerados (TAKO *et al.*, 2014).

Figura 8 – Ligações de hidrogênio no gel de agar-agar.



Fonte: Tako et al., 2014)

Sendo assim, as propriedades microestruturais e reológicas dos géis à base de agar-agar são descritos pelo fenômeno citado anteriormente, chamado de modelo da cadeia interligada (*crosslinked network*). Neste modelo há a mudança de uma solução homogênea para um gel com cadeia polimérica interligada. As interações das ligações de hidrogênio permitem a formação de estrutura agregada de dupla hélice em maior ordem de montagem, nomeadas suprafibras. A estrutura de dupla hélice formada no gel contribui significativamente para as propriedades elásticas da rede tri-dimensional. A resistência da suprafibra, e consequentemente as propriedades reológicas e elásticas do gel, serão dependentes da coesão entre as duplas hélices (LABROPOULOS *et al.*, 2002a, 2002b).

Além disso, os valores de viscosidade obtidos para uma solução de ágar dependem do histórico de aquecimento e resfriamento. Esta propriedade é uma

característica fundamental chamada “histerese de gelificação” (“*gelation hysteresis*”). Isto é, quando o gel em temperatura inicial (T1) é aquecido para temperatura próxima de 85°C (T2), ele se torna solução. Quando esta solução é resfriada para a temperatura T1 novamente, o material volta a se apresentar como gel (McHugh, 1987).

2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS À TEMPERATURA AMBIENTE (LI-TA)

Líquidos Iônicos em Temperatura Ambiente (LI-TA) são sais que geralmente se fundem em temperaturas menores que 100°C (YIZHAK MARCUS, 2016). Estes sais são líquidos nesta faixa de temperatura devido a assimetria dos seus íons que impede que as forças de Coulomb entre eles ordenem o sal em formas cristalinas estáveis. Além disso, a ligação de hidrogênio e as forças dispersivas entre as cadeias alquílicas do composto dominam em relação às forças de Coulomb, o que dá origem a estruturas características dos fundidos (YUN-SHENG YE; JOHN RICKA; BING-JOE HWANG, 2013).

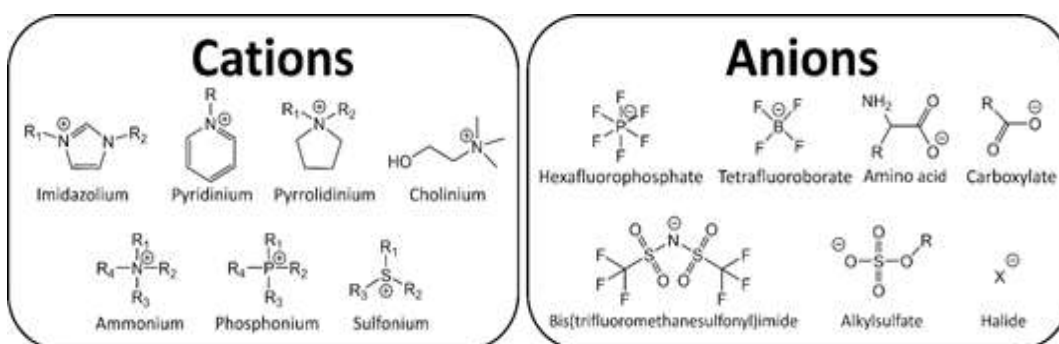
Em geral, os LI-TAs consistem em um cátion orgânico e um ânion, que pode ser composto de cadeia básica cíclica (imidazol, pirrolidínico ou piridínio) ligada a cadeias alquílicas. A natureza dos cátions define os líquidos iônicos em apróticos ou próticos (Yizhak Marcus, 2016). Este cátion se mantém ligado a uma vasta lista de ânions, cuja escolha de ambos define e ajusta as principais propriedades do material. A **Figura 9**, na página a seguir, mostra os principais cátions e ânions aplicados em LI-TAs comerciais.

As propriedades físico-químicas proporcionam a ampla aplicação dos LI-TAs em diversas áreas da eletroquímica, como para dispositivos de conversão e armazenamento energético. As propriedades expressamente destacadas dos líquidos iônicos são sua alta condutividade, ampla janela eletroquímica, volatilidade zero ou desprezível, natureza altamente ionizada e amplas faixas de temperatura de liquidez (ALI EFTEKHARI, 2017).

Avaliar estas propriedades implica em prever a performance eletroquímica do líquido iônico. Desta forma, calcular adequadamente o valor da condutividade iônica

de um líquido iônico vem a ser crucial. A condutividade e viscosidade do LI-TA mostram relação direta porque à medida que a viscosidade aumenta, a condutividade deve diminuir. Isto ocorre devido ao fato de que em ambientes de alta viscosidade, os transportadores de carga deverão superar maiores força de atrito para se difundir (MARTINS; TORRESI, 2018)..

Figura 9 – Principais cátions e ânions aplicados em LI-TAs comerciais.



Adaptado: (ZANATTA *et al.*, 2022)

A condutividade, a viscosidade e o coeficiente de autodifusão são propriedades que podem ser plotados em um gráfico do tipo Arrhenius, ou seja, em função da temperatura. Contudo, em vez de uma representação linear, os LI-TAs geralmente mostram uma certa curvatura que pode ser interpretada usando o modelo *Vogel-Fulcher-Tammann* (modelo descrito em ANEXO I – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica). Esta curvatura também é influenciada pela temperatura e volume iônico (Martins & Torresi, 2018)..

O tipo de cátion ou ânion utilizado para melhorar as propriedades de transporte tem grande impacto sobre a janela eletroquímica do material (Martins & Torresi, 2018). Esta propriedade também pode ser modificada pela funcionalização dos íons, como a adição de grupos contendo oxigênio (éteres, por exemplo) ao cátion. No entanto, geralmente estas mudanças são acompanhadas na diminuição da sua janela eletroquímica (Tan *et al.*, 2019).

2.3 CAPACITORES DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Assim como as baterias, os supercapacitores são classificados como dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia que convertem energia eletroquímica em energia elétrica (MARTINS *et al.*, 2020). No entanto, ao contrário das baterias, eles apresentam uma alta densidade de potência e baixa densidade de energia. Por esta razão, os supercapacitores podem armazenar rapidamente energia e descarregá-la com a mesma rapidez (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Assim, esta característica os tornam dispositivos ideais para o armazenamento temporário de energia.

O rápido processo de armazenamento de carga dos supercapacitores acontece devido a dois tipos de mecanismos diferentes. Com isso, são classificados como capacitores de dupla camada elétrica ou em pseudosupercapacitores. Os capacitores de dupla camada elétrica armazenam energia a partir da formação de uma dupla camada elétrica na superfície dos eletrodos, enquanto os pseudocapacitores armazenam energia a partir de reações faradaicas rápidas da superfície (NUMAN ARSHID; MOHAMMAD KHALID; ANDREWS NIRMALA GRACE, 2021). Os capacitores de dupla camada elétrica são o foco deste estudo e o seu mecanismo será melhor detalhado neste trabalho.

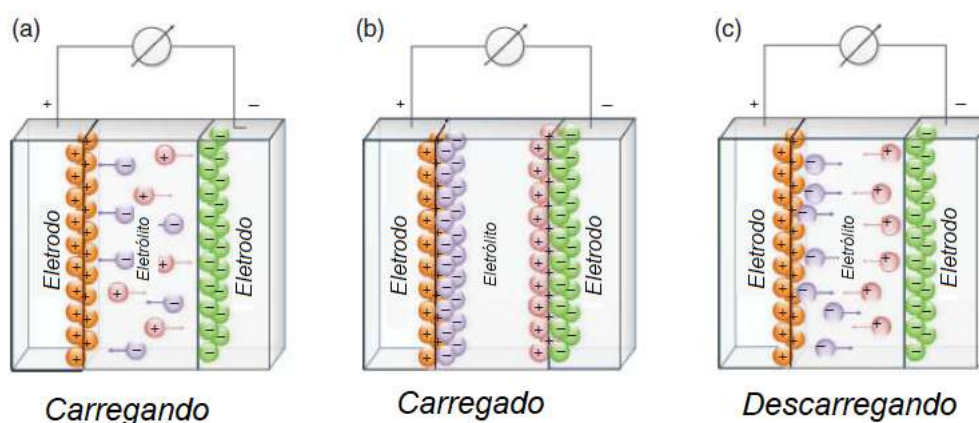
Sendo assim, o único processo que acontece nestes supercapacitores é carga e descarga de uma dupla camada elétrica na interface entre eletrodo e eletrólito por processos eletroestáticos ou não faradaicos (TAN; SABU; ABDUL, 2019). A formação da dupla camada envolve a compensação da carga gerada na superfície do eletrodo. Isto é, quando um eletrodo é polarizado positivamente, os ânions migram dentro da solução para compensar localmente a carga positiva. Por outro lado, quando o outro eletrodo é polarizado negativamente, os cátions migram para compensar a superfície negativa (MARTINS *et al.*, 2020).

Um fluxo eletrônico acontece no supercapacitor devido ao fato de que cada eletrodo tem uma dupla camada elétrica, sendo um deficiente e o outro com excesso de elétrons, resultando em uma dupla camada contendo principalmente ânions ou cátions, respectivamente. Assim, durante o carregamento, a formação das duas

camadas é concomitante e requer um fluxo de corrente entre os dois eletrodos. Esse processo ocorre até que a célula alcance uma tensão máxima, determinando a voltagem do supercapacitor. Uma vez que o dispositivo é carregado, a dupla camada é mantida e a energia armazenada pode ser usada em seguida. Com a sua utilização, uma corrente flui na direção oposta, e ambas as duplas camadas são desfeitas, promovendo a descarga do supercapacitor. Neste estágio de completa descarga a tensão do dispositivo será zero (Martins et al., 2020). A representação esquemática do processo de (a) carregamento, (b) carga completa e (c) descarregamento da energia de um capacitor de dupla camada elétrica é mostrada na **Figura 10**

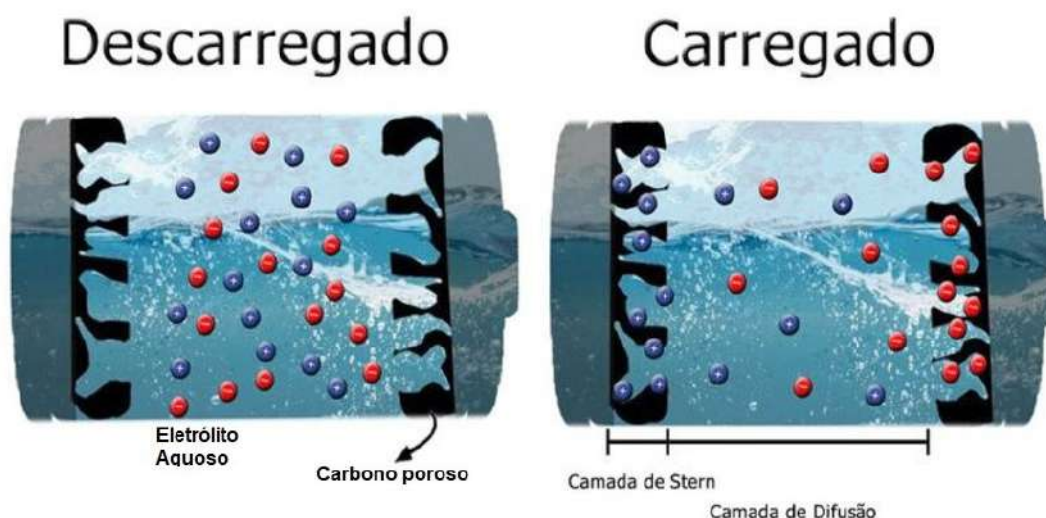
Figura 10. A **Figura 11** mostra a mesma representação ilustrando as camadas de stern e de difusão do eletrólito.

Figura 10 – Representação esquemática do processo de carregamento de um supercapacitor.



Fonte: Adaptado (TAN e colab., 2019)

Figura 11 – Representação esquemática de supercapacitor de dupla camada elétrica com seus componentes: Eletrólito (camada de Stern e de difusão) e Eletrodos de carbono poroso.



Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, o eletrólito e os eletrodos dos supercapacitores desempenham papéis importantes na resposta elétrica do dispositivo. O eletrólito contém íons que interagem com os eletrodos do supercapacitor, formando as duplas camadas elétricas no eletrodo positivo e no negativo. A formação desta dupla camada gera diferentes regiões no eletrólito em função da concentração iônica. Próximo da superfície do eletrodo é formada uma camada compacta interna (dupla camada elétrica), onde não há cargas livres. Esta região também é conhecida como camada *Stern* (TAN e colab., 2019). Apesar disso, os ânions e cátions podem se mover no eletrólito além da camada de *Stern* por influência combinada de difusão eletrolítica e forças eletrostáticas. Assim, a região que contém os íons móveis é definida como camada difusa (TAN e colab., 2019). Quanto mais concentrado o eletrólito, menor a importância da espessura da camada difusa e mais rápida a queda de potencial do supercapacitor.

Dentre os eletrodos amplamente utilizados em capacitores de dupla camada elétrica, os de carbono poroso se destacam porque proporcionam grande densidade de energia ao dispositivo devido à sua grande área superficial e alta porosidade (TAN; SABU; ABDUL, 2019). A área superficial alcançada usando materiais carbonáceos, como o carvão ativado, é da ordem de alguns milhares de m^2 por grama (MARTINS *et al.*, 2020). A mobilidade iônica dentro dos poros é influenciada pelos seus tamanhos e formatos. Poros muito pequenos são inacessíveis, dificultando a formação da dupla

camada elétrica. Enquanto os poros muito largos contêm muito espaço livre que não é utilizado para formação de dupla camada. Assim, poros acima de 0,5 nm são requeridos para eletrólitos aquosos, onde os íons estão hidratados (TAN; SABU; ABDUL, 2019). Os processos de produção do carbono ativado alteram as propriedades do material, variando a distribuição e tamanho de poro, bem como a superfície área (WANG, T. *et al.*, 2018). A maioria dos carbonos ativados comercialmente disponíveis são sustentáveis porque utilizam precursores de biomassa como madeira, carvão, turfa, coco e outros resíduos agrícolas (HALL *et al.*, 2010).

2.3.1 Propriedades e classificação dos eletrólitos

Eletrólitos atuam diretamente no desempenho energético de supercapacitores porque alteram as propriedades de densidade de energia e de potência. Além disso, determinam a sustentabilidade e o custo de produção do dispositivo. Assim, este componente deve apresentar os seguintes aspectos para viabilizar propriedades elétricas satisfatórias e escalabilidade de produção:

- i Alta condutividade iônica, em uma ampla faixa de temperatura;
- ii Boa estabilidade térmica na temperatura de aplicação;
- iii Ampla janela eletroquímica, bem como não reagir com o eletrodo;
- iv Boas propriedades mecânicas;
- v Facilidade de fabricação e baixo custo de produção;
- vi Materiais feitos de alta segurança;
- vii Não toxicidade e ambientalmente amigáveis.

Neste sentido, os eletrólitos aquosos são requisitados porque são sustentáveis, atóxicos, de baixo custo, seguros e não requerem condições especiais, como câmara de luvas, para a sua utilização. Por isso, permitem uma maior facilidade de produção na escala produtiva de supercapacitores. Apesar disso, a sua reduzida janela de estabilidade eletroquímica (1,23 V), devido às reações de decomposição da água por evolução de hidrogênio ou oxigênio, é o fator limitante da sua ampla utilização. Assim,

para evitar a evolução de gases, as células com eletrólitos aquosos são confinadas com 1,0 V de potencial (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Estes eletrólitos desempenham diferentes comportamentos de estabilidades eletroquímica e condutividade iônica a depender do pH da solução, sendo classificados em ácidos, básicos ou neutros. Os eletrólitos ácidos apresentam uma baixa tensão negativa devido à presença de H^+ , permitindo a evolução de H_2 no eletrólito (MARTINS *et al.*, 2020). Por outro lado, os básicos apresentam uma tensão positiva mais baixa devido à presença de OH^- , facilitando a evolução de O_2 , e se limitando a aproximadamente 1,3 V de potencial (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Já os eletrólitos neutros apresentam uma estabilidade eletroquímica maior de aproximadamente 2,2 V (RAMACHANDRAN; WANG, F., 2018; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Apesar disso, os eletrólitos neutros apresentam uma menor condutividade iônica, enquanto a alta condutividade dos ácidos e básicos garantem uma alta potência para o supercapacitor.

A condutividade iônica do eletrólito desempenha um papel importante na resposta de potência e também de capacitância do supercapacitor. Ambos aumentam porque a mobilidade iônica aumenta e as respostas de compensação de carga são mais rápidas. Para supercapacitores com um eletrólito ácido forte, como H_2SO_4 , as capacitâncias específicas estão principalmente na faixa de 100-300 $F.g^{-1}$. Estes valores geralmente são mais altas do que aqueles obtidos em eletrólitos orgânicos (RAMACHANDRAN; WANG, F., 2018).

Para aumentar as propriedades mecânicas, eletrólitos poliméricos são aplicados devido às maiores viscosidades. Eles são materiais compostos por uma matriz de fase sólida e uma líquida de solvente (BIDEAU, LE; VIAU; VIOUX, 2011). Assim, são classificados em duas categorias, a depender da fase líquida: i) eletrólito seco sólido polimérico (SPE – *Solid Polymer Electrolyte*), ou ii) eletrólito gel polimérico (GPE – *Gel Polymer Electrolyte*). Os eletrólitos SPEs são filmes poliméricos, isto porque a fase líquida é seca, deixando o filme condutor. Enquanto os GPEs apresentam aspecto de gel devido à presença de fase líquida.

Os líquidos iônicos são geralmente introduzidos ao sistema gel-polimérico para aumento da estabilidade termodinâmica e da condutividade a partir do aumento de

saltos iônicos e da mobilidade da cadeia (DeVos et al., 2014). Sendo assim, dentro da classe de eletrólitos poliméricos, podemos introduzir também os ionogéis. Estes são materiais híbridos compostos por líquidos iônicos imobilizados em uma matriz sólida, formando uma rede tridimensional iônico-condutora que o permite apresentar comportamento de gel (Le Bideau et al., 2011). Este material preserva as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, com satisfatória resistência mecânica do polímero, de forma similar ao GPE. Apesar de se assemelhar aos GPEs, os ionogéis se diferenciam porque utilizam o próprio líquido iônico como fase líquida, enquanto os GPEs apesar permitirem líquidos iônicos como aditivos na composição, não os utilizam como fase líquida.

A classificação dos ionogéis é realizada com base nas propriedades mecânicas. Assim, são classificados em géis físicos ou químicos, a depender do tipo de interação entre o LI-TAs e a matriz sólida (ALI EFTEKHARI, 2017). As matrizes orgânicas ou de partículas sólidas produzem ionogéis físicos, enquanto as matrizes inorgânicas produzem os géis químicos (Le Bideau et al., 2011). Os géis físicos são aqueles que apresentam interações fracas e reversíveis, como ligação de hidrogênio, interação eletroestática, entre outras. Portanto, devido às fracas ligações, apresentam rigidez mecânica limitada, se apresentado com textura de pasta ou gel. Os géis químicos, por sua vez, são obtidos pelo confinamento do LI em uma rede interconectada por interação covalente. Assim, apresentam uma matriz mecanicamente resistente e composta de óxidos inorgânicos (TAN e colab., 2019).

2.3.2 Capacidade de armazenamento de energia

A capacidade de armazenamento de energia de um supercapacitor é definida a partir de parâmetros como a capacitância, densidade de energia e de potência do dispositivo. Nesta seção, serão discutidas as equações e modelos matemáticos utilizados para descrição destes parâmetros.

A capacitância de um capacitor de dupla camada elétrica pode ser calculada com o modelo de Helmholtz a partir da equação a seguir (HELMHOLTZ, 1853; MARTINS *et al.*, 2020):

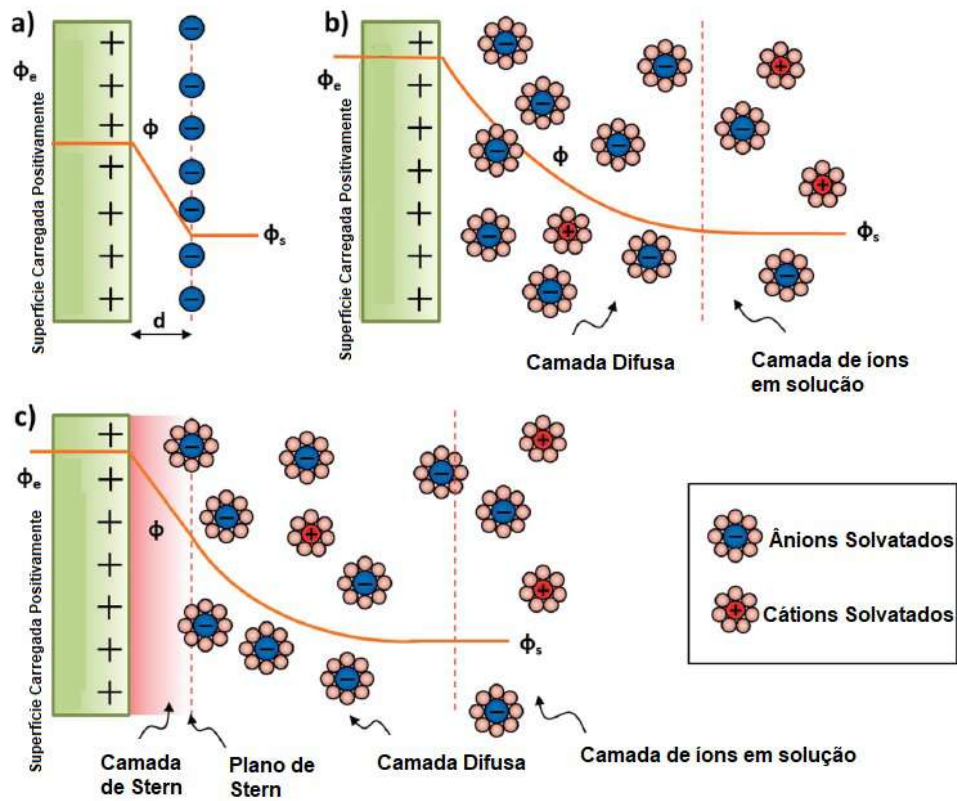
$$\text{Equação 1: } C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}$$

Onde ε_0 é a permissividade do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ε_r é a permissividade relativa do eletrólito dielétrico, A é a área superficial, e d é a espessura da dupla camada elétrica (BÉGUIN *et al.*, 2014).

Com base na Equação 1, a alta capacitância dos supercapacitores de dupla camada elétrica são explicadas com base na pequena distância d entre os eletrodos e a alta área superficial dos eletrodos carbonáceos aplicados (MARTINS *et al.*, 2020).

Apesar disso, este modelo de Helmholtz não leva em consideração a difusão de íons na solução e o momento de dipolo entre o solvente e o eletrodo. Com isso, outros modelos foram propostos para a sua correção. Gouy e Chapman propuseram um modelo difuso para a dupla camada elétrica, onde o potencial diminui exponencialmente a partir da superfície do eletrodo (GOUY, 1910). Ainda assim, o modelo de Gouy-Chapman foi insuficiente para retratar as duplas camadas carregadas. Em 1924, Stern (STERN-HAMBURG, 1924) sugeriu um modelo combinando o de Helmholtz e o de Gouy-Chapman, levando em conta a movimentação hidrodinâmica das espécies iônicas na camada difusa e o acúmulo de íons próximo à superfície do eletrodo. A representação esquemática destes três modelos está mostrada na **Figura 12**.

Figura 12 – Modelo da dupla camada elétrica formada no eletrodo carregado positivamente em eletrólito aquoso: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman e (c) Stern.



Adaptado: (BÉGUIN *et al.*, 2014)

Essas duas camadas são equivalentes a dois capacitores em série, C_H (camada de Helmholtz) e C_D (camada difusa). Assim, a capacitância total do eletrodo (C_{DL}) é:

$$\text{Equação 2} \quad \frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}$$

Um capacitor de dupla camada elétrica consiste geralmente em dois eletrodos de carvão ativado poroso em contato direto com o coletor de corrente e separados por um filme poroso impregnado com um eletrólito. Quando uma diferença de potencial elétrico é aplicado entre os eletrodos do supercapacitor de dupla camada elétrica, um balanceamento de carga acontece. A carga negativa do eletrodo polarizado negativamente é balanceada com cátions e a carga positiva do eletrodo polarizado positivamente é balanceada com ânions. Assim, a capacitância total é dada por:

$$\text{Equação 3} \quad \frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{positivo}} + \frac{1}{C_{negativo}}$$

Onde $C_{positivo}$ (C_+) e $C_{negativo}$ (C_-) está associada a capacitância do eletrodo positivo e negativo, respectivamente.

Em casos de natureza simétrica dos eletrodos, podemos realizar a aproximação de $C_{positivo}=C_{negativo}=C$, tem-se (RATHA; SAMANTARA, 2018):

Equação 4 $\frac{1}{C_T} = \frac{2}{C}$

A capacitância total é normalizada pela massa, originando a capacitância específica C_{sp} , para comparação entre diferentes eletrodos com unidade F/g. Com isso, calcula-se a capacitância específica em função da massa de dois eletrodos:

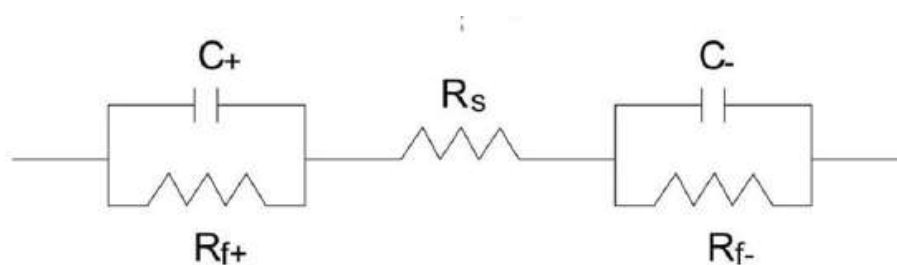
Equação 5 $C_{sp} = \frac{C_T}{2m}$

Por fim, substituindo C_T por C , a equação a seguir é aplicada:

Equação 6 $C_{sp} = \frac{C}{4m_{AM}}$

Onde m_{AM} é a massa total de material ativo. O fator 4 é relacionado a normalização da massa nos dois eletrodos para dois supercapacitores idênticos em série (explícito no modelo a seguir na **Figura 13**, onde R_s é a resistência do eletrólito).

Figura 13 – Circuito equivalente de supercapacitores simétricos com dois eletrodos e solução eletrolítica.



Fonte: (BÉGUIN et al., 2014)

A capacitância total C_T pode ser obtida a partir de técnicas eletroquímicas. Assim, aplicando-se as equações, 7 e 8 às curvas de voltametria cíclica, de carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente, C_T é calculada (RATHA; SAMANTARA, 2018).

Equação 7
$$C_T = \frac{i}{(dV/dt)} = \frac{i\Delta T}{\Delta V}$$

Onde i é a corrente de descarga aplicada e dV/dt é a inclinação da curva de descarga. Durante a carga e descarga, a queda de potencial iR é inevitável devido à resistência em série. Portanto, o método correto de cálculo de C_T é subtraindo a quantidade iR do denominador da equação 7, e calculando a inclinação da curva.

Equação 8
$$C_{Tf} = \frac{1}{2\pi f \text{Im}(Z)}$$

Onde C_{Tf} é a capacitância do dispositivo em uma determinada frequência, f é a frequência de $\text{Im}(Z)$ máximo e $\text{Im}(Z)$ é a impedância imaginária.

No entanto, os valores das capacitâncias específicas em células de dois e três eletrodos não podem ser comparadas. Pois, na primeira a capacitância do dispositivo é lida pelo software, enquanto a segunda corresponde apenas a caracterização e, portanto, pode levar a ambiguidades. A configuração de três eletrodos é particularmente útil no projeto de dispositivos de supercapacitor com dois eletrodos de materiais diferentes (assimétricos). Se um dado carregamento de massa for tomado como referência, então um material pseudocapacitivo poderia facilmente exceder um material de dupla camada em termos de capacitância (ou capacitância específica). Portanto, o carregamento de massa em cada caso deve ser balanceado para alcançar uma janela de potencial de trabalho mais alta e suprimir quaisquer flutuações na corrente de saída. Sendo assim, o balanceamento de carga é feito com a aplicação da equação de balanço massa-carga (RATHA; SAMANTARA, 2018):

Equação 9
$$m_1 \cdot Q_1 = m_2 \cdot Q_2$$

Onde m_1 , m_2 e Q_1 , Q_2 são a massa e a carga do eletrodo 1 e eletrodo 2 em um arranjo assimétrico (célula de três eletrodos, por exemplo).

A densidade de energia armazenada depende das capacitâncias negativas (C_-) e positivas (C_+) (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Equação 10: $E = \left(\frac{C_{-1}C_{+1}}{C_{-1}C_{+1}} \right) V_{max}^2$

Para máxima energia armazenada em um supercapacitor de dupla camada, os dois eletrodos devem possuir a mesma ou quase a mesma capacitância, neste caso:

Equação 11: $E = \frac{1}{2} C (V_{máx})^2$

A máxima voltagem é determinada ($V_{máx}$) pela estabilidade da janela formada no eletrodo, que é consequência direta da estabilidade termodinâmica do eletrólito. A energia específica (E_{sp}), extraída das curvas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática, é calculada através das equações 12 e 13, respectivamente:

Equação 12 $E_{sp} = \frac{C_{sp} V_{máx}^2}{2 \times 3600}$

Onde m está em kg e 3600 é o fator que corrige segundos para horas, gerando a densidade de energia em Wh/kg.

Equação 13 $E_{sp} = i \int \frac{V dq}{3600} = \frac{V_0 Q_{sp}}{2 \times 3600} = \frac{V_0 i_{sp} t_d}{2 \times 3600}$

Onde Q é a carga armazenada pelo dispositivo com a aplicação de uma corrente constante i, V_0 é o valor potencial de pico, e t_d é o tempo de descarregamento (neste caso, o tempo de carga t_c também pode ser utilizado devido a simetria da curva).

A potência específica (P_{sc}) do supercapacitor pode ser calculada através das equações 14, 15 e 16 aplicadas às curvas de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente.

Equação 14 $P_{sp} = \frac{3600}{2} C_{sp} (V_2 - V_1) v = \frac{3600}{2} \frac{Q}{m V_0} V_0 \left(\frac{V_0}{s} \right) = \frac{3600}{2} V_0 i$

Esta é uma expressão altamente generalizada para obter a potência a partir dos dados de voltametria cíclica. Cada taxa de varredura potencial (v) daria um único valor de

potência específica dependendo do valor da capacitância específica calculado para a mesma taxa de varredura. Aqui, o valor de V_0 permanece o mesmo.

Equação 15
$$P = \frac{E_{sp} 3600}{t_d}$$

Onde t_d pode ser substituído por t_c .

Equação 16
$$P_{sp} = \frac{V_0}{4mESR}$$

Onde ESR (resistência em série equivalente) pode ser obtido a partir da curva de espectroscopia de impedância eletroquímica ou da curva de carga e descarga (queda iR).

2.4 DESIGN DE EXPERIMENTOS (DoE)

O método Design de Experimentos (DoE) é um processo de planejamento, desenvolvimento e análise de ensaios que auxilia na interpretação de resultados de um conjunto de experimentos (MONTGOMERY, 2013; SILVA, 2019). O DoE é utilizado para entender a relação de causa e efeito dentro de um sistema. Os experimentos consistem de várias corridas de testes com o propósito de variar as condições de entrada (*inputs*) e identificar as razões para as mudanças promovidas nas respostas de saída (*outputs*). Assim, são extraídas conclusões objetivas de forma eficiente e efetiva.

As variáveis do sistema, definidas por “fatores”, são do tipo i) quantitativa ou ii) qualitativa, assumindo diferentes níveis que possuem um valor específico ou um arranjo de fatores a serem avaliados. Os fatores quantitativos são representados por um ponto numa escala numérica. Enquanto os fatores qualitativos não podem ser arranjados em níveis de ordem de magnitude.

Neste sistema os princípios básicos são aplicados para reduzir ou eliminar erros experimentais, são eles:

- i Randomização:

A randomização corresponde à promoção de aleatoriedade na obtenção de resultados. Com isso ocorre a remoção de todas as fontes de variações que não podem ser controladas no ambiente real de experimentação. Este princípio garante que os níveis e fatores tenham iguais chances de serem afetados por ruídos externos.

ii Replicação

A replicação é a repetição de todos os experimentos realizados em sequências randômicas. A replicação busca maior precisão na estimativa de taxas e diminuição de erros experimentais.

iii Blocagem

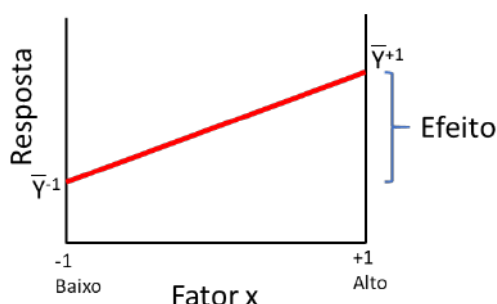
Blocagem é o método de eliminação dos efeitos oriundos de fatores ruidosos, portanto, aumenta a eficiência experimental. O objetivo principal é eliminar fontes indesejadas de variabilidade. Assim, são organizadas corridas experimentais semelhantes ou homogêneas em blocos (ou grupos). Geralmente, um bloco é um conjunto de experimentais em condições relativamente homogêneas.

2.4.1 Fatoriais completos 2^k

Um conjunto de experimentos são aplicados para obter a resposta de um sistema pela variação de k fatores, e 2 níveis: maior (+1) e menor (-1). Estes experimentos são denominados fatoriais completos 2^k . Os fatoriais investigam k fatores com o mínimo de corridas possíveis para o design fatorial (MONTGOMERY, 2013). Como só há dois níveis para cada fator, é assumido que a resposta é aproximadamente linear para um conjunto de fatores e níveis escolhidos.

O efeito destes fatores é a variação promovida na média de resposta pela mudança de um nível de um fator principal ou interação, enquanto as outras grandezas permanecem constantes (MONTGOMERY, 2013). A identificação do efeito é realizada pela análise das médias (*Analysis of Means* – ANOM). Assim, ANOM (Figura 14) se baseia na comparação das médias produzidas a partir de cada nível do fator, menor (-1) ou maior (+1).

Figura 14 – Efeito das médias calculadas pela análise ANOM.



Fonte: Adaptado (SILVA, 2019).

Os fatores mais decisivos na resposta do sistema com base no teste da hipótese definem a análise de significância. Este teste constata a diferença nas médias de duas populações e cria duas hipóteses (H_1 e H_0): alternativa ($H_1: \mu \neq \mu_0$) ou nula ($H_0: \mu = \mu_0$) (MONTGOMERY, 2013). Estas hipóteses podem gerar dois erros:

Tipo 1: assumir que médias são diferentes ($\mu \neq \mu_0$) quando são iguais (risco α)

Tipo 2: assumir que médias são iguais ($\mu = \mu_0$), quando são diferentes (risco β).

Com base no nível de significância é possível determinar a probabilidade de cometer o erro do Tipo 1. O menor risco aceitável de erro (α) é 0,1 ou menor (MONTGOMERY, 2013).

O p-valor é relacionado ao menor nível de significância rejeita a hipótese H_0 . Assim, quanto menor o p-valor, maior a evidência para rejeitar a hipótese nula (MONTGOMERY, 2013).

2.4.2 Regressão linear

Para respostas quantitativas, a análise DOE permite a obtenção de um modelo matemático que descreve a resposta do sistema y a partir de uma regressão linear

entre as k variáveis de entrada $x_1, x_2, \dots, x_k$ (Equação 17). Os parâmetros $\beta_j, j=0, 1, \dots, p-1$ são chamados coeficientes de regressão.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_{p-1} x_{p-1} + \varepsilon$$

Equação 17

Este modelo é fundamental para otimização de experimentos propostos, isto é, ele ilustra as regiões de melhor desempenho.

3 OBJETIVO GERAL

Obter eletrólitos géis poliméricos sustentáveis à base de água do mar sintética e agar-agar modificado com líquido iônico para aplicações eletroquímicas de estocagem de energia em capacitores de dupla camada elétrica.

3.1 OBJETIVO ESPECÍFICOS

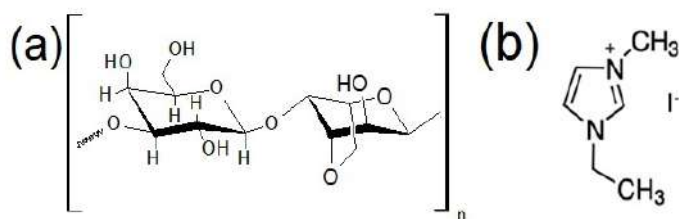
- Modificar o biopolímero de agar-agar com solução básica;
- Dopar agar-agar com líquido iônico imidazólico;
- Caracterizar os biopolímeros por FTIR, DRX, análises térmicas e MEV;
- Obter eletrólitos géis sustentáveis baseados em água do mar (fase líquida) e agar-agar (fase sólida);
- Determinar as propriedades reológicas do gel obtido;
- Realizar planejamentos fatoriais 2^2 para otimização dos parâmetros de síntese na resposta de condutividade e janela de potencial dos eletrólitos;
- Estudar a condutividade iônica do eletrólito utilizando as amostras otimizadas em diferentes concentrações de gelificante para determinação da melhor resposta eletroquímica;
- Aplicar os eletrólitos de melhor performance em capacitores de dupla camada elétrica.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram o agar-agar (Dinamica CAS 9002-18-0), NaOH (Química Moderna), NaCl (Vetec). O líquido iônico c₂mim-I (1-etil-3-metilimidazol-iodeto) foi sintetizado em laboratórios parceiros da Universidade Federal de Santa Maria. A estrutura molecular do agar-agar e c₂mim-I está representado na Figura 15. Todos os materiais utilizados neste trabalho são de baixo custo de aquisição.

Figura 15 – Estrutura Química da molécula de (a) Agar-Agar comercial e (b) c₂mim-I.



4.2 ELETRÓLITOS GÉIS

Eletrólitos géis condutores foram obtidos a partir de água do mar sintética (3,5 % em peso) e gelificante. Nesta seção são descritas as sínteses dos biopolímeros modificados aplicados na obtenção dos eletrólitos géis aquosos, bem como a composição eletrolítica avaliada neste estudo.

4.2.1 Síntese do biopolímero modificado com líquido iônico

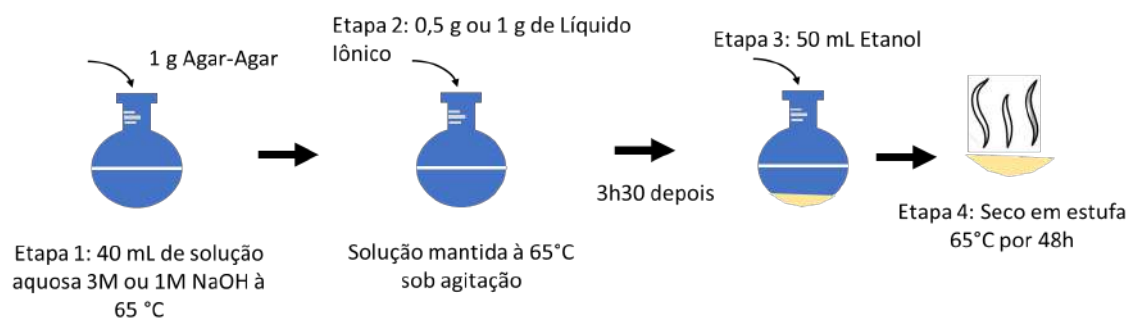
Inicialmente, o Design de experimentos 2^2 (DoE) foi realizado para planejamento da síntese do biopolímero modificado com o líquido iônico c_2mim-I . Assim, os 2 fatores de síntese escolhidos para análise de resposta eletroquímica do eletrólito foram: (i) concentrações de NaOH e (ii) as proporções de agar-LI. Os fatores e os níveis aplicados são descritos na Tabela 1. Foram realizadas as análises para os eletrólitos à base de água do mar sintética (3,5% NaCl) e 2% de biopolímero gelificante.

Tabela 1 – Níveis e fatores utilizados no Design de Experimentos 2^2 .

Nível	Fator 1	Fator 2
	Conc. de NaOH	Proporção Agar-LI
Baixo (-1)	1 mol/L	2:1
Alto (+1)	3 mol/L	1:1

Durante a síntese dos biopolímeros modificados, em um balão, contendo a solução aquosa 3 mol/L (3M) ou 1 mol/L (1M) de NaOH, foi adicionado líquido iônico (c_2mim-I) em diferentes proporções de agar-LI 2:1 e 1:1. O conteúdo foi continuamente homogeneizado em banho maria a 60°C por 3h30. A reação foi completada pela adição de 50 mL de etanol ao balão, promovendo a precipitação do agar-agar modificado. Este material obtido foi lavado cinco vezes com etanol para total remoção do NaOH e LI que não reagiu. Em seguida, o produto foi seco em estufa por 24 h à 65°C. Estas amostras obtidas foram nomeadas Ag-1M-1:1, Ag-1M-2:1, Ag-3M-1:1 e Ag-3M-2:1. O esquema de síntese está mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Esquema de síntese dos biopolímeros modificados.



A fim de identificar o papel da solução 1 mol/L e 3 mol/L nas propriedades do material, foram sintetizadas amostras de agar-agar sem a presença do líquido, mas que entraram em contato com a solução básica NaOH. Neste sentido, o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente foi aplicado, exceto pela introdução de LI ao sistema. Estas amostras foram nomeadas Ag-1M e Ag-3M. A amostra de agar-comercial foi avaliada como recebido, sem modificações químicas.

As amostras foram denominadas seguindo a regra Ag-X-Y, onde X corresponde a concentração de NaOH e Y a proporção de agar e líquido iônico. A Tabela 2 resume as amostras obtidas e as variáveis modificadas.

Tabela 2 – Resumo de biopolímeros produzidos e avaliados.

Amostras		Concentração de NaOH	Proporção de agar e líquido iônico
1	Agar-comercial	-	-
2	Ag-1M	1 mol/L	-
3	Ag-1M-2:1	1 mol/L	Agar-LI 2:1
4	Ag-1M-1:1	1 mol/L	Agar-LI 1:1
5	Ag-3M	3 mol/L	1
6	Ag-3M-2:1	3 mol/L	Agar-LI 2:1
7	Ag-3M-1:1	3 mol/L	Agar-LI 1:1

4.2.2 Preparação dos eletrólitos

O eletrólito aquoso gel biopolimérico condutor foi obtido em água do mar sintética. Em solução 3,5% NaCl à 65°C, foram adicionadas quantidades de biopolímero modificado nas concentrações de 0,5%, 1%, 2% ou 3% em peso. O conteúdo permaneceu em agitação por 30 minutos, em seguida foi resfriado até a temperatura ambiente para realização das medidas eletroquímicas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO

4.3.1 Difração de raios-x (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para obtenção de informações acerca da cristalinidade dos biopolímeros avaliados. A análise foi realizada com auxílio do difratômetro Bruker (D8 Advance), radiação CuK α (1,5406 Å), ângulo de varredura de 20° a 80° e passo angular de 0,02° com 1s por ponto.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: Fourier Transform Infra Red- FTIR) utiliza radiação no infravermelho para fornecer os valores de energia associados às vibrações dos diversos grupos funcionais presentes no biopolímero. Com esta técnica, foi possível identificar os efeitos de síntese da composição química do polímero. A análise foi realizada com o equipamento Bruker Vertex 70 na faixa 4000-500 cm⁻¹ com pastilha de KBr.

4.3.3 Análises térmicas

As análises térmicas Termogravimétrica (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e varredura de calorimetria diferencial (DSC) forneceram em função da

temperatura a variação em os parâmetros massa (%), variação de massa pelo tempo (dm/dt) e a calorimetria diferencial, respectivamente. A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento NETZSCH STA 449F3, com a faixa de varredura de 30° até 600°C e uma taxa de 10°C/min. Os ensaios realizados foram essenciais para definir as temperaturas de degradação dos biopolímeros e eletrólitos, bem como as características energéticas das reações presentes sob aquecimento, como perda de água e efeito do líquido iônico.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realiza para avaliação de morfologia dos biopolímeros durante a formação do gel. Para isso, os géis foram congelados em -85 °C, posteriormente liofilizados para remoção de água. Sob estas amostras foi depositado uma fina camada de ouro para evitar os efeitos de carregamento durante a análise de MEV no microscópio FEG QUANTA 500. A análise foi realizada no modo SE com tensão de aceleração de 20 kV e spot size de 3,5.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

Os eletrólitos foram avaliados a partir das suas propriedades reológicas e eletroquímicas. Os géis produzidos para medida de viscosidade foram sintetizados nas concentrações 0,5, 1, 2 e 3 %. Os géis obtidos tiveram a viscosidade medida à temperatura ambiente 25°C. A resposta eletroquímica foi obtida para os géis sintetizados com água do mar sintética (3,5% NaCl).

Os equipamentos utilizados para obtenção das propriedades viscosas e eletroquímicas foram o reômetro MCR 301, com geometria doupble gap 26, e o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N. As análises eletroquímicas de voltametria linear (LSV), voltametria cíclica (CV) e impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em célula simétrica platina/platina. A LSV foi realizada com velocidade de varredura de 100, 50, 10 e 5 mV/s. A espectroscopia de impedância foi

obtida com aplicação de 0,6 V potencial, amplitude de 10mV e frequência de 100 kHz a 0,1 Hz.

4.5 CONFECÇÃO DOS SUPERCAPACITORES

Os supercapacitores foram confeccionados utilizando eletrodos de carbono poroso, eletrólito gel (AG-1M) e fibra de vidro. Os eletrodos foram compostos de 80% carbono ativo C65, 10% de carbon black e 10% de politetrafluoretileno (PTFE) em diferentes proporções.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula Swagelok com coletores de corrente de aço inoxidável na configuração de três eletrodos e dois eletrodos. Durante as medidas, um pseudoeletrodo de referência de Ag/AgCl foi utilizado. A célula de três eletrodos está mostrada na **Figura 17**.

Figura 17 – Célula Swagelok de três eletrodos.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biopolímeros modificados foram avaliados como gelificantes em eletrólitos sustentáveis à base de água do mar, com aplicação em capacitores de dupla camada elétrica. Os resultados a seguir são guiados pela discussão dos tópicos i) biopolímero

modificado, ii) propriedades reológicas dos géis, iii) otimização da síntese por DoE; e iv) eletrólitos géis em supercapacitores.

5.1 BIOPOLÍMERO MODIFICADO

Esta seção é destinada a discussão isolada do biopolímero agar-agar como recebido e após as modificações propostas neste trabalho a partir de análise visual, FTIR e análises térmicas. Por fim, avaliações macroscópicas e microscópicas dos géis secos (sem água do mar) é feita.

5.1.1 Análise visual após a síntese

O biopolímero modificado foi inicialmente avaliado por análise visual após a síntese. As amostras de agar-comercial apresentam usualmente coloração branca (**Figura 18 a**), no entanto, a aplicação do tratamento das amostras em solução básica NaOH promoveu a alteração de cor do produto final. Assim, a menor concentração de NaOH 1 mol/L gerou produtos de aspecto marrom escuro, enquanto a amostra com maior concentração 3M apresentou cor amarelo-escuro (Figura 19). A introdução do líquido iônico c_2mim-I (**Figura 18 b**), por sua vez, tornou as amostras ligeiramente mais claras (Figura 20).

Figura 18 – Amostras de agar-agar e c2mim-l como recebidas.



Figura 19 – Coloração das amostras que foram submetidas a diferentes concentrações de NaOH 1M e 3M respectivamente (a) e (b) durante a síntese e (c) e (d) após precipitação.

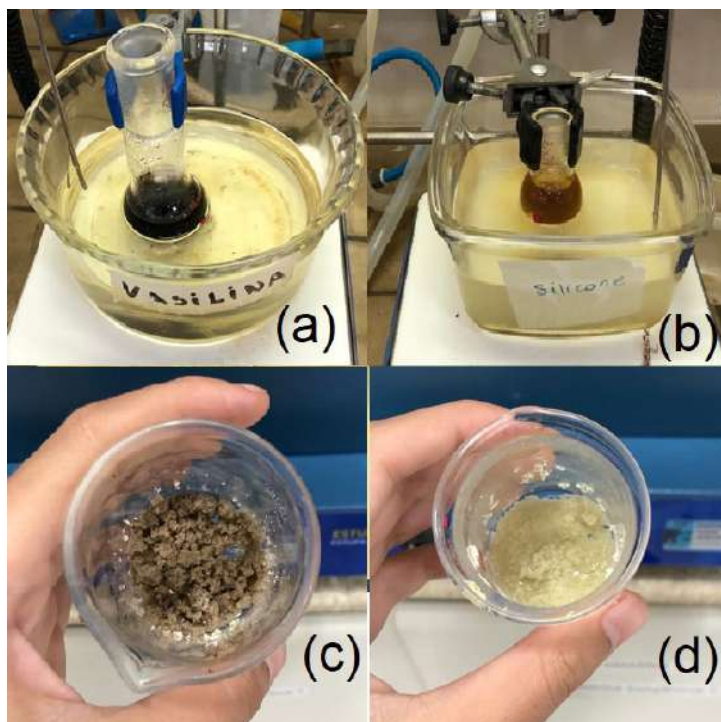
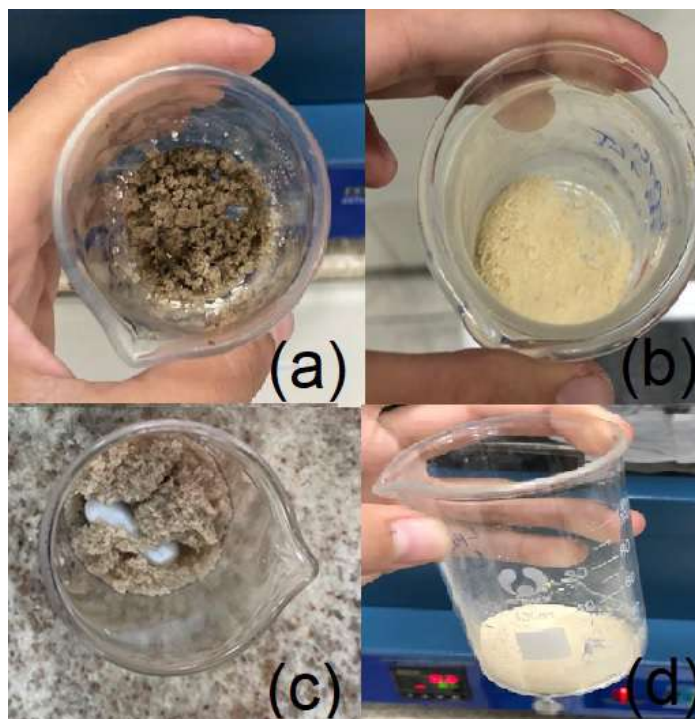


Figura 20 – Coloração das amostras 1M e 3M respectivamente em (a) e (b) antes da introdução de LI e (c) e (d) após introdução de LI.



A mudança de coloração das amostras durante a síntese pode estar associada a presença de sistemas conjugados no biopolímero modificado. Pois, sistemas conjugados possuem propriedades únicas que dão origem a cores fortes (YUAN, C. *et al.*, 2013). Por exemplo, muitos pigmentos apresentam estes sistemas, como a longa cadeia de hidrocarbonetos conjugados do beta-caroteno que resulta em uma cor laranja forte (CHEM LIBRETEXTS, 2019).

A absorção de luz por sistemas conjugados, na região do visível e em comprimento de ondas mais baixos, está relacionada às transições eletrônicas causadas devido às ligações duplas. Quando um elétron no sistema absorve um fóton de luz de certo comprimento de onda, ele pode ser promovido a um nível de energia mais alto. A maioria dessas transições eletrônicas são de um orbital molecular (OM) conjugado do sistema π com um tipo de simetria par para outro OM conjugado do sistema π com um tipo ímpar de simetria (π para π^*). Apesar disso, os elétrons de outros estados também podem ser promovidos (n para π^*). Sendo assim, a transição de um elétron do orbital HOMO para o LUMO é realizada quando as regras de seleção para transições eletromagnéticas permitem. Sistemas conjugados de menos de oito ligações duplas

conjugadas absorvem apenas na região ultravioleta e são incolores ao olho humano. Com cada ligação dupla adicionada, o sistema absorve fótons de comprimento de onda mais longo (e energia mais baixa), e o composto varia de amarelo a vermelho (CHEM LIBRETEXTS, 2019).

Os compostos que são azuis ou verdes normalmente não dependem apenas de ligações duplas conjugadas. Os sistemas conjugados não só têm excitações de baixa energia na região espectral do visível, mas também aceitam ou doam elétrons facilmente. As ftalocianinas, como o azul de ftalo e o verde de ftalo, geralmente contêm um íon de metal de transição que permite a troca de elétrons levando a um complexo de transição que muda seu estado de oxidação. Pigmentos e corantes como estes são complexos com transferências de carga (CHEM LIBRETEXTS, 2019).

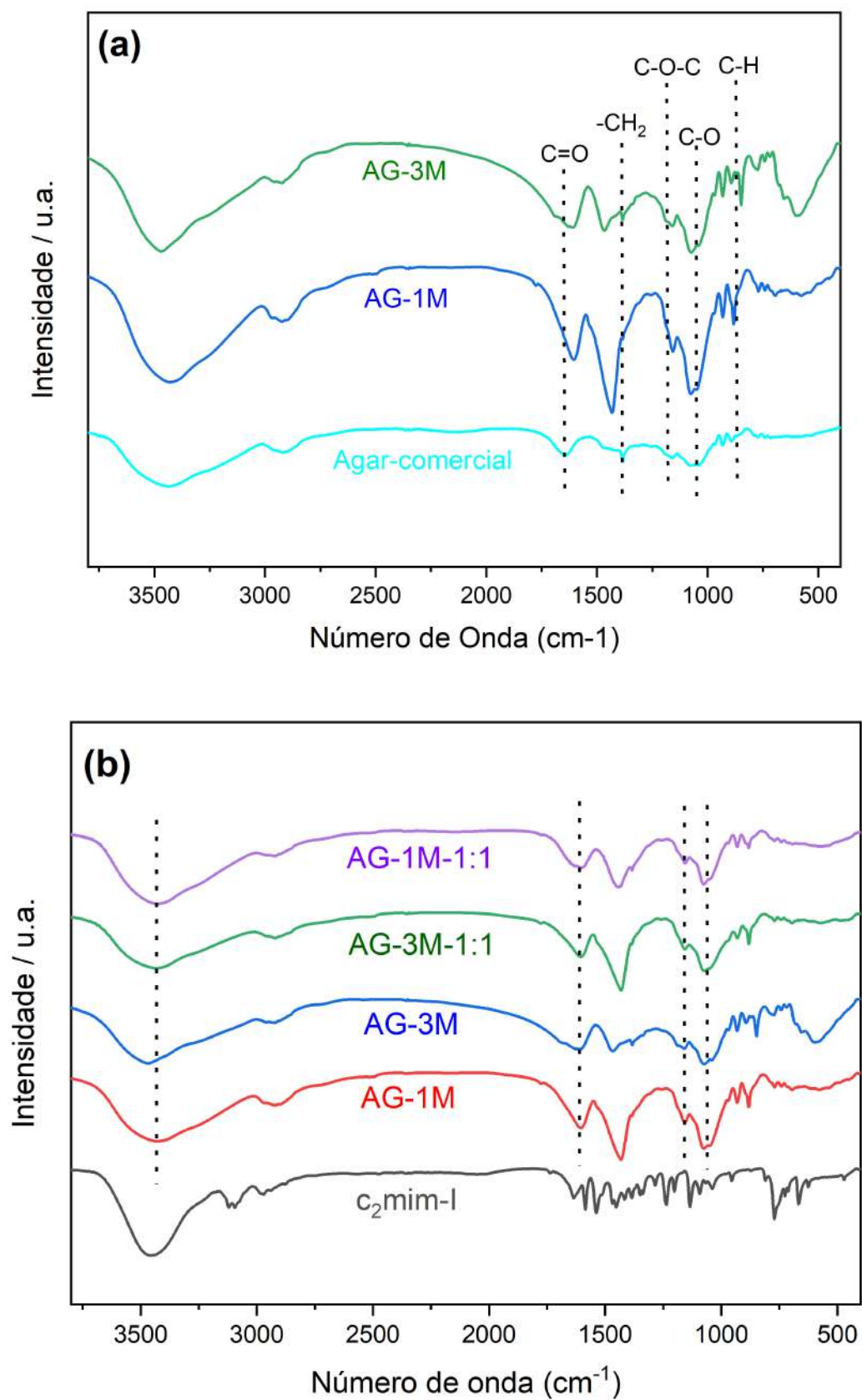
Neste contexto, é importante salientar a similaridade de coloração das soluções contendo agar-agar em solução básica NaOH (AG-1M e AG-3M) com as colorações apresentadas por sistemas conjugados. A cor marrom escura apresentada na solução 1M é composta pela união das cores primárias azul, vermelho e amarelo. Esta mesma união de cores é verificada para a síntese em solução 3M, com cor amarelo-escuro. Sendo assim, a diferença de cores encontradas nas soluções 1M e 3M pode estar associada a presença majoritária de um determinado componente em solução. Com isso, a hipótese da presença de sistemas conjugados no biopolímero modificado é proposta, onde será fortalecida com os resultados de FTIR seguir em conjunto a fundamentação teórica apresentada acerca da isomerização de monossacarídeos em solução básica.

5.1.2 Espectroscopia de transformada de fourier no infra vermelho (FTIR)

A espectroscopia de transformada de fourier no infravermelho (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica de análise de polímeros que fornece os modos vibracionais das ligações químicas após interação da molécula com a radiação eletromagnética. Os espectros da Figura 21 (página a seguir) mostram os principais modos vibracionais das amostras agar-comercial, AG-1M, AG-3M, AG-1M-1:1 e AG-3M-1:1 e c₂mim-l. A Tabela 3 resume os comprimentos de onda associados às respectivas vibrações moleculares (BASUMATARY *et al.*, 2018; SELVALAKSHMI *et al.*, 2017; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2005).

Tabela 3 – Números de onda das vibrações encontradas no espectro FTIR das amostras avaliadas.

Vibrações Moleculares	Agar comercial (cm⁻¹)	Ag-3M (cm⁻¹)	Ag-1M (cm⁻¹)	Ag-3M-1:1 (cm⁻¹)	Ag-1M-1:1(cm⁻¹)
Alongamento O-H	3436	3466	3444	3432	3432
Alongamento CH ₂ do metileno	2919	2929	2924	2920	2934
Alongamento do C=O	1641	1616	1606	1606	1602
Dobramento do CH ₂ em aldeído	1383	1467	1434	1434	1434
Vibração da ponte 3,6-anidro-galactose C-O-C	1160	1166	1156	1151	1151
Alongamento C-O em álcool	1070	1075	1075	1070	1070
Dobramento C-H de Alquenos	-	850	880	880	880

Figura 21 – Espectro de FTIR das moléculas modificadas com (a) NaOH e (b) c_2mim-l .

Inicialmente foi avaliado o efeito das concentrações de NaOH nas respostas do espectro de FTIR das moléculas de agar-agar. As amostras AG-1M e AG-3M mostraram aumento da intensidade dos modos vibracionais dos grupos aldeídos e nas suas proximidades (C=O e -CH₂ do aldeído). O aumento da energia associada ao estiramento C=O foi verificado porque os modos vibracionais foram deslocados para menores comprimentos de onda em 1606 e 1616 cm⁻¹. O modo vibracional de dobramento, relacionado ao -CH₂ do grupo aldeído, foi deslocado de 1383 cm⁻¹ para 1434 e 1467 cm⁻¹, diminuindo a energia associada a esta vibração. Interessantemente, a vibração de dobramento fora do plano da ligação C-H de alquenos (880 e 850 cm⁻¹) foi identificada após o tratamento com a base. Por fim, houve um aumento de intensidade das vibrações relacionadas a ligação C-O-C da ponte que une a galactose a 3,6-anidrogallactose e do alongamento C-O de álcoois, com pequenos deslocamentos em número de onda (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2005).

Estes resultados sugerem a maior estabilidade de moléculas acíclicas de agar-agar (abertura do anel). Com a cadeia aberta, o processo aumentou a disponibilidade de grupos aldeídos e a mobilidade da ponte C-O-C e dos grupos alcoólicos. Possivelmente esta reação aconteceu por isomerização do agar-agar em meio aquoso básico, onde o mecanismo pode ter ocorrido por mutarrotação seguida de (i) epimerização por enolização reversível ou deslocamento de hidreto, ou (ii) ruptura da cadeia por reações aldólicas (KHADEM, 1988). Durante a síntese, a precipitação do biopolímero com etanol pode ter estabilizado as ligações C=C originárias da isomerização, gerando precipitados amarelos ou marrom escuros (**Figura 20**).

Em seguida, foi avaliado o efeito da introdução do líquido iônico c₂mim-I na estrutura molecular de agar-agar a partir do espectro de FTIR. Este processo não promoveu alterações significativas no espectro. Apesar disso, foi verificado que pequenos deslocamentos associados às vibrações dos grupos oxigenados OH-, C=O, C-O-C, C-O. Isto sugere uma possível atração eletrostática do líquido iônico com estes grupos funcionais (LOBREGAS; CAMACHO, D. H., 2019). Porém, como os deslocamentos foram pequenos, não é possível afirmar com precisão esta hipótese. Além disso, não foi possível identificar a vibração associada ao grupo funcional amina

C=N (3105 cm^{-1}) do líquido iônico no espectro. Sendo assim, o líquido iônico não promoveu alterações significativas na estrutura da molécula de agar-agar.

5.1.3 Difração de raios-X (DRX)

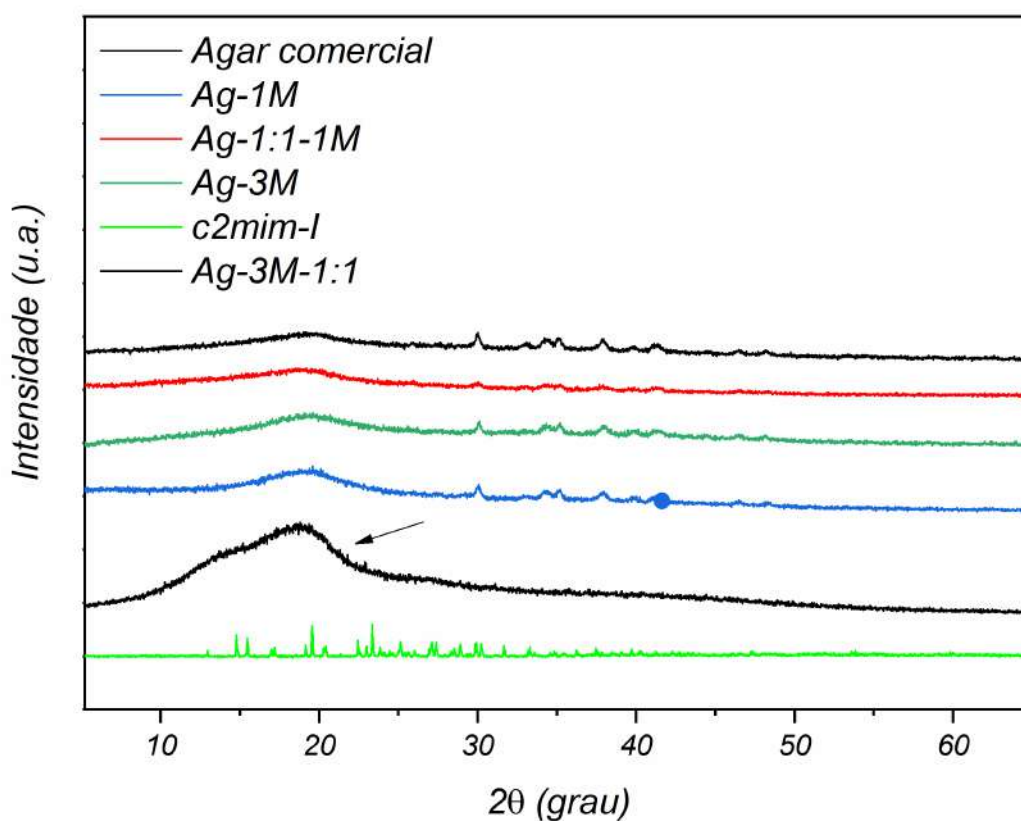
A técnica de difração de raios-x determinou a estrutura atômica e molecular de cristais presentes no biopolímero de agar-agar, elucidando a influência das modificações na estrutura do material. Os biopolímeros são macromoléculas em que seus agregados assumem estruturas complexas no estado sólido. A ampla faixa difusa encontrada no difratograma de DRX da Figura 22, na página a seguir, reforça a natureza amorfa do agar-agar. Para a amostra agar-comercial são observadas duas reflexões de Bragg em $2\theta=13^\circ$ e $2\theta=19^\circ$, corroborando com estudos anteriores (ATEF; REZAEI; BEHROOZ, 2015; KANMANI; RHIM, 2014; LIU, L. *et al.*, 2018).

A amorfização da molécula são refletidas nos difratogramas de raios-x, mostrando a exata distinção entre amostras cristalinas e amorfas. Cristalinidade é uma variável que indica a proporção de regiões de organização de curto (amorfo) e longo (cristalino) alcance em moléculas poliméricas. As amostras biopoliméricas assumem comportamento amorfo porque a sua complexa estrutura impede o arranjo ordenado dos átomos, refletindo em uma ampla faixa difusa no difratograma. Neste sentido, a estrutura das cadeias poliméricas pode ser determinada por dois fatores: configuração e conformação molecular. A atuação desses fatores levam a classificação das cadeias moleculares em diversas estruturas estáveis encontradas no estado sólido, como estruturas randômicas, estruturas retilíneas, helicoidais, ou cíclicas. As estruturas helicoidais de dupla hélice são encontradas para os biopolímeros de agar-agar (KASAI; KAKUDO, 1999; TAKO *et al.*, 2014).

Apesar da característica amorfa na análise de DRX, como indicado por setas na Figura 22, as amostras modificadas com NaOH aumentaram a sua cristalinidade após secagem. Isto é observado pelo aparecimento de picos em $2\theta=30^\circ$, $2\theta=34^\circ$, $2\theta=35^\circ$ e $2\theta=38^\circ$, $2\theta=42^\circ$ e $2\theta=46^\circ$, além do completo desaparecimento das reflexões de Bragg em $2\theta=13^\circ$ para as amostras AG-3M, AG-1M, AG-3M-1:1, AG-1M-1:1 em relação ao agar comercial. Acreditamos que este aumento de cristalinidade se deve a

natureza hidrofílica do biopolímero, que interage a partir interações de hidrogênio com a água e leva a molécula biopolimérica a um alinhamento com estrutura tetragonal similar à do gelo (Tako et al., 2014). Assim, este fenômeno de interação provavelmente aumentou o aparecimento de sítios cristalinos quando água foi removida por secagem em estufa para realização da análise no agar-agar em pó. Com isso, o material conservou regiões cristalinas.

Figura 22 – Difratoograma de Raios-X para amostras Agar comercial, 1M, 1M-1:1, 3M, 3M-1:1 e líquido iônico (c2mim-I).



Além deste fenômeno, salientamos a abertura do anel da molécula (discutido anteriormente) como fator facilitador do aparecimento de picos cristalinos no difratograma. Pois, a estabilização da forma acíclica do biopolímero pode afetar a sua cristalização. A linearidade de uma cadeia aumenta a liberdade de movimento, tornando mais fácil o seu empacotamento e favorecendo a formação de regiões cristalinas. Por outro lado, a presença de grupos/agrupamentos laterais impedem um

empacotamento regular das cadeias, e com isso a cristalização do polímero é dificultada. Quanto menor a regularidade destes grupos, menor o grau de cristalização do polímero (CANEVAROLO, 2002; CHEM LIBRETEXTS, 2022).

A modificação do agar-agar com o líquido iônico c_2mim-l não promoveu alterações significativas no difratograma das amostras (**Figura 22**). Apesar disso, foi verificado uma diminuição de intensidade da difração em $2\theta=19^\circ$. Este resultado sugere um pequeno aumento no grau de amorfização do AG-1M-1:1 e AG-3M-1:1 em relação ao AG-1M e AG-3M devido a esta diminuição de intensidade.

5.1.4 Análises térmicas

Análises térmicas foram realizadas para obter informações acerca dos fenômenos térmicos que acontecem nos biopolímeros de agar-agar. A análise termogravimétrica (TG) foi obtida para as amostras em pó, com granulação uniforme, e está apresentada na **Figura 23**. A perda de massa com o aumento de temperatura mostra o comportamento térmico do biopolímero. Para melhor determinar as temperaturas de perda de massa, a curva TG foi plotada de acordo com sua derivada DTG (**Figura 24**). A curva DTG é útil para os casos em que o registro de temperatura da TG apresenta sobreposições, definindo melhor seu valor para os fenômenos térmicos poliméricos. Com estes gráficos, os percentuais de perda de massa e as temperaturas de perda de água e de perda de massa por degradação foram listadas na **Tabela 4**.

Figura 23 – Análise TG das amostras avaliadas.

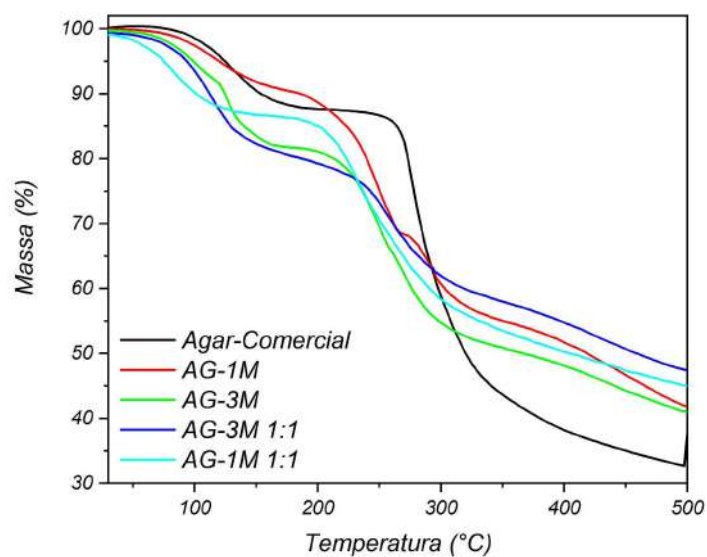


Figura 24 – Análise DTG das amostras avaliadas, em (a) efeito da concentração de NaOH, (b) o efeito da presença do Líquido Iônico e (c) do líquido iônico C2mim-I.

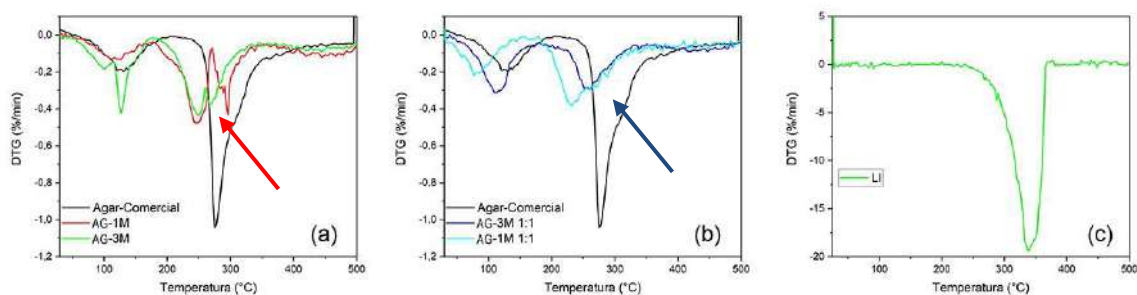
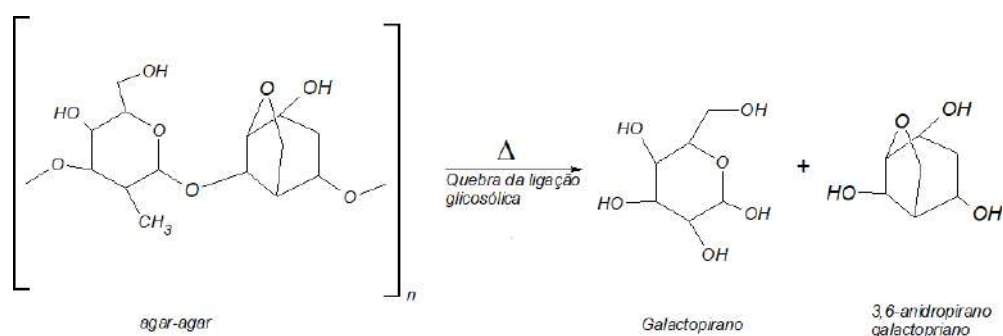


Tabela 4 – Temperaturas de degradação avaliadas a partir de curva DTG.

Amostra	Temp. perda de Água (°C)	Perda de água	Temp. Degradação 1 (°C)	Perda de Massa 1 (%)	Temp. de Degradação 2 (°C)	Perda de massa 2 (%)
Agar-Comercial	130	11,00%	276	89,00%	-	
Agar-3M-1:1	113	17,00%	257	83,00%	-	
Agar-1M-1:1	82	14,00%	231	86,00%	-	
Agar-3M	117	19,00%	248	35,00%	268	46,00%
Agar-1M	117	9,00%	248	59,00%	295	32,00%
C2mim-I	-	-	340	-	-	-

Duas etapas de decomposição para as amostras de agar-comercial foram identificadas. A primeira etapa ocorre em temperaturas próximas a 130°C devido à perda de água (11% de massa) (LABROPOULOS *et al.*, 2002a). Enquanto a segunda ocorre em única etapa para temperaturas próximas de 276°C devido à decomposição térmica do biopolímero (89% de massa) (LABROPOULOS *et al.*, 2002b, 2002a). É elucidado na literatura que o mecanismo de degradação de agar-agar ocorre por clivagem da cadeia polimérica na ligação glicosídica (OUYANG *et al.*, 2018). De fato, a ligação C-O é mais fraca que C-C, e desta forma apresenta menor estabilidade térmica (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Neste sentido, a cisão homolítica da cadeia acontece e a degradação térmica do agar-agar gera os dois subprodutos (i) 3,6-anidropirano galactopirano e (ii) galactopirano (OUYANG *et al.*, 2018), este mecanismo foi mostrado em estudos anteriores e pode ser verificado na **Figura 25**.

Figura 25 – Mecanismo de degradação térmica do agar-comercial.



Fonte: Adaptado (Ouyang et al., 2018)

O tratamento do agar-comercial com solução básica NaOH (AG-1M e AG-3M) promoveu a modificação do comportamento térmico do material, como mostrado na Figura 24a. A temperatura de dessorção de água foi diminuída para 117°C (9 e 19 % de perda de massa, respectivamente), possivelmente devido as melhores interações de hidrogênio do biopolímero com água. A temperatura de degradação foi modificada, apresentando dois picos de degradação polimérica, a primeira para ambas em 248 °C (59 e 35%, respectivamente) e o segundo em 268°C (AG-1M, 32%) e 295°C (AG-3M, 46%). Este resultado mostra que o biopolímero modificado possui um mecanismo de

degradação térmica diferente, acontecendo em mais de duas etapas. Assim, em conjunto com aos espectros de FTIR, as análises térmicas reforçam a ocorrência de modificação estrutural da molécula inicial do biopolímero. A ligação dupla identificada no espectro das moléculas (**Figura 21**) sugerem que a degradação térmica possa ocorrer na ligação fraca C=C (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A modificação na cadeia biopolimérica com o LI c_2mim-I também modificou as propriedades térmicas do material. A natureza hidrofílica do LI aumentou a absorção de água do biopolímero, e por isso, diminuiu a temperatura de perda de água da molécula (82°C, 14 e 17% de perda de massa para 1M e 3M, respectivamente). Além disso, promoveu o desaparecimento do segundo pico de degradação polimérica, mostrando única etapa de degradação em 231°C. É sugerido que a diminuição de temperatura de degradação do biopolímero ocorra devido ao efeito plastificante do líquido iônico imidazólico imobilizado, ou confinado, na estrutura do agar-agar (FAREGHI-ALAMDARI; MOUSAVI NODOUSHAN; ZEKRI, 2021; PTAK; ZARSKI; KAPUSNIAK, 2020). O efeito de confinamento de líquidos iônicos em uma matriz sólida ocorre quando suas interações com a “parede” de confinamento se tornam importantes, com isso a temperatura de fusão do material é deslocada para menores valores e o sinal ampliado (Bideau, et al., 2011). Estas alterações mostram que a resistência térmica dos polímeros é influenciada por fatores químicos, como força de ligações primárias, secundárias, de Van der Waals e ligação de hidrogênio (Lucas et al., 2001).

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada para avaliar as mudanças físicas e/ou químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou de alteração da capacidade calorífica dos biopolímeros. A **Figura 26** mostra o comportamento térmico das amostras de (a) agar-comercial, (b) AG-1M e (c) AG-1M-1:1, e a **Tabela 5** mostra os valores de temperatura associados a cada processo e o tipo de reação (endotérmica ou exotérmica). Estas amostras foram analisadas por terem apresentado os melhores resultados eletroquímicos, discutidos posteriormente neste trabalho. A amostra de agar-comercial mostrou um pico endotérmico de dessorção de água em temperaturas próximas a 134°C, corroborando aos resultados de TG. A degradação do biopolímero acontece por dois processos exotérmicos, já reportados na literatura (**Figura 25**) (Ouyang et al., 2018).

Figura 26 – Análise de DSC e TG para as amostras de granulação uniforme em pó de (a) agar-comercial, (b) Ag-1M e (c) Ag-1M-1:1.

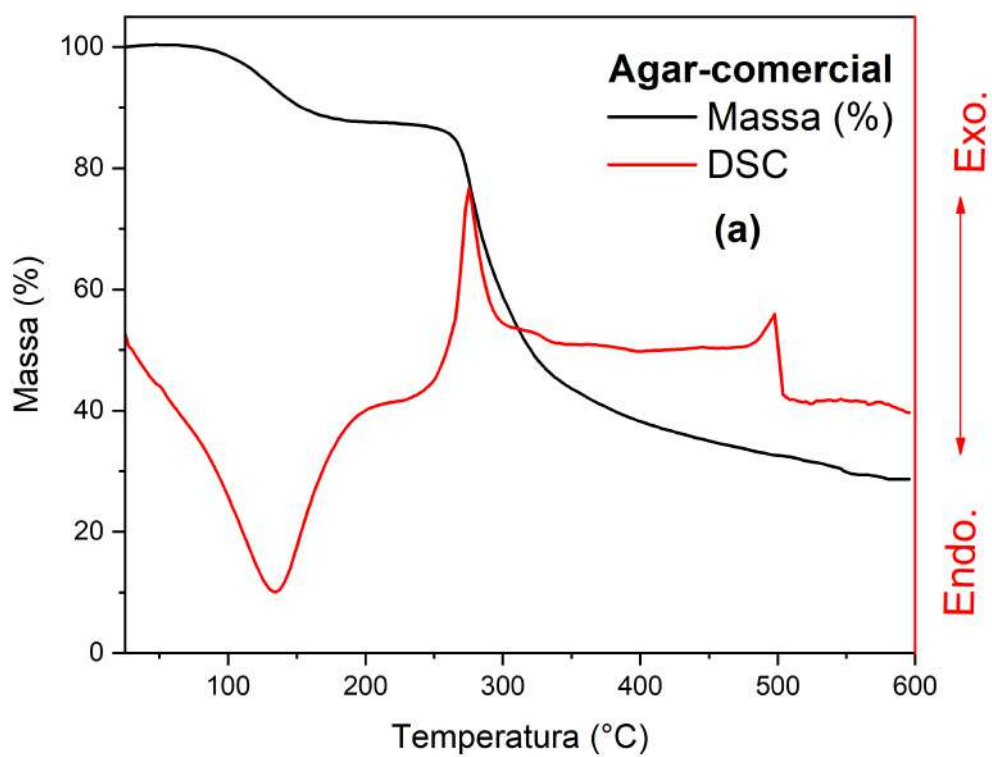


Figura 26 – Continuação.

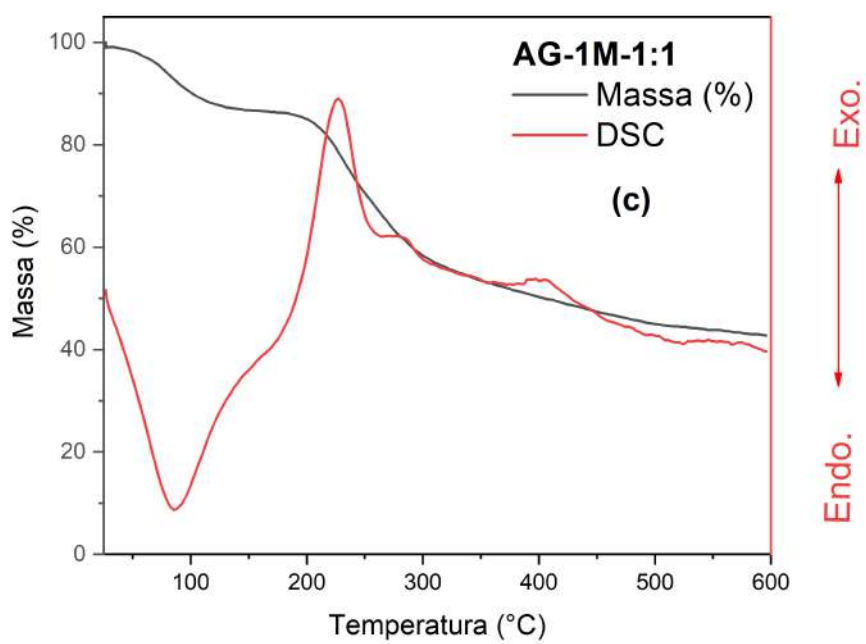
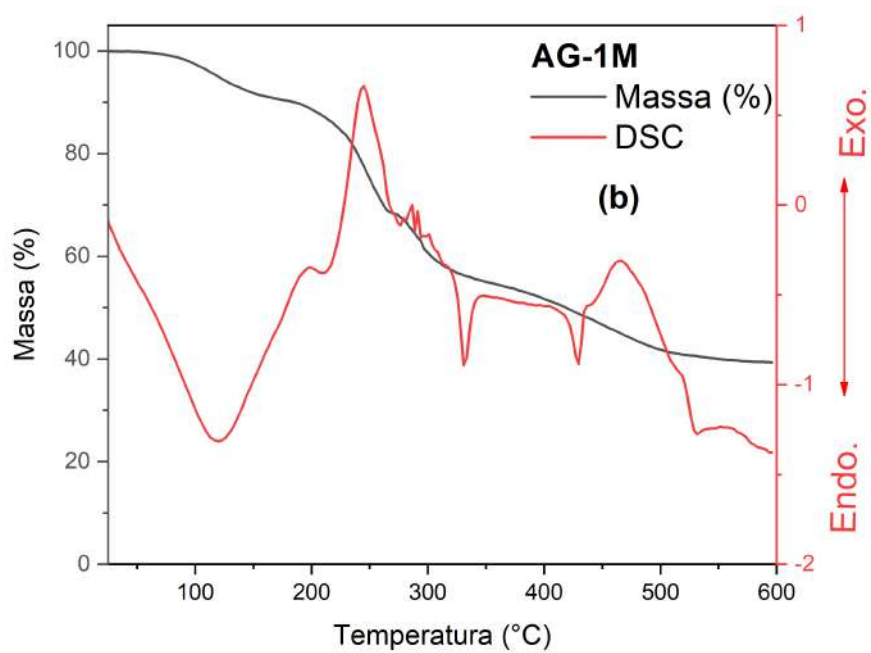


Tabela 5 – Temperaturas de degradação dos biopolímeros em pó.

Amostra	Temp. perda de Água (°C)	Temp. Degradação 1 (°C)	Temp. de Degradação 2 (°C)	Temp. de Degradação 3 (°C)	Temp. de Degradação 4 (°C)
Agar-comercial	134 - endo	275 - exo	-		498 - exo
Agar-1M	130 - endo	239 - exo	325 - endo	426 - endo	470 - exo
Agar-1M-1:1	104 - endo	220 - exo	-		400 - exo

A modificação do biopolímero refletiu nos processos térmicos físicos e químicos do biopolímero AG-1M. Os picos de dessorção de água apareceu em temperaturas próximas à do agar-comercial, no entanto, os processos de degradação mostraram diferentes comportamentos. Assim, a degradação térmica do biopolímero resultou na sua decomposição em três diferentes subprodutos. O primeiro subproduto é identificado em 239 °C, e foi associada a degradação de um dos subprodutos do agar-agar (3,6 anidropirano galactopirano). Já os dois outros subprodutos mostraram a fusão de dois componentes a partir de reações endotérmicas, diferente do que acontece na degradação exotérmica do segundo produto do agar-comercial. Esta fusão foi associada ao galactopirano (apresenta oxigênio como heteroátomo) modificado pelos processos de isomerização. Pois, o mecanismo da isomerização acontece pela abertura do anel das moléculas cíclicas com o oxigênio como heteroátomo. Este oxigênio se transforma em grupo aldeído, permitindo a abertura do anel do agar-agar. Por fim, em temperaturas próximas a 470 °C ocorre reações exotérmicas de combustão do biopolímero.

A introdução do líquido iônico no biopolímero modificou novamente as propriedades térmicas da molécula de agar-agar. O pico endotérmico de dessorção de água diminuiu para 104 °C, enquanto a degradação exotérmica voltou a ocorrer em etapa única em temperaturas próximas a 220°C. A combustão do biopolímero também ocorreu em temperaturas menores, 400°C. Assim, estes resultados enfatizam o efeito plastificante do líquido iônico imidzólico.

5.1.5 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A morfologia apresentada pelas amostras de agar-agar, após a formação do gel, foi avaliada através de MEV. Para isso, os géis foram congelados e liofilizados a fim de preservar a estrutura do biopolímero durante a formação do gel. O procedimento de preparação de amostras foi explicado anteriormente na seção 4.3.4 em metodologia.

As microscopias das **Figuras 27 e 28** mostram as imagens do gel de agar-comercial em água destilada e água do mar, respectivamente. As microscopias do gel seco em água destilada ilustraram as suprafibras formadas através da interação do biopolímero e as moléculas de água. A união destas suprafibras dão origem a uma estrutura polimérica porosa, corroborando com imagens de microscopia realizadas em trabalhos anteriores com géis de agar-agar (MAO *et al.*, 2016; VIEIRA; HAY; SMITH, 2017). Quando as amostras são avaliadas após interação com a água do mar, cristais cúbicos de NaCl são observados na superfície do biopolímero. Esta interação reforça a condução iônica em eletrólitos poliméricos a partir de saltos iônicos na rede do biopolímero ((DELHORBE *et al.*, 2017). Os cristais de NaCl foram corroborados aos resultados das microscopias (**Figura 29**) realizadas em água do mar sintética (3,5 % NaCl), onde os precipitados de NaCl apresentaram a mesma morfologia cúbica. Além disso, estudos anteriores mostraram que esta estrutura cúbica estável é obtida para os cristais de NaCl nas seguintes estequiometrias NaCl_7 , NaCl_3 e Na_3Cl_2 (ZHANG, W. *et al.*, 2013). Os autores ainda acrescentam que as fases ricas em Cl apresentam comportamento de semicondutores do tipo n, enquanto as fases ricas em Na apresentam comportamentos de semicondutor do tipo p.

Figura 27 – MEV de agar-comercial em água destilada em diferentes escalas (a) 200 μm e (b) 50 μm .

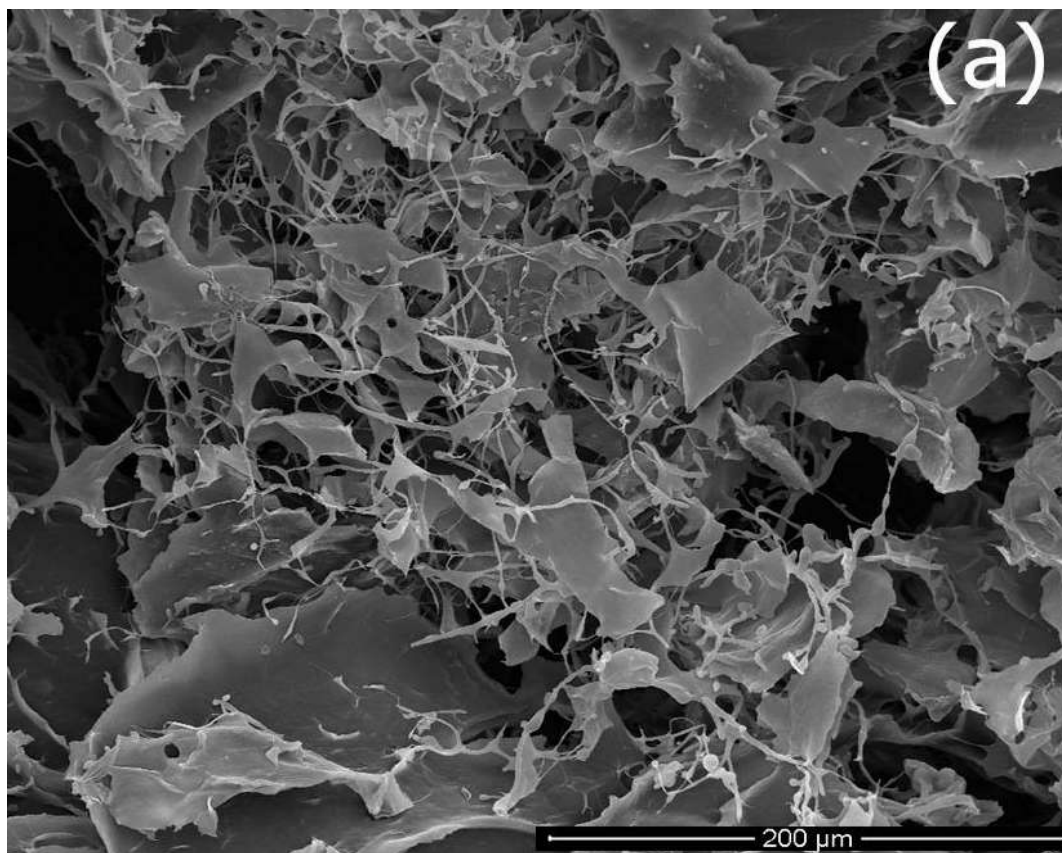


Figura 27 - continuação.

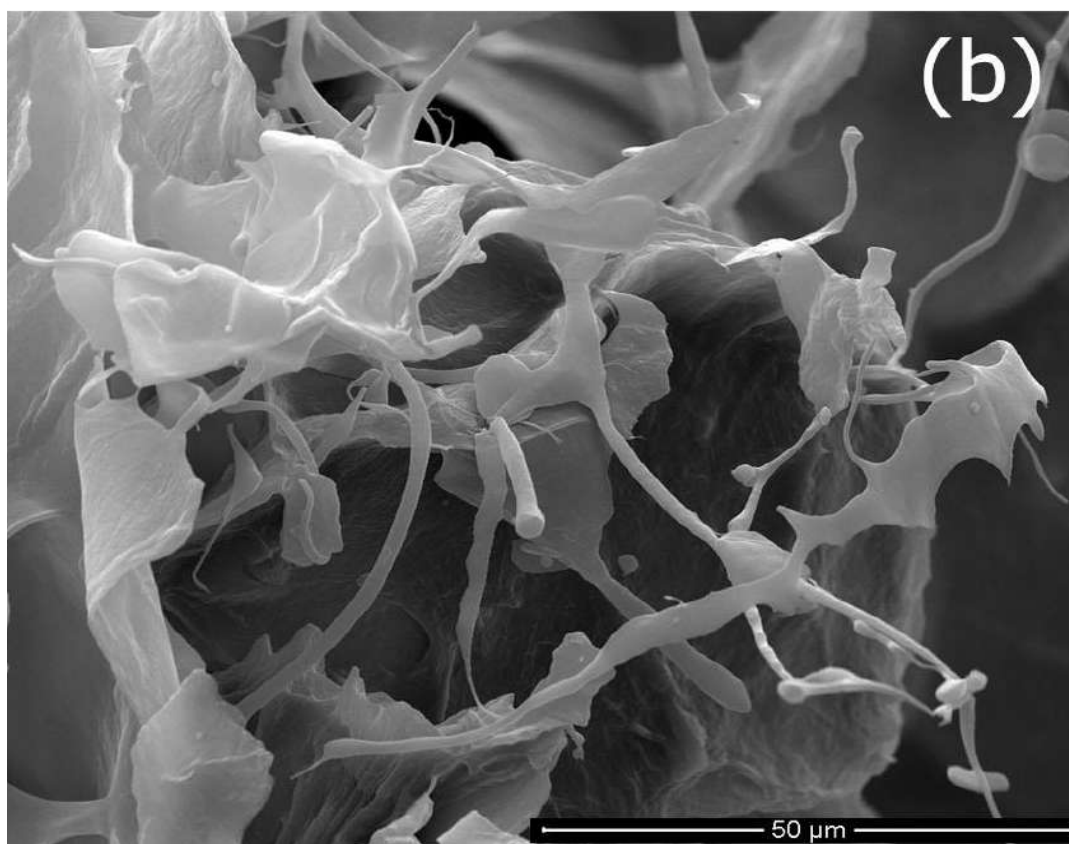


Figura 28 – MEV de agar-comercial em água do mar em diferentes escalas (a) 10 μm e (b) 5 μm .

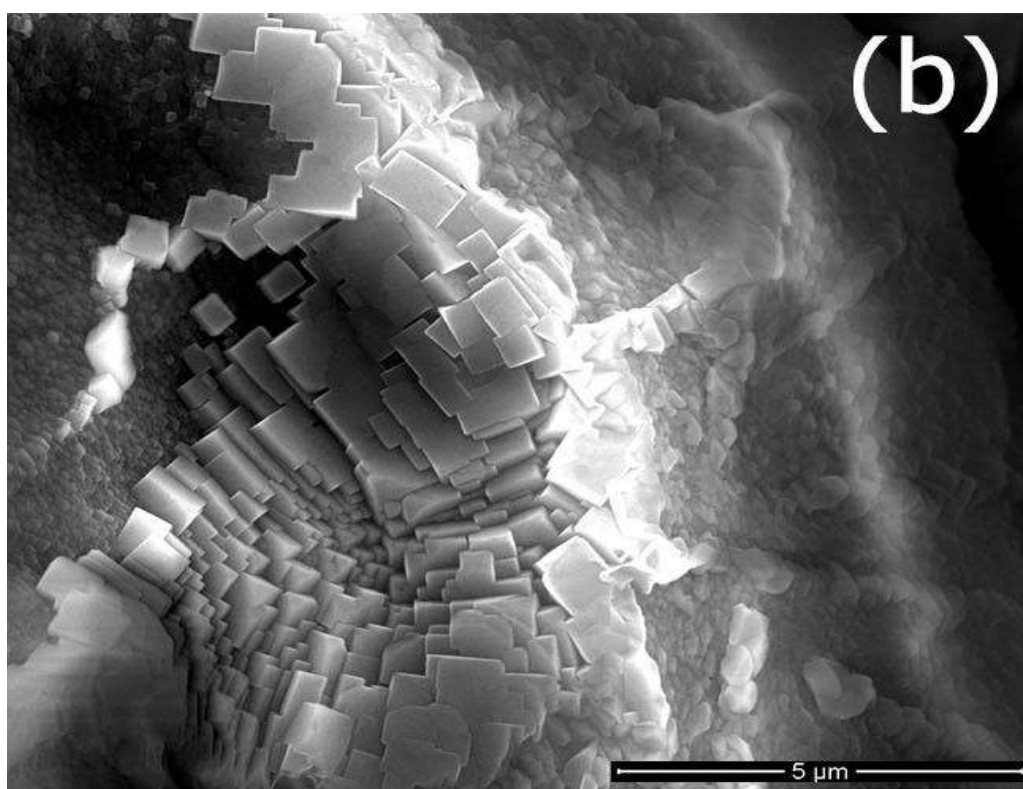
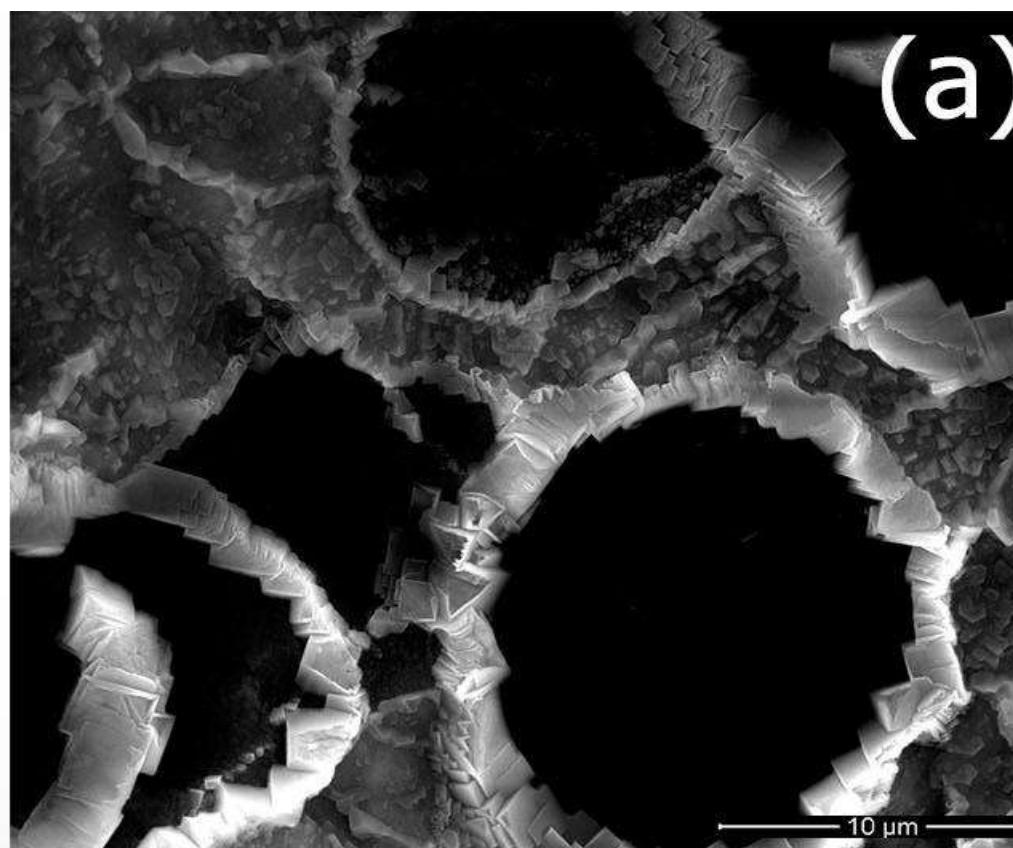
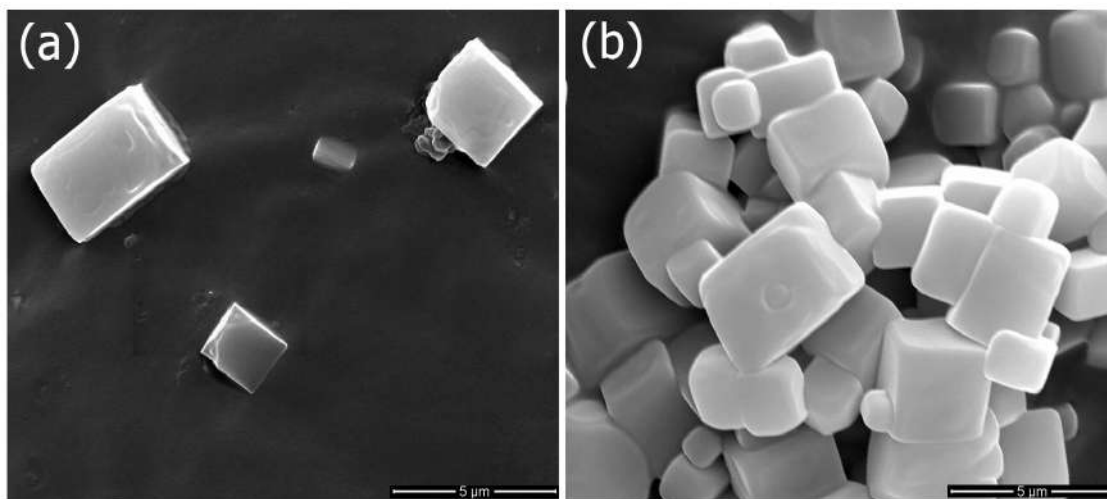


Figura 29 – Cristais de NaCl obtidos após a liofilização e secagem de água do mar sintética.



As amostras AG-1M e AG-1M-1:1 foram avaliadas por MEV após interação com água destilada (**Figura 30**) e água do mar (**Figura 31 e 32**). A morfologia das suprafibras das amostras modificadas apenas com NaOH (AG-1M) mostraram uma maior coesão em relação ao agar-arcomercial. Esta estrutura gerou grandes agregados biopoliméricos. A introdução do líquido iônico (AG-1M-1:1) aumentou a coesão das suprafibras, como ilustrada nas microscopias e nas imagens macroscópicas das amostras avaliadas por MEV (**Figura 33** e vídeo <https://youtu.be/ZNIS1qdU92k>). Este aumento de coesão é atribuído ao efeito plastificante dos líquidos iônicos imidazólicos, como discutido nas análises térmicas da seção anterior. Quando as amostras foram avaliadas em água do mar, foi observada a formação de raros cristais de NaCl com as estruturas cristalinas tetragonal ortorrômbica e na forma de dodecaedros. As estruturas tetragonais podem se cristalizar nas estequiometrias ricas em sódio Na_3Cl , Na_3Cl_2 , Na_2Cl e NaCl . Enquanto os dodecaedros se cristalizam na estequiometria rica em cloro NaCl_3 (ZHANG, W. *et al.*, 2013). Além disso, estes cristais aparecem homogeneamente distribuídos na superfície do biopolímero, mostrando maiores pontos de interação em relação às amostras de agar-comercial.

Figura 30 – MEV das amostras (a) AG-1M e (b) AG-1M-1:1 em água destilada.

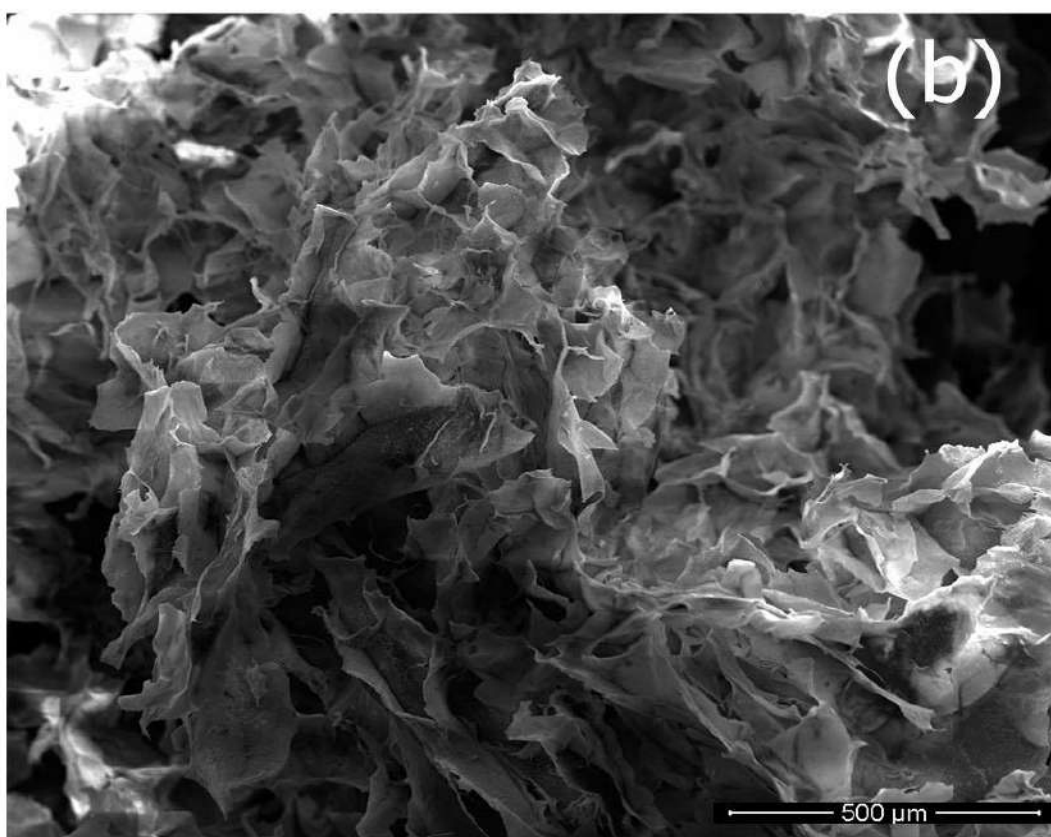
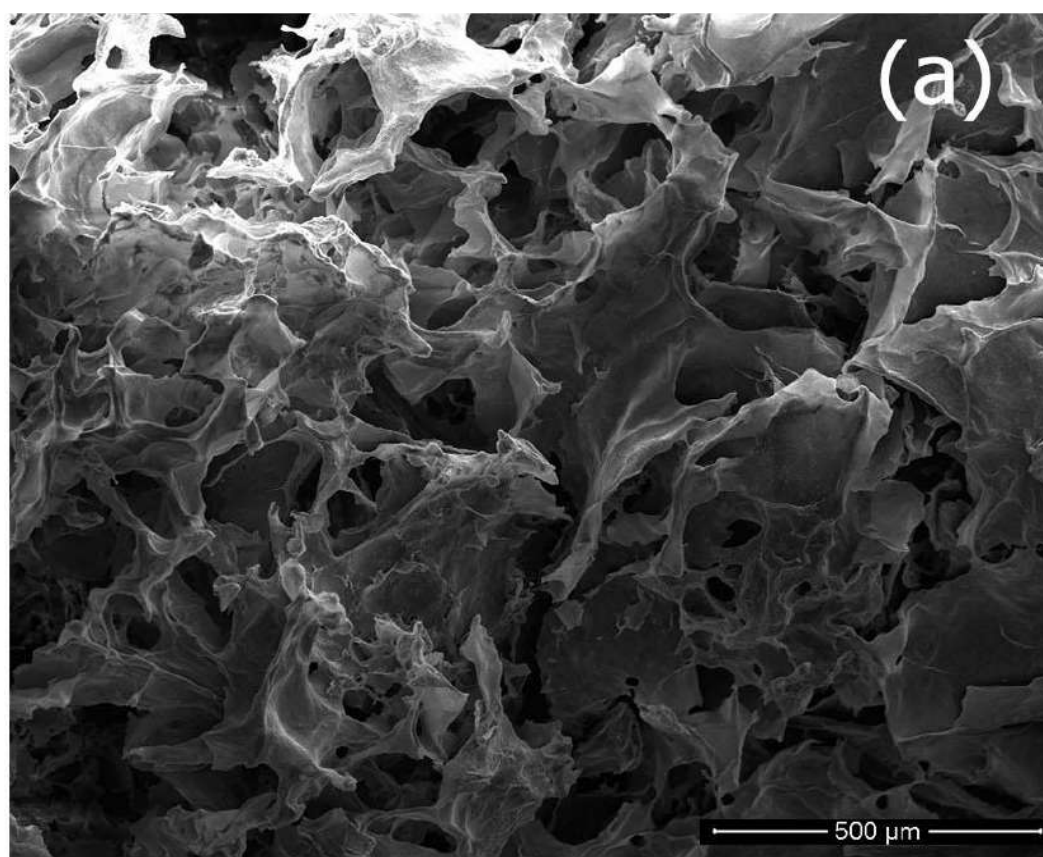


Figura 31 – MEV das amostras AG-1M com cristais de NaCl (a) tetragonal ortorrômbico e (b) dodecaedros.

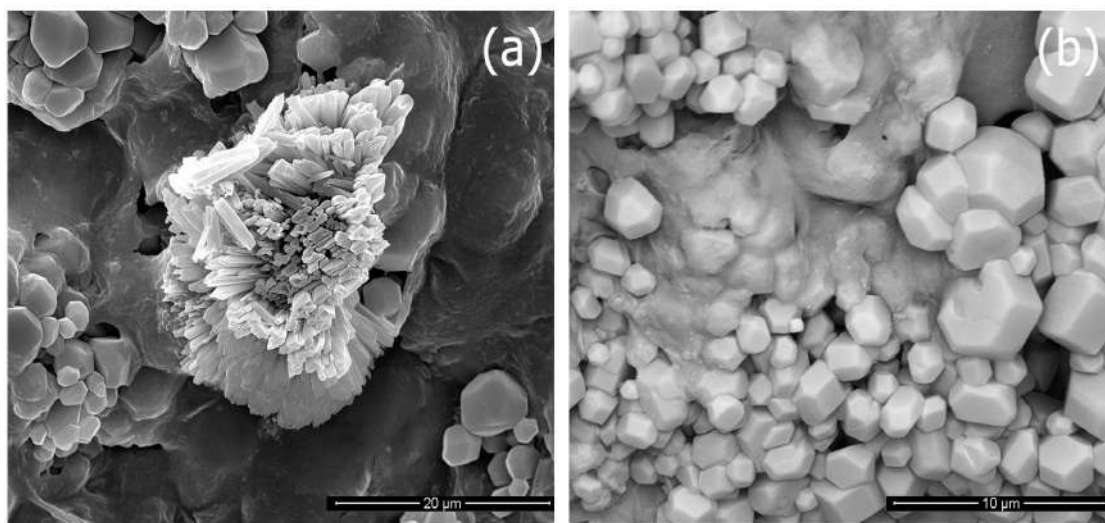


Figura 32 – MEV das amostras AG-1M-1:1 com cristais de NaCl dodecaedros em diferentes escalas (a) 200 µm e (b) 10 µm.

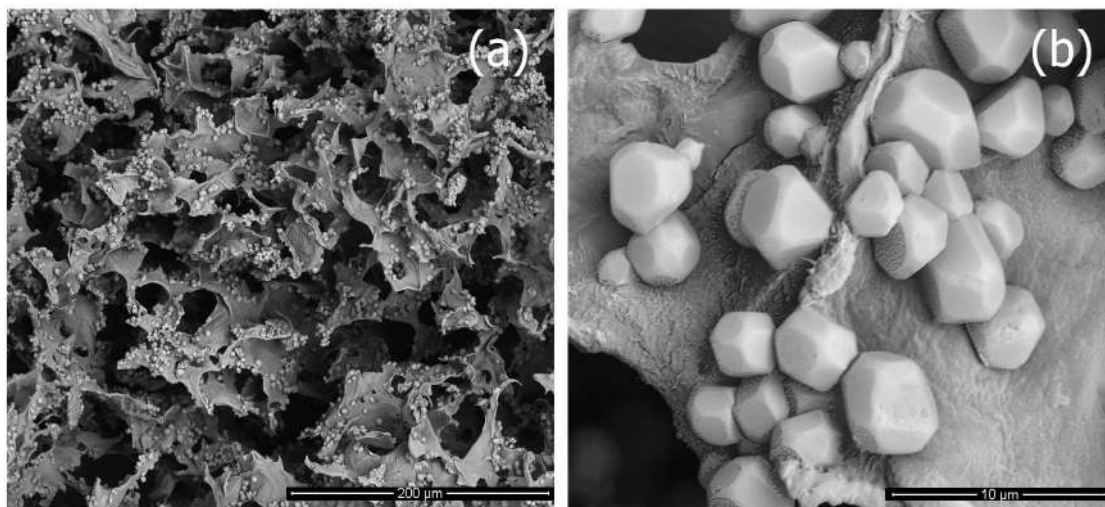
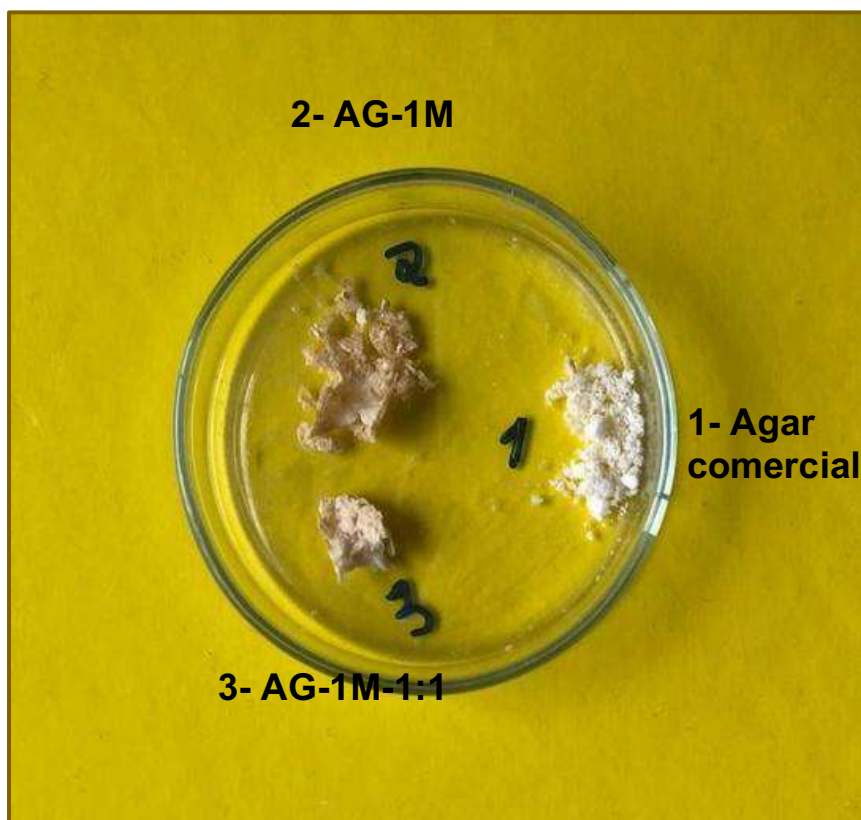


Figura 33 – Imagens macroscópicas das amostras avaliadas por MEV.



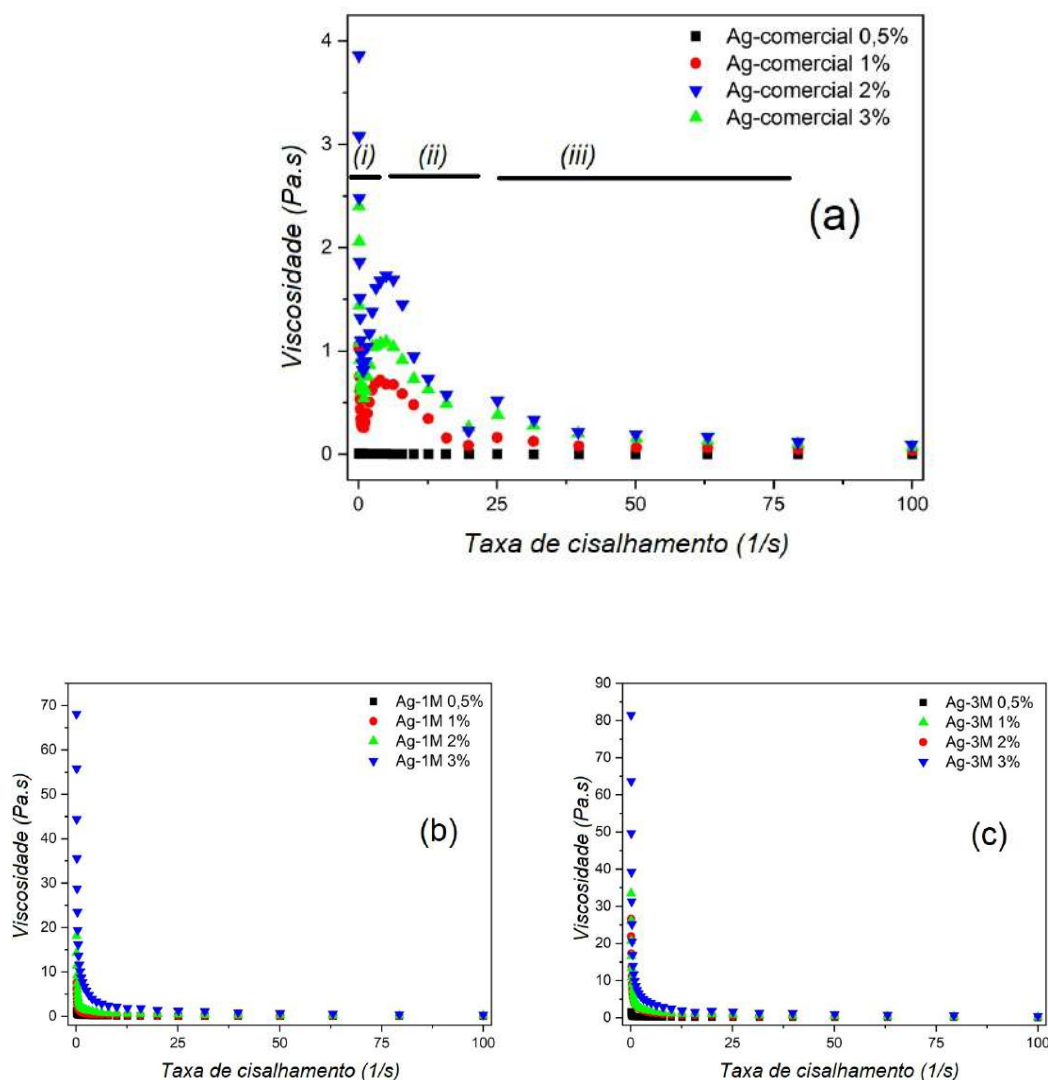
As microscopias realizadas nesta tese de doutorado foram para a etapa finalista da competição NanoArtography 2021 pela Universidade de Drexel. As imagens foram coloridas e podem ser verificadas no Anexo B deste trabalho.

5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS GÉIS

Nesta seção foi estudada a reologia, elucidando as deformações e escoamento da matéria, dos géis de agar-agar em água destilada para diferentes concentrações de gelificante. Assim, a viscosidade, como um parâmetro reológico, indicou à resistência ao escoamento do fluido, ou a fricção interna da cadeia polimérica (Lucas et al., 2001).

A viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos géis para pressão e temperatura ambientes constantes é apresentada na **Figura 34**. Os valores de viscosidade em função da deformação definem os fluidos em newtonianos ou não-newtonianos. Se a viscosidade independe das condições de deformação, como a tensão e velocidade de cisalhamento, definimos o sistema como fluido newtoniano. Por outro lado, se esta propriedade varia com as condições de deformação, o material é classificado como fluido não-newtoniano (Lucas et al., 2001). Assim, os gráficos de viscosidade mostram um comportamento de fluido não-newtoniano para os géis. Isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, e este comportamento ocorre porque quando uma tensão é aplicada no fluido constituído de macromoléculas, as cadeias poliméricas se alongam de forma a se orientar segundo o fluxo de escoamento. Este comportamento é conhecido como “diluição por cisalhamento”, ou também comportamento pseudoplástico (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1993). Neste sentido, aumentando a tensão aplicada, a cadeia polimérica estará melhor orientada e conseqüentemente a viscosidade será menor. Com isso, é identificado na curva (**Figura 34**) três patamares diferentes (Lucas et al., 2001): i) viscosidade newtoniana inicial do gel; ii) viscosidade estrutural que depende das condições de deformação; e iii) viscosidade newtoniana mínima com as cadeias poliméricas alongadas. Os termos newtonianos são aplicados para as regiões (i) e (iii) porque a viscosidade é mantida constante.

Figura 34 – Viscosidade por taxa de cisalhamento para géis em diferentes concentrações de (a) Agar-comercial, (b) Ag-1M e (c) Ag-3M.



A contribuição do grau de orientação biopolimérica para a viscosidade diminui consideravelmente para soluções. Isto significa que o efeito da tensão e velocidade de cisalhamento é bem menor para soluções diluídas. As condições de baixa tensão e velocidade de cisalhamento são necessárias para a determinação da viscosidade limite do fluido, sendo denominada como viscosidade intrínseca. A Figura 35 mostra a viscosidade intrínseca dos géis em função da concentração de biopolímero gelificante no sistema para a taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Estes valores estão listados na **Tabela 6**.

Figura 35 – Viscosidade dos géis com diferentes concentrações de moléculas gelificantes e taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$.

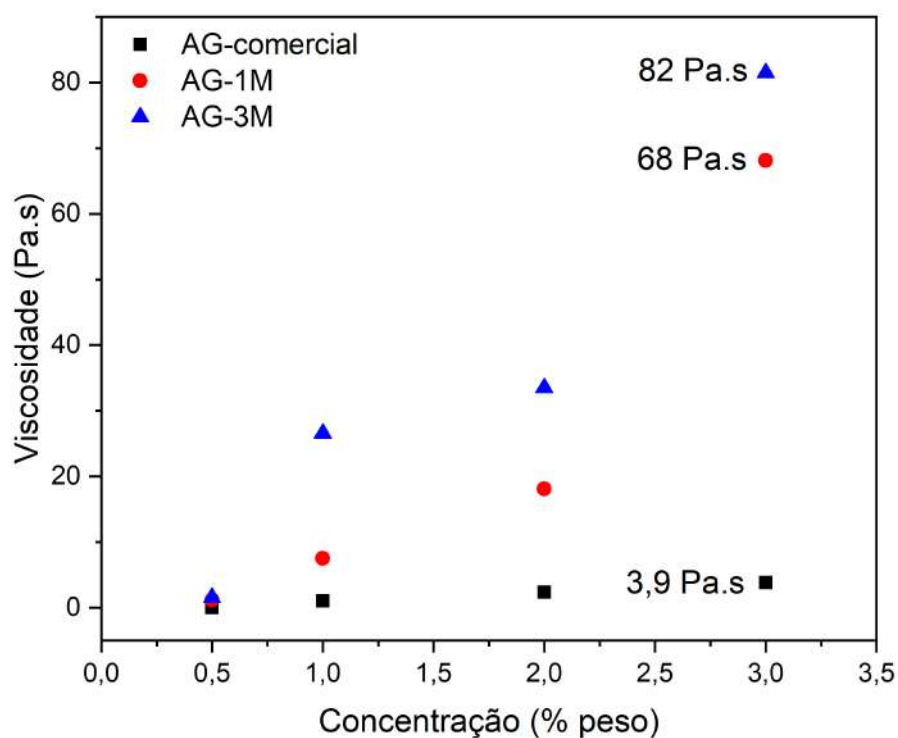


Tabela 6 – Valores de viscosidade para os eletrólitos sintetizados com os biopolímeros agar-comercial, Ag-1M e Ag-3M em diferentes concentrações.

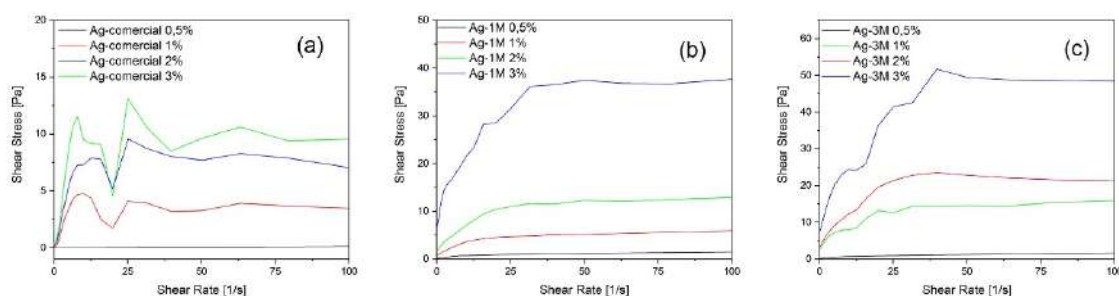
Concentração (%)	Valores de Viscosidade (Pa.s)		
	Agar-comercial	AG-1M	AG-3M
0,5	0,01	1,18	1,58
1,0	1,06	7,54	26,6
2,0	2,4	18,1	33,5
3,0	3,86	68,1	81,5

As propriedades microestruturais e reológicas dos géis à base de agar-agar são descritos pelo modelo da cadeia interligada (*crosslinked network*) (LABROPOULOS e colab., 2002b, a). Neste sentido, três dos quatro grupos hidroxilas ($O_{(2)}$, $O_{(3)}$ e $O_{(4)}$) da 3,6-anidrogalaactose são pontos de interação de hidrogênio com

as moléculas de água para formação da cadeia interligada (LABROPOULOS e colab., 2002a, b). A Figura 35 ilustra bem o efeito da concentração de NaOH (1M e 3M) nas propriedades reológicas do material pelo pronunciado aumento da viscosidade em até 21 vezes para o AG-3M com 3% de concentração em peso. Este resultado é consequência das alterações que acontecem na molécula de agar-agar meio altamente básico 3M. Assim, é sugerido que as modificações da molécula aumentaram as interações de hidrogênio nas moléculas de agar-agar e também com a água, aumentando consideravelmente a viscosidade dos géis. As melhores interações de hidrogênio permitem a formação de estrutura agregada de dupla hélice com maior ordem de montagem nos biopolímeros. Estas duplas hélices, também chamadas de suprafibras, contribuem significativamente para as propriedades elásticas da rede tri-dimensional porque quanto maior a coesão entre as duplas hélices, melhores as propriedades reológicas do biopolímero (ZANG e colab., 2019). Neste sentido, é concluído que as amostras AG-1M e AG-3M apresentam suprafibras mais coesas que as amostras de agar-comercial, como descrito na seção anterior por MEV e imagens macroscópicas dos polímeros secos (**Figura 33**).

A Figura 36 mostra os gráficos de tensão cisalhante pela taxa de cisalhamento. Para todos os géis, o comportamento pseudoplástico foi identificado. Este resultado mostra que o eletrólito, contendo AG-1M, apresentou propriedades viscosas mais homogêneas. É sabido que as macromoléculas apresentam conformações variadas, e portanto, cada segmento da cadeia pode estar submetido a ação de fluxos de velocidade diferentes (Lucas et al., 2001). Por isso, devido à menor capacidade de formação de ligações de hidrogênio da amostra de agar-comercial, os gráficos não apresentam homogeneidade no seu fluxo de escoamento por estar menos dispersa no gel.

Figura 36 – Tensão cisalhante por taxa de cisalhamento para géis em diferentes concentrações de (a) Agar-comercial, (b) Ag-1M e (c) Ag-3M.



5.3 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE POR DESIGN DE EXPERIMENTOS

Esta seção discute a otimização dos parâmetros de síntese dos géis a partir de avaliação de propriedades eletroquímicas (janela de estabilidade eletroquímica e condutividade iônica) obtidas em célula simétrica pt/pt. As amostras também foram avaliadas a partir de voltametria cíclica para avaliação da estabilidade eletroquímica dos eletrólitos.

5.3.1 Janela de estabilidade eletroquímica

As curvas de voltametria linear da Figura 37 foram utilizadas para cálculo da estabilidade eletroquímica dos eletrólitos sintetizados. O platô da curva apresentou sua extensão definida pela voltagem negativa (V_-) e positiva (V_+). Estes valores correspondem ao momento em que a corrente lida pelo sistema diminui ou aumenta bruscamente devido às reações irreversíveis faradaicas (por exemplo, a reação de decomposição água) (ZANG e colab., 2019). Assim, a estabilidade eletroquímica do eletrólito foi determinada como a subtração de V_+ por V_- . Os potenciais calculados foram padronizados segundo a literatura para um erro de corrente de $\pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$ em análises de voltametria com taxa de varredura de 5 mV/s (ZANG *et al.*, 2019), e estão apresentados na Tabela 7. Salientamos que estes valores não são necessariamente os limites exatos para atuação do eletrólito em um supercapacitor, pois outras reações podem ocorrer no dispositivo que não aconteceriam na célula

pt/pt. No entanto, utilizamos estes valores como parâmetro de controle no design de experimentos.

Figura 37 – Curvas de voltametria linear para os eletrólitos 3,5% NaCl e 2% (em peso) de (a) 1M, 1M-2:1, 1M-1:1 e (b) 3M, 3M-2:1 e 3M 1:1.

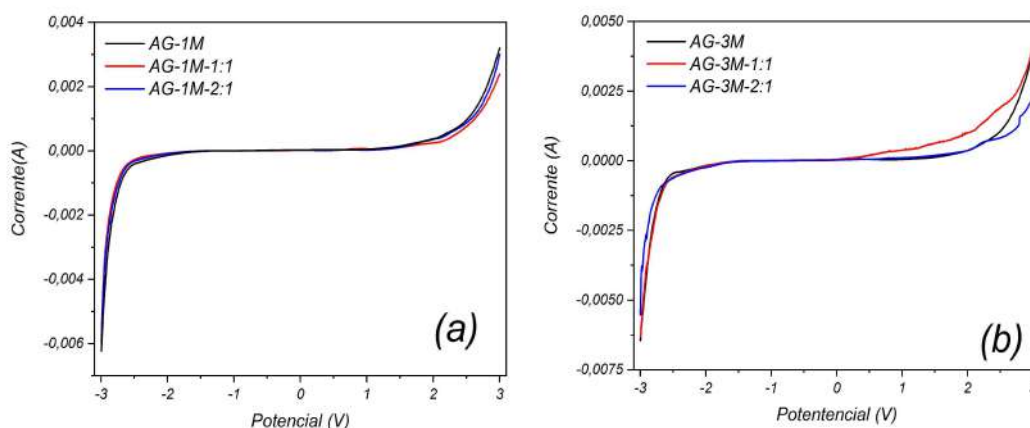


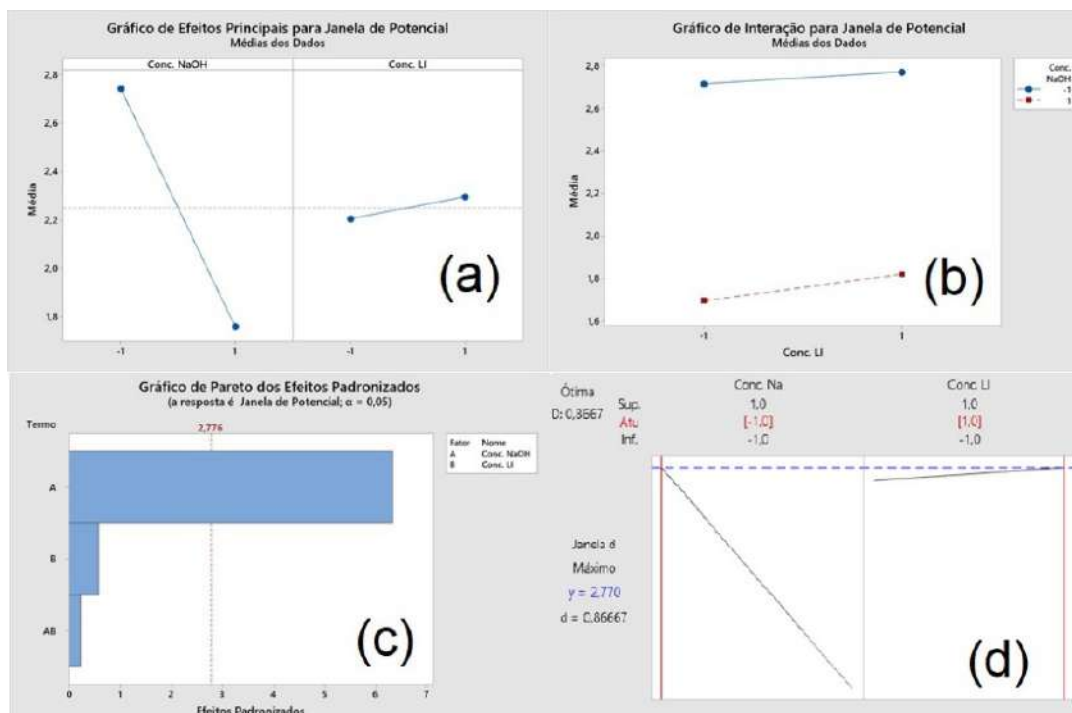
Tabela 7 – Janela de estabilidade eletroquímica para os eletrólitos sintetizados.

Eletrólito	Estabilidade Eletroquímica (V)
Agar comercial	$2,60 \pm 0,12$
AG-1M	$2,80 \pm 0,05$
AG-1M-2:1	$2,72 \pm 0,33$
AG-1M-1:1	$2,82 \pm 0,06$
AG-3M	$1,85 \pm 0,21$
AG-3M-2:1	$1,70 \pm 0,13$
AG-3M-1:1	$1,82 \pm 0,25$

O Design de Experimentos (DoE) 2^2 foi realizado para avaliação da estabilidade eletroquímica em função dos fatores (i) concentração de NaOH e (ii) proporção agar-LI pré-determinados na Tabela 1. Os efeitos principais, interações dos fatores, gráfico de Pareto e otimização do sistema estão mostrados na Figura 38. Como é sabido, os líquidos iônicos são conhecidos por sua ampla janela de potencial, no entanto, os resultados (a e c) indicaram que o efeito da concentração de NaOH se mostrou mais significativo na resposta de estabilidade termodinâmica que o líquido iônico imidazólico. Isto porque a alta concentração de 3M NaOH pode ter sido suficientemente grande para promover processos de degradação irreversíveis do agar-agar. Por outro lado, a concentração de 1M mostrou uma ampla janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito (DEVOS; MATON; STEVENS, 2014). Com base nestes resultados, a melhor resposta de estabilidade eletroquímica do eletrólito

foi definida para o biopolímero tratado com 1M NaOH, onde o eletrólito (AG-1M-1:1) mostrou o melhor desempenho. A regressão linear para resposta de janela de potencial é apresentada na Equação 18, e mostra um R^2 de 64% que sugere um resultado relativamente satisfatório.

Figura 38 – (a) Gráfico dos efeitos principais, (b) gráfico de interação de fatores e (c) gráfico de Pareto e (d) otimização do sistema na resposta de Janela de Potencial.



Equação 18. Regressão linear da janela de potencial.

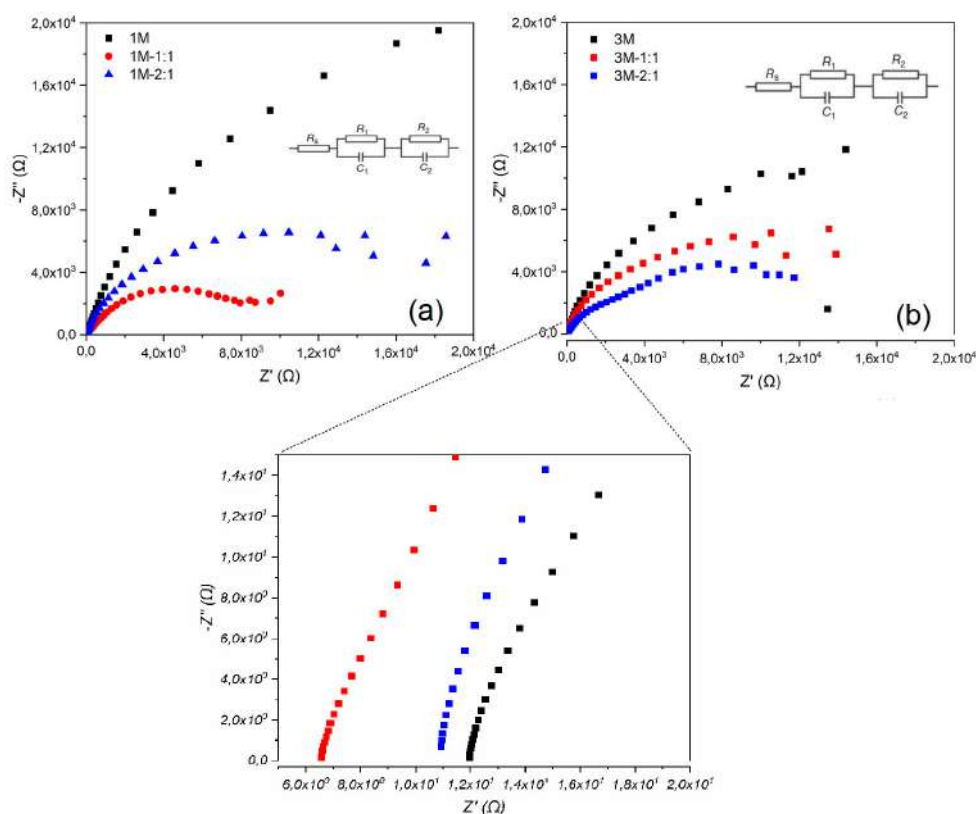
$$\text{Janela de Potencial (V)} = 2,2500 - 0,4925 \text{ Conc. NaOH} + 0,0450 \text{ Conc. LI} + 0,0175 \text{ Conc. NaOH} \cdot \text{Conc. LI}$$

5.3.2 Condutividade iônica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para calcular a resposta de condutividade iônica para temperatura de 25°C dos géis. A Figura 39 mostra as curvas Nyquists com os respectivos circuitos elétricos utilizados para estimativa da resistência total de transporte no eletrólito (DONG *et al.*, 2012). Dois semicírculos foram encontrados na análise, como mostrado na ampliação da **Figura**

39, mostrando duas interfaces de transferências de carga. Por esta razão o circuito utilizado apresenta os valores das resistências R_s , R_1 e R_2 , que correspondem as resistências ôhmica em alta frequência, às transferências na interface eletrodo/eletrólito (menor semicírculo em frequências maiores) e às transferências de cargas no eletrólito (semicírculo maior para menores frequências), respectivamente. A soma de todas as resistências foi utilizada na **Equação 19** para cálculo da condutividade iônica (σ), cujos valores estão apresentados na Tabela 8 em mS.cm^{-1} . Segundo as curvas Nyquist, os eletrólitos com líquidos iônicos mostraram menor resistência ao transporte de carga.

Figura 39 – Espectroscopia de impedância eletroquímica (25°C) para os eletrólitos 3,5% NaCl e 2% (em peso) de (a) 1M, 1M-1:1, 1M-2:1 e (b) 3M, 3M-1:1, 3M-2:1.



Equação 19

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L/A}{R}$$

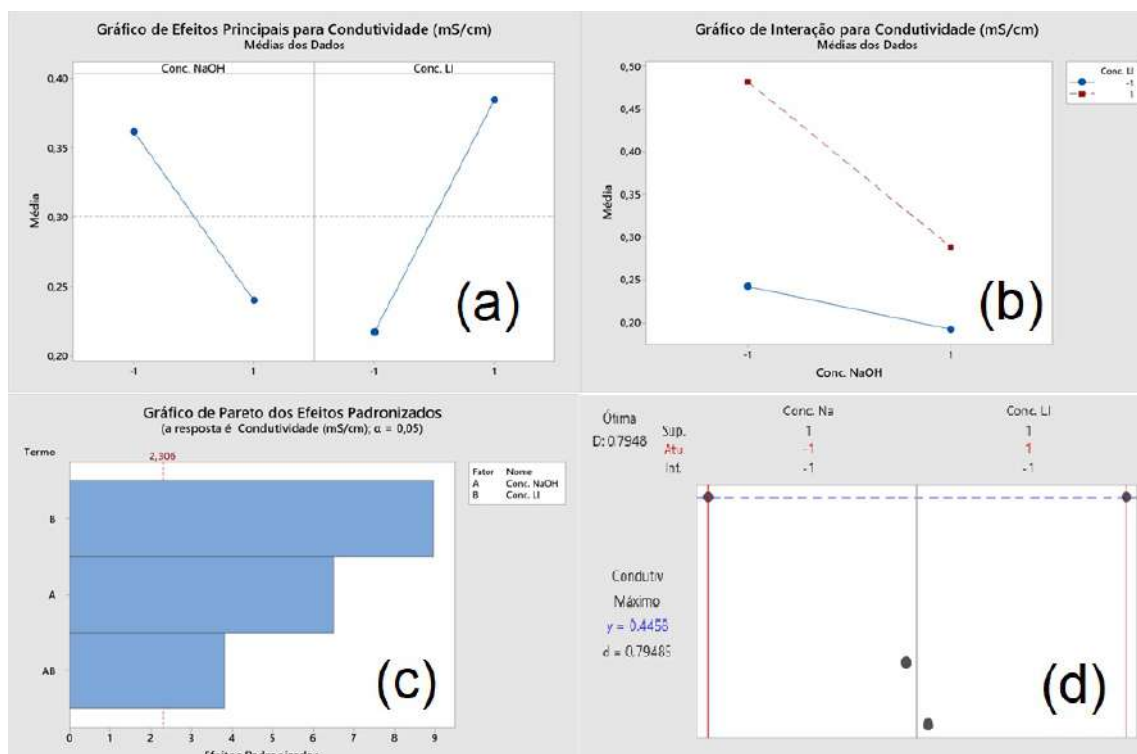
Nesta equação L/A é uma constante da célula eletroquímica, enquanto R foi obtido pelo valor de resistência total da curva de impedância Nyquist.

Tabela 8 – Valores calculados de condutividade iônica para os eletrólitos.

Eletrólito	σ (mS.cm⁻¹)
Agar comercial	0,018 ± 0,002
AG-1M	0,075 ± 0,021
AG-1M-2:1	0,242 ± 0,036
AG-1M-1:1	0,481 ± 0,032
AG-3M	0,051 ± 0,003
AG-3M-2:1	0,192 ± 0,024
AG-3M-1:1	0,288 ± 0,035

O Design de Experimentos 2² (DoE) avaliou a influência dos fatores (i) concentração de NaOH e (ii) proporção agar-LI pré descritos na Tabela 1, na resposta de condutividade iônica. Segundo a Figura 40, os efeitos principais e as interações de segunda ordem para ambos os fatores foram simultaneamente importantes para a resposta de condutividade. A regressão linear com R² de 87% para resposta de condutividade está mostrada na **Equação 20**. A otimização da síntese foi realizada, onde a amostra com melhor propriedade condutiva foi o AG-1M-1:1.

Figura 40 – (a) Gráfico dos efeitos principais, (b) gráfico de interação de fatores e (c) gráfico de Pareto e (d) otimização do sistema na resposta de Condutividade Iônica.



Equação 20. Regressão Linear para condutividade.

$$\text{Condutividade (mS/cm)} = 0,30099 - 0,06092 \text{ Conc. NaOH} + 0,08386 \text{ Conc. LI} - 0,03573 \text{ Conc. NaOH} \cdot \text{Conc. LI}$$

O mecanismo clássico de condução iônica em eletrólitos poliméricos assume a cooperação de dois principais fenômenos (DELHORBE *et al.*, 2017; PHYS, 2019): (i) o relaxamento do segmento da cadeia após os saltos (viscosidade), e (ii) a difusão iônica acoplada à cadeia polimérica (mobilidade). Assim, a associação destes fatores torna complexa a descrição da condutividade de eletrólitos poliméricos porque a condução não acontece por eventos isolados. A seguir elucidaremos as respostas de condutividade iônica dos eletrólitos com base no mecanismo clássico de condução.

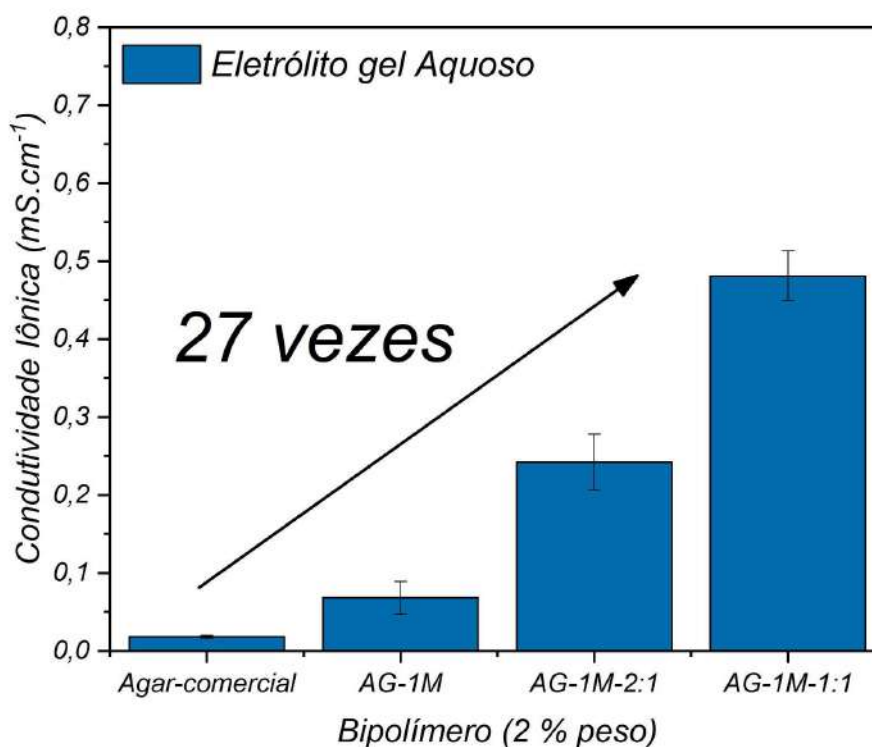
Como discutido anteriormente, o aumento da viscosidade dos eletrólitos melhora as suas propriedades mecânicas, diminuindo problemas de vazamento evaporação do eletrólito, mas também diminui a condutividade iônica do sistema. Pois, altas viscosidades desfavorecem a movimentação de íons por caracterizarem meios

de condução mais resistivos. Assim, comparando-se a concentração de NaOH na modificação dos biopolímeros, sugerimos que as amostras AG-3M diminuam a condutividade das amostras porque aumentaram a viscosidade dos géis (**Figura 35**).

Por outro lado, a condutividade iônica em eletrólitos poliméricos também está relacionada com a mobilidade dos saltos iônicos na estrutura da cadeia polimérica hospedeira. A molécula de agar-agar forma uma dupla hélice capaz de armazenar água no interior da rede biopolimérica, este fenómeno leva a formação de uma rede tridimensional interligada que facilita o transporte iônico (STEPHEN; PHILLIPS; WILLIAMS, 2006). Com isso, as longas difusões de íons acontecem por saltos de um sítio favorável para outro na matriz polimérica. Por esta razão, os géis modificados AG-1M e AG-3M mostraram condutividade superior ao agar-comercial porque aumentaram a interação dos íons (Na^+ e Cl^-) com a rede do biopolímero. Este resultado é verificado pelas microscopias eletrônicas dos géis secos (**Figura 28, 31 e 32**), onde os biopolímeros modificados mostraram uma distribuição mais homogênea de cristais de NaCl na superfície.

Como esperado, a adição de líquido iônico imidazólico aumentou a condutividade iônica do eletrólito. Ao duplicarmos a quantidade de $\text{c}_2\text{mim-I}$ na modificação do agar-agar (AG-1M-2:1 e AG-1M-1:1), duplicamos a condutividade iônica calculada (**Figura 41**). Estudos anteriores foram corroborados a este resultado, onde a condutividade em géis de agar-agar contendo variadas concentrações de KI foi avaliada, indicando ser predominantemente governada pelo número de portadores de carga (SINGH, R. *et al.*, 2016). Além disso, a amostra AG-1M-1:1 alcançou a máxima condutividade de $0,481 \text{ mS.cm}^{-1}$, 27 vezes maior que a de agar-comercial.

Figura 41 – Valores de condutividade iônica para amostras otimizadas.



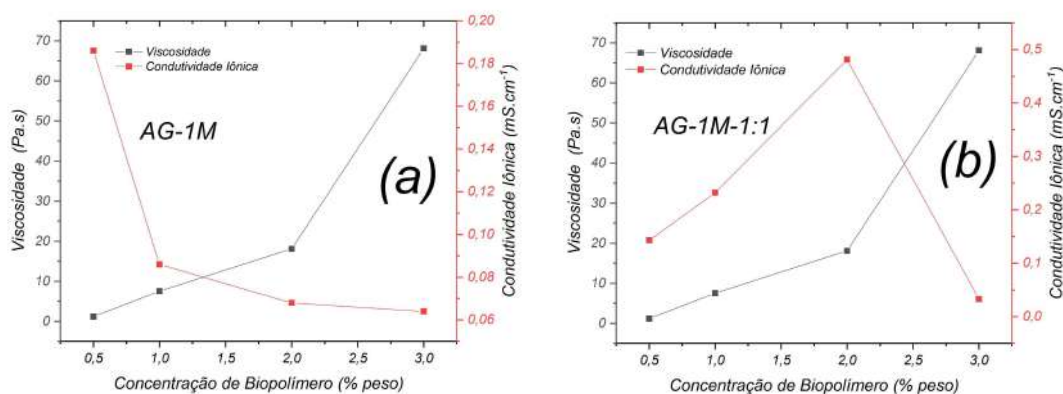
Adicionalmente, além de aumentar o número de transportadores de carga, a modificação de agar-agar com líquidos iônicos tornou o biopolímero mais amorfo (como pode ser evidenciado nas análises térmicas **Figura 26**). Com isso, o tempo de relaxamento da cadeia polimérica foi diminuído no eletrólito (PHYS, 2019; SINGH, R. *et al.*, 2016). Em outras palavras, nos polímeros mais amorfos a mobilidade iônica e a velocidade dos saltos de íons nos segmentos do biopolímero aumentaram devido ao menor o comprimento do transporte, isto é, com maior contribuição da cadeia polimérica (SINGH, R. *et al.*, 2016).

5.3.2.1 Aumento simultâneo de viscosidade e condutividade iônica

Após otimização da síntese, a melhor amostra (AG-1M-1:1 e AG-1M) foi avaliada em termos da concentração de agar-agar e a reposta de condutividade iônica no eletrólito gel. Assim, a Figura 42 mostra a variação da concentração de gelificante

e a resposta de condutividade e viscosidade. O aumento da concentração de (a) AG-1M aumentou a viscosidade do gel, diminuindo a condutividade iônica. Estes resultados corroboram aos dados da literatura que indicam que o aumento de viscosidade diminui a condutividade dos eletrólitos poliméricos (LIEN *et al.*, 2021).

Figura 42 – Gráfico da condutividade iônica pela concentração de gelificante AG-1M e AG-1M-1:1 ao eletrólito.



Em contraste, o aumento da concentração de (b) AG-1M-1:1 até 2% aumentou a condutividade iônica e a viscosidade simultaneamente, com queda abrupta da condutividade após este valor. Sugerimos que a queda da condutividade para maiores concentrações ocorra devido a formação de agregados de íons. Este resultado foi corroborado a análise de condutividade iônica realizada em eletrólitos géis com alta concentração de sais (1M NaCl) e 2% de biopolímero (Tabela 9). Os resultados mostraram maiores valores de condutividade para a amostra de agar-comercial devido à sua baixa viscosidade. Os géis com AG-1M-1:1 com 1M de NaCl mostraram baixa condutividade iônica de 0,035 mS.cm⁻¹, em valores próximos ao eletrólito com 3% Ag-1M-1:1 em água do mar 3,5 % NaCl. Estudos anteriores mostraram uma diminuição da condutividade com o aumento da concentração do sal KI em géis de agar-agar (Singh *et al.*, 2016). Os autores atribuíram este fenômeno à diminuição da dissociação iônica, formando agregados iônicos que contribuem para a diminuição da mobilidade. Assim, com base na literatura e nos resultados apresentados é fortalecida a hipótese de queda na condutividade para maiores concentrações de agar-agar ocorra devido à saturação do sistema e complexação de íons.

Tabela 9 – Condutividade iônica para eletrólitos 1M NaCl com 2% de concentração de gelificante.

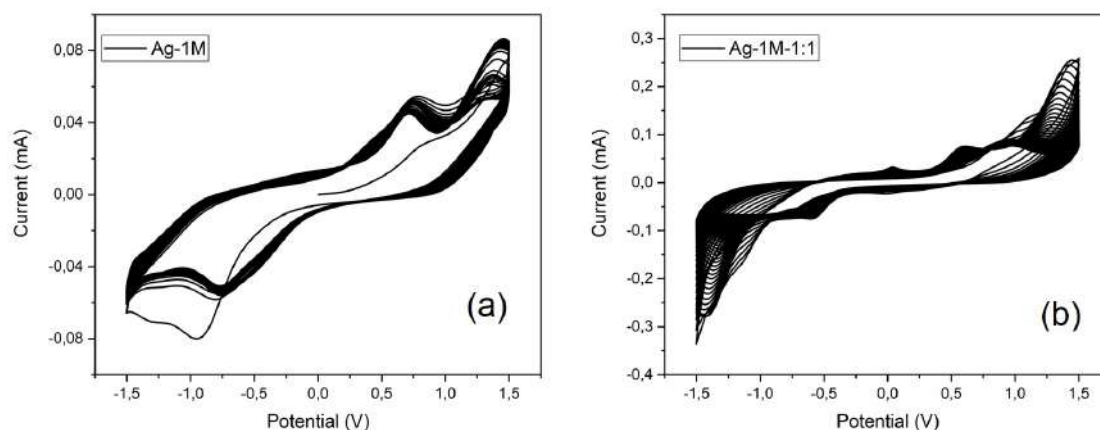
Eletrólito 1M NaCl	Viscosidade (Pa.s)	σ (mS.cm ⁻¹)
Agar-comercial	3,86	0,793±0,042
AG-1M	18,1	0,417±0,038
AG-1M-1:1	Aprox. 18,1	0,035±0,010

5.3.3 Estabilidade eletroquímica dos eletrólitos

Após a otimização dos parâmetros de modificação do agar-agar, os eletrólitos biopoliméricos foram caracterizados por voltametria cíclica para determinar a sua estabilidade após vários ciclos de varredura. A otimização realizada nas seções anteriores foi importante para filtrar os eletrólitos que poderiam aumentar a densidade de energia e de potência dos supercapacitores. Apesar disso, as propriedades avaliadas na célula pt/pt não são suficientes para determinar se o eletrólito atuará nos supercapacitores de forma efetiva. Sendo assim, o estudo avaliou a estabilidade eletroquímica dos eletrólitos com aplicação de 100 ciclos de varredura a 50 mV/s (**Figura 43**).

As curvas de voltametria cíclica determinam parâmetros eletroquímicos que descrevem as reações de redução e oxidação presentes no eletrólito. Os eletrólitos géis AG-1M (**Figura 43a**) mostraram boa estabilidade eletroquímica, com potenciais de oxi-redução para reações quase-reversíveis em ± 1 V. Trabalhos anteriores mostraram os mesmos picos para diferentes células eletroquímicas (LEONES *et al.*, 2012; MENZEL; FRAÇKOWIAK; FIC, 2020). Menzel e colaboradores atribuíram o pico de redução a adsorção de hidrogênio no eletrodo de carbono poroso (MENZEL; FRAÇKOWIAK; FIC, 2020). As reações de oxi-redução do agar-agar precisam ser melhores elucidadas neste trabalho. Por outro lado, a modificação do biopolímero com o c₂mim-I (AG-1M-1:1) promoveu o aparecimento de picos adicionais de oxi-redução em $\pm 0,7$ V (**Figura 43b**), refletindo reações irreversíveis devido a diminuição de intensidade de corrente com o aumento de ciclos promovidos. Portanto, o eletrólito AG-1M-1:1 não mostrou boa estabilidade eletroquímica para atuação em supercapacitores, pois o líquido iônico c₂mim-I se degrada no eletrólito.

Figura 43 – Medida de estabilidade eletroquímica do eletrólito pela aplicação de 100 ciclos de varredura para uma taxa de 50 mV/s nas análises de voltametria cíclica.



A **Figura 44a** mostra o aumento da intensidade de corrente e aproximação dos picos de oxi-redução com o aumento da concentração de c_2mim-I . Estes resultados, em conjunto a voltametria cíclica do c_2mim-I isolado (**Figura 44b**), validam que os picos de oxi-redução adicionais são atribuídos ao líquido iônico. Portanto, os resultados de voltametria cíclica e as análises térmicas confirmam a presença do c_2mim-I na estrutura do agar-agar. Propomos que a reação eletroquímica de decomposição aconteça devido a reações de oxi-redução envolvendo o iodeto, descritas a seguir (CHEN, T. W. *et al.*, 2011):

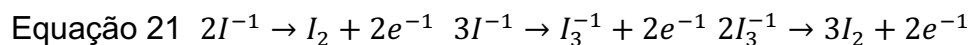
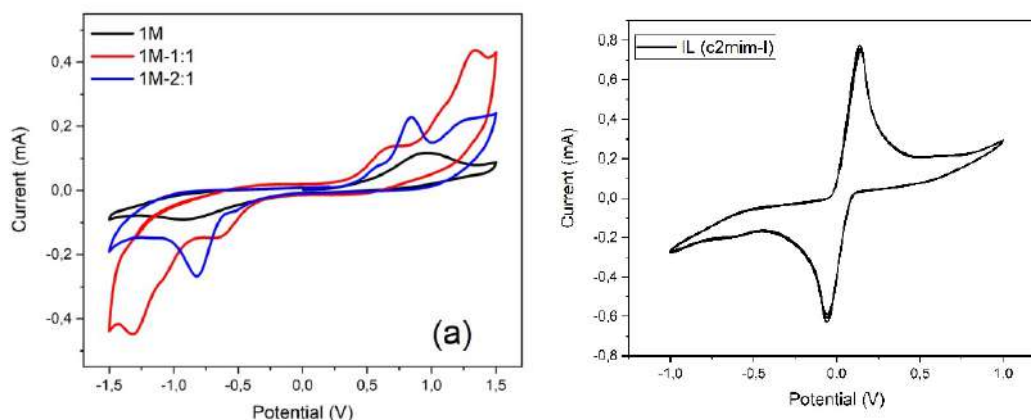


Figura 44 – Curvas de voltametria cíclica com velocidade de 100mV/s para os eletrólitos (a) 1M, 1M-1:1, 1M-2:1 e (b) 3M, 3M-1:1, 3M-2:1.



Diante dos resultados apresentados até esta seção, alterações no líquido iônico podem ser realizadas para evitar a degradação do iodeto. Estas alterações são propostas como perspectivas para a síntese de eletrólitos aquosos géis condutores. Sendo assim, sugerimos a manutenção do cátion c_2mim^+ , para preservar as propriedades de condutividade iônica (YOSHIDA; BABA; SAITO, G., 2007), e troca do ânion I^- pelo BF_4^- , ou por qualquer ânion que mantenha as propriedades hidrofílicas do líquido iônico.

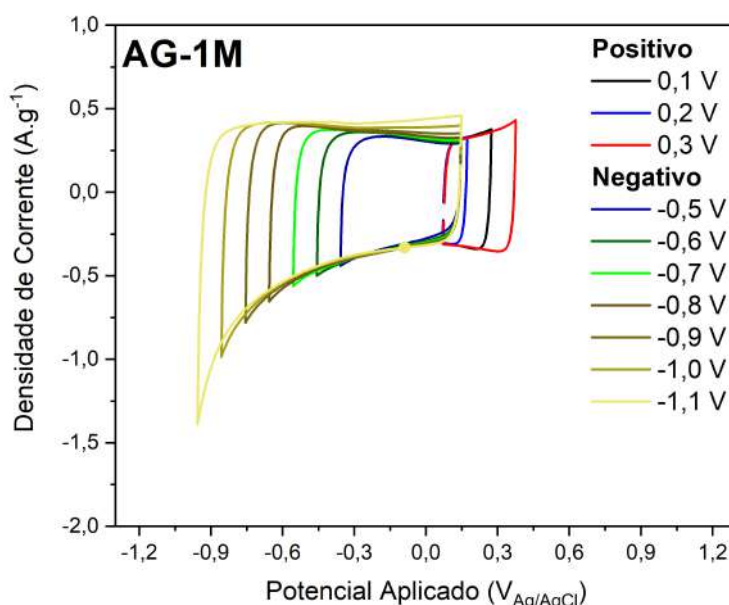
5.4 ELETRÓLITOS GÉIS EM SUPERCAPACITORES

Diante dos resultados apresentados na seção anterior, supercapacitores com o eletrólito AG-1M foram confeccionados e caracterizados. A tensão de operação, ou janela de estabilidade eletroquímica, foi determinada em célula de três eletrodos. Com estes resultados, o balanço de massa e carga entre os eletrodos foi realizado e os supercapacitores foram caracterizados em célula de dois eletrodos para determinação da capacitância, densidade de energia e de potência.

5.4.1 Determinação da tensão de operação

Supercapacitores, com eletrodos assimétricos de carbono ativo (célula de três eletrodos) e eletrólito AG-1M, foram confeccionados e caracterizados a partir de técnicas eletroquímicas. Inicialmente, curvas de voltametria cíclica (**Figura 45**), para diferentes potenciais de varredura, identificaram o limite no qual as reações faradaicas se iniciam no supercapacitor. Sendo assim, o supercapacitor com o eletrólito gel AG-1M mostrou o comportamento de armazenamento de carga a partir do mecanismo de formação de dupla camada elétrica para região de $0,3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ até $-1,1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ($1,4 \text{ V}$ de potencial). Este comportamento é identificado devido ao formato quase retangular das curvas de carga e descarga na voltametria cíclica. A ausência do aumento brusco de corrente caracteriza a ausência de reações Faradaicas. Em um capacitor puro de dupla camada, sem reações Faradaicas, a tensão máxima de operação dos eletrodos individuais (positivo e negativo) ocorre na polarização máxima do eletrodo sem degradação do eletrólito ou eletrodo (MARTINS; MANTOVI; TORRESI, 2021).

Figura 45 – Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor com eletrólito AG-1M para polarização positiva e negativa do eletrodo (5 mV/s de taxa de varredura). Análise obtida célula Swagelok de três eletrodos, com eletrodo de trabalho e contraeletrodo altamente assimétricos e pseudo-eletrodo de referência de Ag/AgCl.

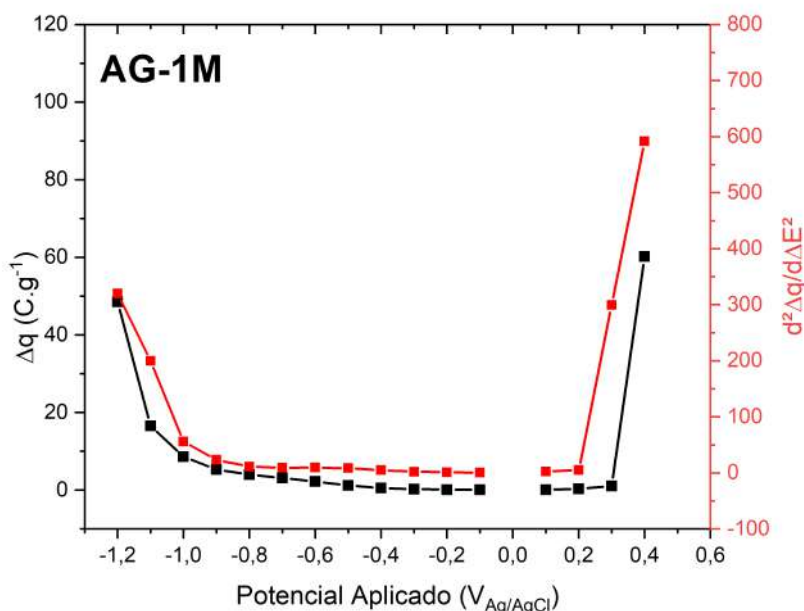


A fim de identificar com maior precisão o início de reações faradaicas e a tensão máxima de operação, a integral das curvas de voltametria cíclica forneceram os valores de carga (q) nos eletrodos positivo e negativo da célula. Com isso, os gráficos de Δq e $d^2\Delta q/d\Delta E$ em função do potencial foram plotados (**Figura 46**), onde Δq é a diferença na carga coulombiana para os processos de descarga e carga obtidos em cada curva de voltametria, e $d^2\Delta q/d\Delta E$ é a mudança em Δq . Estes dados indicaram uma tensão máxima de operação de 1,2 V, isto é, na região entre -1,0 $V_{Ag/AgCl}$ e 0,2 $V_{Ag/AgCl}$. Pois, acima destes potenciais a diferença de carga nos eletrodos aumenta devido à existência de reações faradaicas. Para evitar qualquer reação indesejada, as análises seguiram com a aplicação da tensão de operação de 1,0 V (-0,8 $V_{Ag/AgCl}$ e 0,2 $V_{Ag/AgCl}$).

Usualmente, em potenciais negativos, tem-se as reações de evolução de hidrogênio no eletrodo; por outro lado, para potenciais positivos as reações de evolução de oxigênio acontecem (MARTINS; MANTOVI; TORRESI, 2021). No sistema estudado o supercapacitor atuou bem em potenciais negativos, alcançando máximo valor até os potenciais de evolução de hidrogênio na água. Já em potenciais

positivos, as reações faradaicas se iniciaram muito antes das reações de evolução do oxigênio. Este fato foi atribuído a corrosão dos coletores de corrente de aço inoxidável pelo íon cloreto (Cl^-) do eletrólito, pois, ao final das voltametrias, os coletores mostraram grandes pontos de corrosão quando altos potenciais foram aplicados. Os íons Cl^- são conhecidos por promoverem a corrosão de aços inoxidáveis (SANTA-CRUZ *et al.*, 2019; SANTA CRUZ *et al.*, 2019), e por isso, possuem aplicação limitada em eletrólitos de supercapacitores e baterias (GONG *et al.*, 2017).

Figura 46 – Determinação da tensão máxima de operação do eletrólito a partir dos dados extraídos das voltametrias cíclicas.



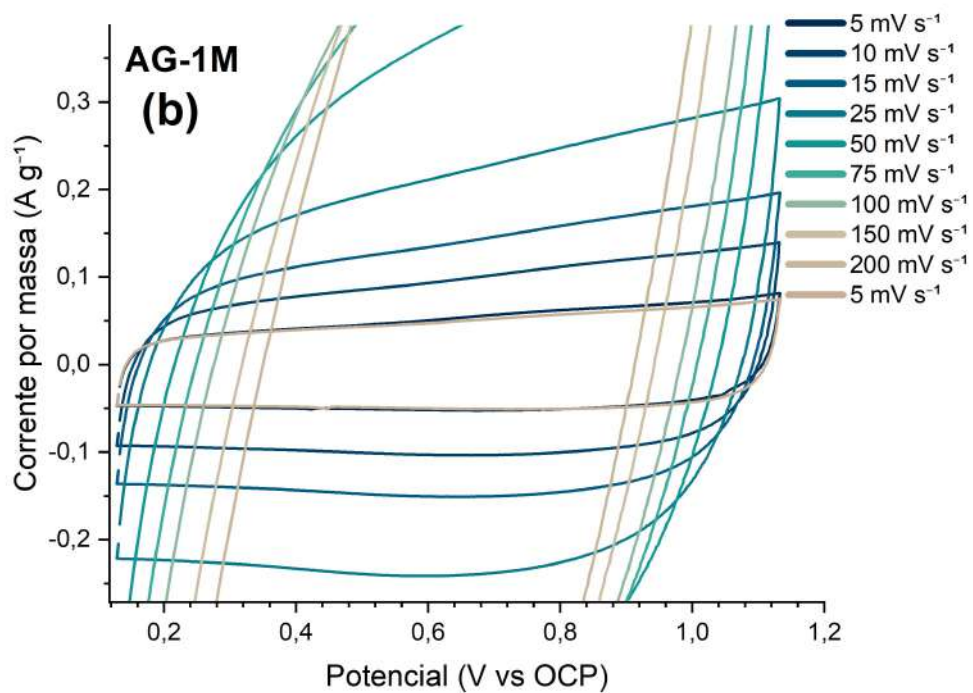
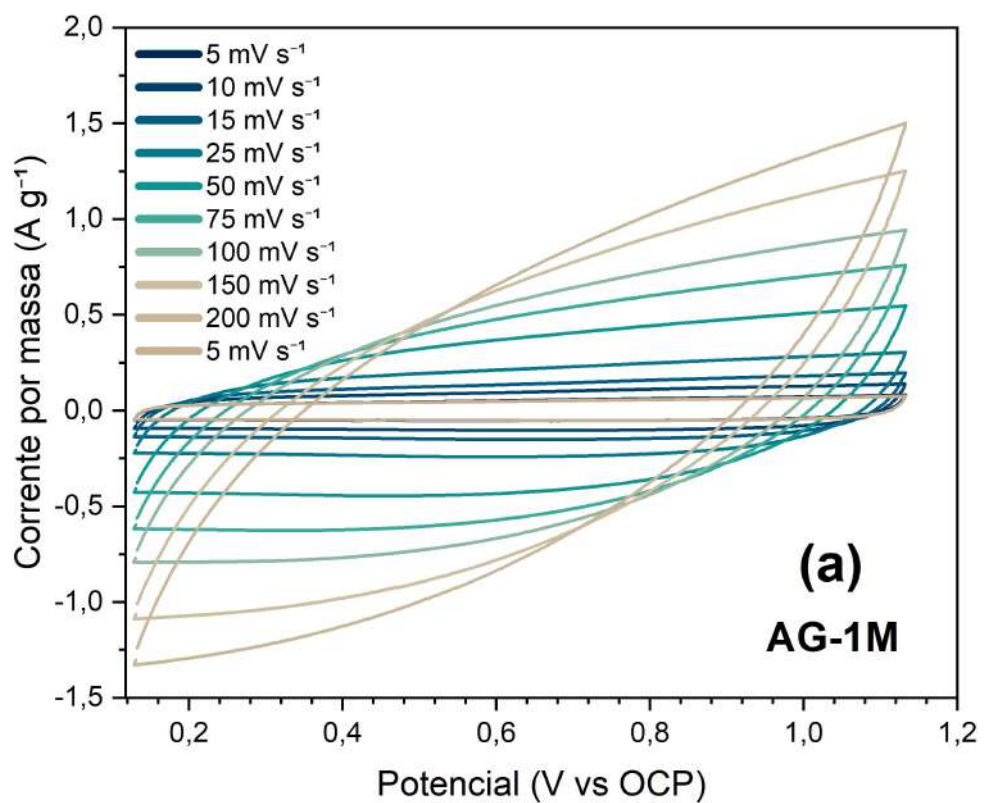
5.4.2 Caracterização do protótipo de supercapacitor

A compensação de carga, a partir de balanço de massa dos eletrodos, foi realizada para a confecção de protótipos de supercapacitores (célula de dois eletrodos). Como visto nas análises anteriores, existe uma assimetria de carga armazenada nos eletrodos positivo e negativo. Neste sentido, um balanço de massa ativa foi realizada para compensar a carga armazenada em cada eletrodo. A razão de

massa ativa nos eletrodos positivo e negativo (m^+/m^-) foi calculada utilizando a carga coulombiana que passa durante o processo de descarga na tensão máxima de operação (MARTINS; MANTOVI; TORRESI, 2021). Neste trabalho, a razão de massa (m^+/m^-) para a tensão $-0,8 V_{ag/AgCl}$ e $0,2 V_{ag/AgCl}$ foi 0,15. Com isso, os protótipos foram caracterizados a partir de análises eletroquímicas para determinação da estabilidade do conjunto eletrodo/eletrólito, cálculo da capacitância, da densidade de energia e de potência.

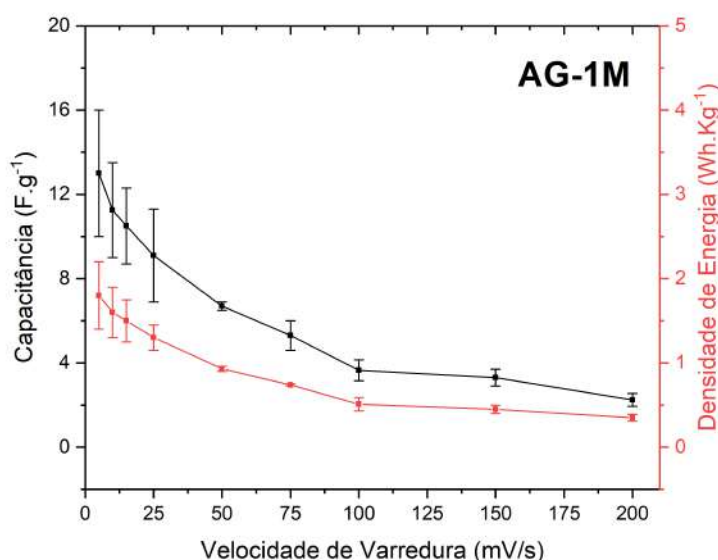
Diferentes velocidades de varredura foram aplicadas nas voltametrias cíclicas apresentadas da **Figura 47**, onde as figuras a e b correspondem a mesma análise, porém com o eixo da corrente em diferentes aumentos. A taxa de varredura do experimento controla a velocidade em que o potencial é varrido. Portanto, rápidas taxas de varredura levam à diminuição no tamanho da camada difusa no eletrodo, e como consequência, maiores correntes são observadas (ELGRISHI *et al.*, 2018). Além disso, em velocidades maiores a curva mostra um aspecto mais achatado, evidenciando uma maior resistividade do sistema. Este resultado mostra que o eletrólito não responde bem em processos de armazenamento de carga muito rápidos. A alta resistência é um problema devido ao efeito ôhmico, onde eletrólitos mais resistivos promoverão um maior aquecimento do dispositivo. A estabilidade eletroquímica foi verificada pela conservação do comportamento de armazenamento de carga após a aplicação de diversos ciclos, de 5 mV/s até 200mV/s e finalizando em 5 mV/s novamente. Como esperado, o aumento da taxa de varredura de 5 mV/s até 200 mV/s aumentou a intensidade de corrente, mas não alterou o comportamento eletroquímico das curvas, mantendo este comportamento novamente em 5 mV/s.

Figura 47 – Curvas de voltametrias cíclicas realizadas em diferentes taxas de varreduras para o mesmo dispositivo.



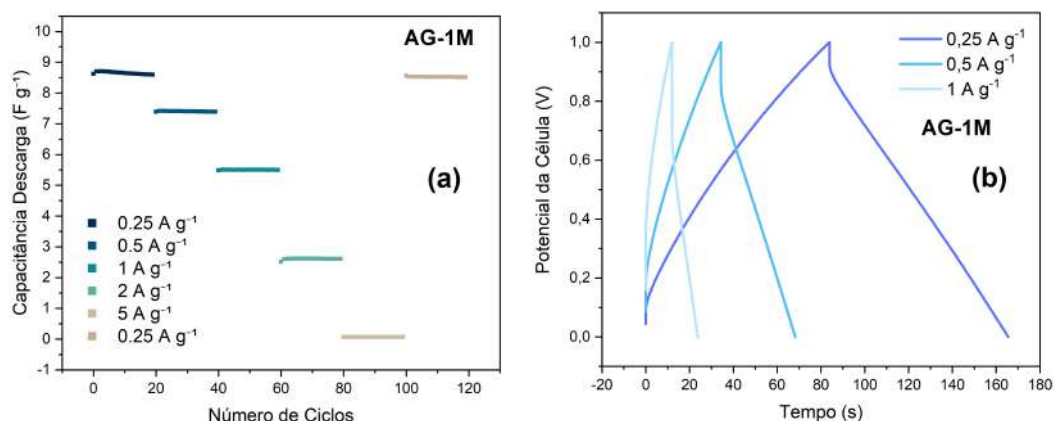
As curvas de voltametria cíclica da **Figura 47** também permitiram calcular a capacitância específica e a densidade de energia dos supercapacitores, cujos valores estão mostrados na **Figura 48**. A capacitância (C) e a densidade de energia (E) foram calculadas. Estes resultados comprovam a relação da carga armazenada com a velocidade de varredura das análises. Em velocidades mais altas, o supercapacitor mostra maior dificuldade de armazenamento de carga devido a maior resistividade do eletrólito altamente viscoso.

Figura 48 – Capacitância específica e densidade de energia calculadas com base em voltametrias cíclicas com diferentes taxas de varreduras.



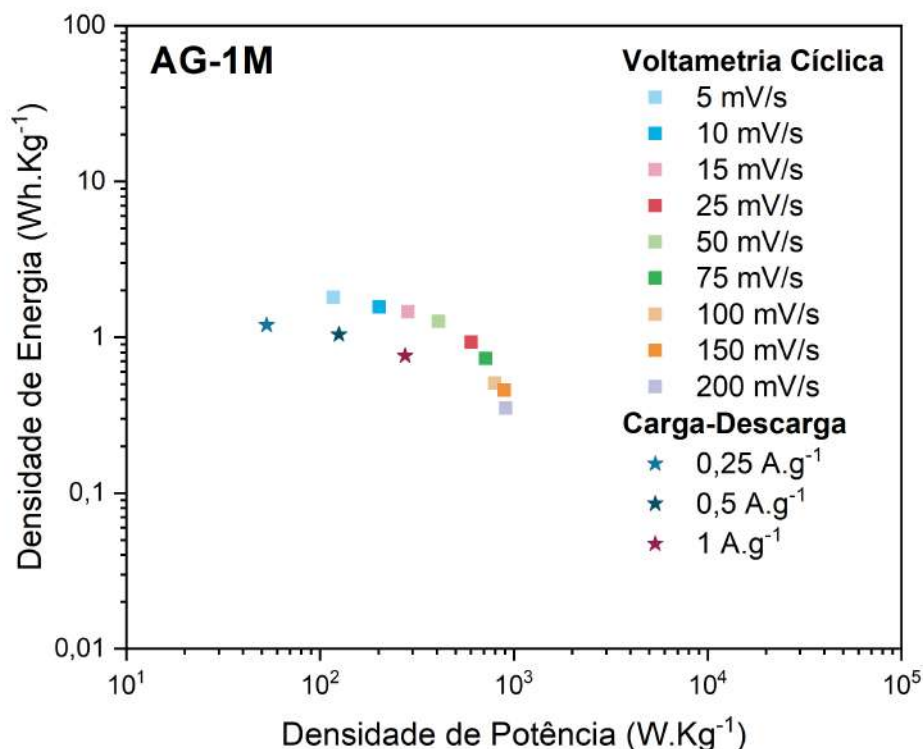
Curvas de carga e descarga galvanostáticas foram realizadas. **A Figura 49a** mostra a capacitância específica calculada, em 20 ciclos de carga-descarga, para diferentes densidades de corrente aplicadas. De forma similar às curvas de voltametria cíclica, o aumento da velocidade no armazenamento de carga (maiores correntes) diminui a capacitância do dispositivo. Os valores de capacitância calculados com auxílio das curvas de carga-descarga corroboram aos valores obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica. **A Figura 49b** mostra os tempos de carga e descarga para as correntes $0,25 A.g^{-1}$, $0,5 A.g^{-1}$ e $1 A.g^{-1}$. As altas velocidades de armazenamento promovida com o aumento da densidade de corrente aplicada, os tempos de carga e descarga foram diminuídos.

Figura 49 – (a) Capacitância de descarga pelo número de ciclos e (b) carga e descarga para diferentes densidades de corrente aplicadas.



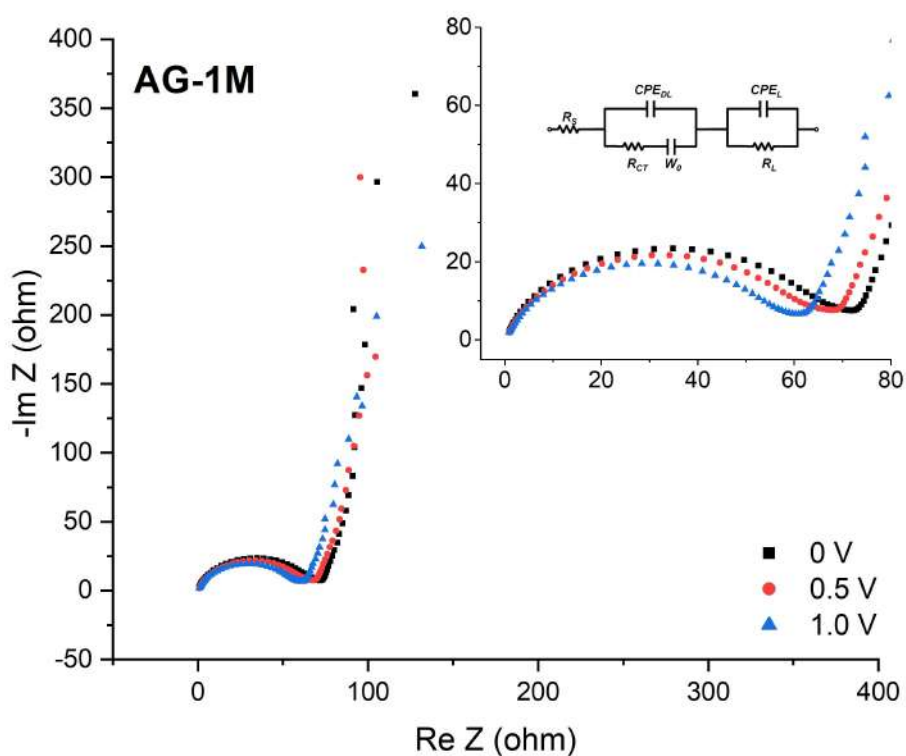
As análises realizadas até aqui permitiram o cálculo da densidade de energia e de potência (P) dos supercapacitores em função da velocidade de varredura (voltametria cíclica) e da densidade de corrente aplicada (carga-descarga). Com isso, o gráfico de Ragone foi plotado na **Figura 50** (MARTINS; MANTOVI; TORRESI, 2021). Estes resultados corroboram a supercapacitores, de dupla camada elétrica, confeccionados com eletrólitos poliméricos não sustentáveis de PVA/ H_2SO_4 ($E = 7 Wh \cdot kg^{-1}$, $P = 300 W \cdot kg^{-1}$ para $1 A \cdot g^{-1}$ de corrente aplicada) (SANDHIYA *et al.*, 2020). Por esta razão, se mostram promissores para aplicações industriais que requisitem densidades de energia e de potência na mesma ordem de grandeza.

Figura 50 – Relação de densidade de energia e de potências calculadas a partir das curvas de voltametria cíclica e de carga e descarga galvanostática.



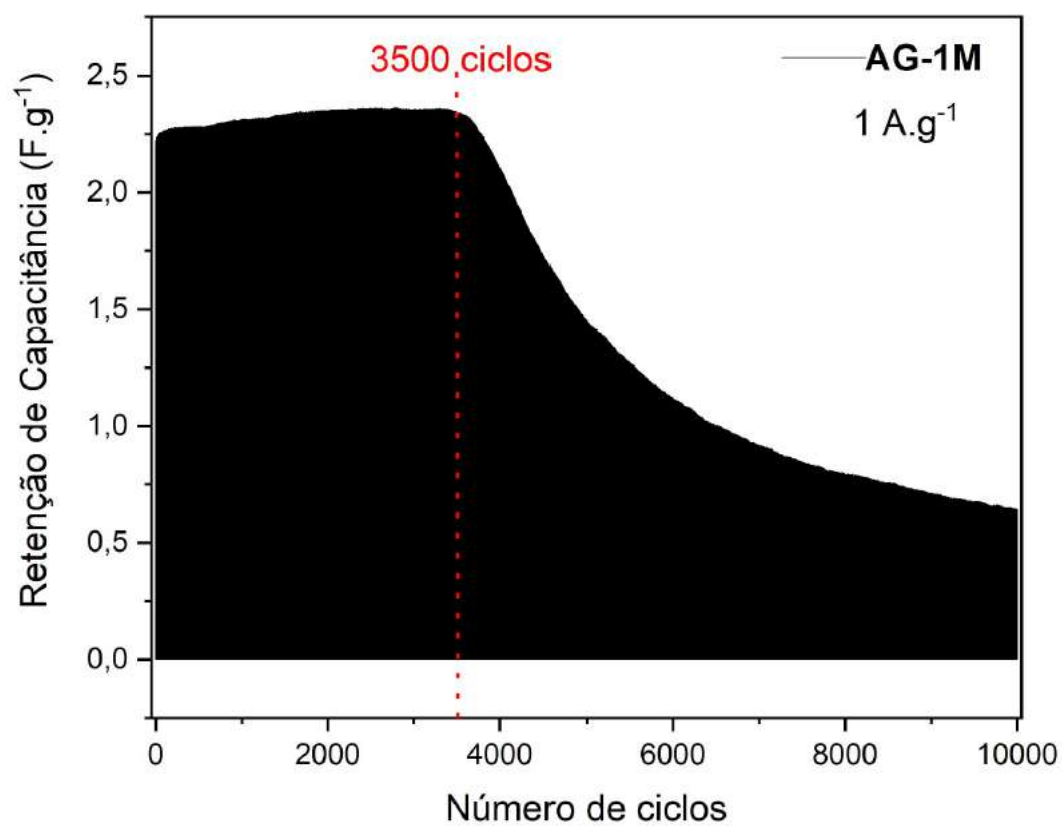
A **Figura 51** mostra os gráficos de Nyquist de impedância eletroquímica, para diferentes potenciais aplicados, do eletrólito AG-1M, e o circuito equivalente que representa as transferências de carga no sistema. As curvas consistem de um semicírculo em altas frequências seguido por uma inclinação em baixas frequências. O semicírculo é atribuído aos processos de transferência de cargas entre o eletrodo e o eletrólito ($CPE_L|R_L$). A inclinação da impedância fornece os dados de impedância de Warburg (W_s), que indica a difusão iônica do eletrólito no eletrodo ($CPE_{DL}|R_{CT}-W_s$). O aumento do potencial aplicado diminui a resistência do primeiro semicírculo e também mostra uma impedância de Warburg menor ângulo. Isto significa que o aumento do potencial aplicado facilita tanto as transferências de carga no eletrodo, quanto a difusão iônica no eletrólito (LIU, X. *et al.*, 2018).

Figura 51 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do supercapacitor com eletrólito gel.



Por fim, o protótipo foi caracterizado quanto ao tempo de atuação e de funcionamento do supercapacitor. A Figura 52 mostra a retenção de capacitância para o número de ciclos de carga e descarga para a densidade de corrente aplicada 1 A.g-1. O supercapacitor com eletrólito AG-1M mostrou um comportamento satisfatório de atuação, com 3500 ciclos de funcionamento.

Figura 52 – Ciclo de vida do supercapacitor AG-1M.



6 CONCLUSÕES

Biopolímeros de agar-agar foram modificados com solução básica e líquido iônico imidazólico para produção de eletrólitos géis poliméricos à base de água do mar (3,5% NaCl) para aplicação em supercapacitores. A modificação e a modificação do biopolímero foram eficientemente realizadas em meio básico NaOH. As análises visuais e de FTIR sugeriram a presença de ligações insaturadas na molécula. Além disso, o FTIR mostrou o aumento de disponibilidade grupos aldeídos (C=O) nas moléculas modificadas, sugerindo a abertura do anel do biopolímero. As análises térmicas mostraram o efeito plastificante do líquido iônico na estrutura biopolimérica. O DRX evidenciou a natureza amorfa do agar-agar.

O tratamento com solução básica aumentou a viscosidade em até 21 vezes dos géis de agar modificado. Este aumento aconteceu devido a maior coesão entre as suprafibras formadas de agar-agar, gerando géis com maior resistência mecânica. As imagens macroscópicas e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos géis secos comprovaram este aumento de coesão das suprafibras. Além disso, o MEV evidenciou a presença de cristais de NaCl dispersos na estrutura do biopolímero, corroborando aos dados teóricos de condução de íons em eletrólitos poliméricos por saltos iônicos na cadeia polimérica hospedeira.

Análises eletroquímicas foram utilizadas para análise dos eletrólitos. A condutividade iônica e janela eletroquímica de potencial dos eletrólitos foram utilizadas como fatores de resposta na otimização da síntese por design de experimentos. As amostras otimizadas AG 1M e AG-1M-1:1 mostraram condutividade iônica máxima de 0,07 e 0,4 mS.cm⁻¹, respectivamente. Sendo assim, a modificação com o líquido iônico aumentou em 27 vezes a condutividade iônica dos eletrólitos. As amostras otimizadas foram avaliadas quanto a estabilidade eletroquímica a partir da aplicação de 100 ciclos de varredura na voltametria cíclica. Os resultados mostraram a instabilidade eletroquímica do líquido iônico c₂mim-I devido à reações de oxirredução irreversíveis do iodeto. Por esta razão, propusemos, como perspectiva, a manutenção do cátion c₂mim⁺ e a troca do íon I⁻ pelo BF₄⁻ para evitar a degradação eletroquímica, mantendo-se a condutividade iônica.

Os supercapacitores de carbono poroso ativo foram confeccionados com eletrólitos AG-1M à base de água do mar. A tensão de operação do dispositivo foi determinada em 1,2 V. A performance dos dispositivos foi avaliada para 1 V de potencial a partir de análises de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática, variando a taxa de varredura ou a densidade de correntes aplicadas, respectivamente. Com isso, os dispositivos evidenciaram um bom desempenho de capacitância ($2,5-11 \text{ F.g}^{-1}$) densidade de energia ($0,4-1,8 \text{ Wh.kg}^{-1}$) e de potência ($17-2565 \text{ W.kg}^{-1}$), com longo tempo de atuação com 3500 ciclos para a densidade de corrente aplicada 1 A.g^{-1} .

Os eletrólitos mostraram resultados comparáveis com a literatura, onde a alta densidade de potência e baixa densidade de energia obtidas são características típicas de supercapacitores. Assim, o baixo valor agregado do material e a sua alta sustentabilidade fundamentam a sua aplicação na produção de supercapacitores em larga escala.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

EFTEKHARI, E. et al. **Ionic Liquid Devices**. 1ª edição. The Royal Society of Chemistry, 2018.

ANASORI, B.; GOGOTSI, Y. **2D Metal Carbides and Nitrides (Mxenes): Structure, Properties and Applications**. Springer, 2019.

ATEF, M.; REZAEI, M.; BEHROOZ, R. **Characterization of physical, mechanical, and antibacterial properties of agar-cellulose bionanocomposite films incorporated with savory essential oil**. Food Hydrocolloids, 2015, v. 45, p. 150–157.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, F. R. S. **An Introduction to Rheology**. 3ª Edição. Elsevier, 1993.

BASUMATARY, K. et al. **Lagerstroemia speciosa fruit-mediated synthesis of silver nanoparticles and its application as filler in agar based nanocomposite films for antimicrobial food packaging**. Food Packaging and Shelf Life, 2018, v. 17, p. 99–106.

BÉGUIN, F. et al. **Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors**. Advanced Materials, 2014. v. 26, n. 14, p. 2219–2251.

BIDEAU, J. LE; VIAU, L.; VIOUX, A. **Ionogels, ionic liquid based hybrid materials**. Chemical Society Reviews, 2011. v. 40, n. 2, p. 907–925.

CANEVAROLO, S. V. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª edição. Artibler, 2002.

CHEM LIBRETEXTS. **Pi Conjugation**. 2019. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_\(Lipton\)/Chapter_1._Electronic_Structure_and_Chemical_Bonding/1.10%3A_Pi_Conjugation](https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_(Lipton)/Chapter_1._Electronic_Structure_and_Chemical_Bonding/1.10%3A_Pi_Conjugation)>. Acesso em 15/04/2022.

_____. **Polymer structure and physical properties**. 2022. Disponível em: <<https://chem.libretexts.org/@go/page/364617>>. Acesso em 15/04/2022

CHEMISTRY STEPS. **Carbohydrates Converting Fischer , Haworth , and Chair forms of Carbohydrates**. Disponível em: <<https://www.chemistrysteps.com/converting-fischer-haworth-chair-carbohydrates/>>. Acesso em 15/04/2022.

CHEN, P. et al. **Graphene oxide enhanced ionic liquid plasticisation of chitosan/alginate bionanocomposites**. Carbohydrate Polymers, 2021. v. 253.

CHEN, T. W. *et al.* **Using PEDOT film modified electrode to monitor iodide and its enhancement of arsenite sensing.** International Journal of Electrochemical Science, 2011. v. 6, n. 6, p. 2043–2057.

CRUZ, M. P.; MEDEIROS, O. M.; MARINHO, G. S. **Alternativas de destinação de resíduo plástico termofixo.** 1º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2008.

DELHORBE, V. *et al.* **Unveiling the Ion Conduction Mechanism in Imidazolium-Based Poly (ionic liquids): A Comprehensive Investigation of the Structure- to-Transport Interplay.** Macromolecules, 2017. v.50.

DEVOS, N.; MATON, C.; STEVENS, C. V. **Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms.** ChemElectroChem, 2014. v. 1, n. 8, p. 1258–1270.

DONG, J. *et al.* **Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles as efficient counter electrodes in quantum dot sensitized solar cells.** Journal of Materials Chemistry, 2012. v. 22, n. 19, p. 9745–9750.

ELGRISHI, N. *et al.* **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry.** Journal of Chemical Education, 2018. v. 95, n. 2, p. 197–206.

FAREGHI-ALAMDARI, R.; MOUSAVI NODOUSHAN, S. A.; ZEKRI, N. **Design, synthesis and characterization of new energetic phthalate plasticizers based on imidazolium ionic liquids.** Journal of Chemical Sciences, 2021. v. 133, n. 3.

GONG, Y. *et al.* **Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors.** Green Chemistry, 2017. v. 19, n. 17, p. 4132–4140.

GOUY, P. M. **Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte.** 1910. n. 1, p. 457–468.

HALL, P. J. *et al.* **Energy storage in electrochemical capacitors : designing functional materials to improve performance.** 2010. p. 1238–1251.

HAUFF, E. VON. **Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics.** Journal of Physical Chemistry C, 2019. v. 123, n. 18, p. 11329–11346.

HELMHOLTZ, H. **Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche.** 1853.

IQBAL, M. Z.; ZAKAR, S.; HAIDER, S. S. **Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020. v. 858.

KANMANI, P.; RHIM, J. W. **Antimicrobial and physical-mechanical properties of agar-based films incorporated with grapefruit seed extract.** Carbohydrate Polymers, 2014. v. 102, n. 1, p. 708–716.

KASAI, N.; KAKUDO, M. **X-Ray diffraction of macromolecules.** Springer, 1999.

KASTURI, P. R. *et al.* **Preparation of starch-based porous carbon electrode and biopolymer electrolyte for all solid-state electric double layer capacitor.** Journal of Colloid and Interface Science, 15 out. 2019. v. 554, p. 142–156.

KHADEM, H. S. El. **Carbohydrate Chemistry: Monossaccharides and Their Oligomers.** Academic Press Inc., 1988.

KIEBOOM, P. C.; BEKKUM, H. Van. **Alkaline degradation of monosaccharides 111". Influence of reaction parameters upon the final product composition.** Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 2020. v. 105, p. 176–183.

LABROPOULOS, K. C. *et al.* **Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part II: gelation behavior of agar sols and Rtting of a theoretical rheological model.** Carbohydrate Polymers, 2002b. v. 50. p. 407-415.

_____ *et al.* **Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part I. Development of a rheological model.** Carbohydrate Polymers, 2002a. v. 50. p. 393-406.

LEONES, R. *et al.* **Investigation of polymer electrolytes based on agar and ionic liquids.** Express Polymer Letters, 2012. v. 6, n. 12, p. 1007–1016.

LIEN, C. W. *et al.* **Optimization of acetonitrile/water content in hybrid deep eutectic solvent for graphene/MoS2 hydrogel-based supercapacitors.** Chemical Engineering Journal, 1 fev. 2021. v. 405.

LIU, L. *et al.* **Polydopamine-assisted silver nanoparticle self-assembly on sericin/agar film for potential wound dressing application.** International Journal of Molecular Sciences, 2018. v. 19, n. 10.

LIU, X. *et al.* **Nitrogen-doped multi-scale porous carbon for high voltage aqueous supercapacitors.** Frontiers in Chemistry, 2018. v. 6, p. 1–10.

LOBREGAS, M. O. S.; CAMACHO, D. H. **Gel polymer electrolyte system based on starch grafted with ionic liquid: Synthesis, characterization and its application in dye-sensitized solar cell.** Electrochimica Acta, 2019. v. 298, p. 219–228.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica.** Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.

MALAGURSKI, I. *et al.* **Mineralized agar-based nanocomposite films: Potential food packaging materials with antimicrobial properties.** Carbohydrate Polymers, 2017. v. 175, p. 55–62.

MAO, B. *et al.* **Normal force controlled rheology applied to agar gelation.** Journal of Rheology, 2016. v. 473.

MARTINS, V. L. *et al.* **An overview on the development of electrochemical capacitors and batteries – part I.** Anais da Academia Brasileira de Ciencias, 2020. v. 92, n. 2, p. 1–28.

_____; MANTOVI, P. S.; TORRESI, R. M. **Suppressing early capacitance fade of electrochemical capacitors with water-in-salt electrolytes.** Electrochimica Acta, 2021. v. 372, p. 1–7.

_____; TORRESI, R. M. **Ionic liquids in electrochemical energy storage.** Current Opinion in Electrochemistry. Current Opinion in Electrochemistry, 2018. v. 9. p. 26–32.

MENZEL, J.; FRĄCKOWIAK, E.; FIC, K. **Agar-based aqueous electrolytes for electrochemical capacitors with reduced self-discharge.** Electrochimica Acta, 2020. v. 332.

MIRANDA, A. M. **Plastic Pollution in the Ocean.** University of Applied Sciences Rhine Waal, 2020.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 8° edição. John Wiley & Sons, 2013.

NAPRYAMY. Part 4. **Carbohydrates as bioorganic molecules.** 2022. Disponível em: <https://biology.univ.kiev.ua/images/stories/Napryamy_pidgotovky/Medicine_ENG/Bulletin_board/news/2018_05_21_Materials_for_Preparations/3_3_Carbohydrates.pdf>. Acesso em 15/04/2022.

NUMAN ARSHID; MOHAMMAD KHALID; ANDREWS NIRMALA GRACE. **Advances in supercapacitor and supercapattery: innovations in energystorage devices.** Advances in Supercapacitor and Supercapattery. Elsevier, 2021.

OUYANG, Q. Q. *et al.* **Thermal degradation of agar: Mechanism and toxicity of products.** Food Chemistry, 2018. v. 264, p. 277–283.

PHYS, J. A. **Ion conduction and relaxation mechanism in ionogels embedded with imidazolium based ionic liquids** Ion conduction and relaxation mechanism in ionogels embedded with imidazolium based ionic liquids. 2019. v. 135102, p. 0–12.

PTAK, S.; ZARSKI, A.; KAPUSNIAK, J. **The importance of ionic liquids in the modification of starch and processing of starch-based materials.** Materials, 2020. v. 13, n. 20, p. 1–19.

- RAG S, A. *et al.* **Laser induced graphene with biopolymer electrolyte for supercapacitor applications.** Materials Today: Proceedings, 2020. v. 48. p. 365-370.
- RAMACHANDRAN, R.; WANG, F. **Electrochemical Capacitor Performance: Influence of Aqueous Electrolytes.** Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions, 2018.
- RATHA, S.; SAMANTARA, A. K. **Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques.** Springer, 2018.
- SANDHIYA, M. *et al.* **Na₂MoO₄-incorporated polymer gel electrolyte for high energy density flexible supercapacitor.** ACS Applied Energy Materials, 2020. v. 3, n. 11, p. 11368–11377.
- SANTA-CRUZ, L. A. *et al.* **Effect of high anodic polarization on the passive layer properties of superduplex stainless steel friction stir welds at different chloride electrolyte pH values and temperatures.** International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2019. v. 26, n. 6, p. 710–721.
- SANTA CRUZ, L. A. *et al.* **Corrosion Evaluation of Duplex and Superduplex Stainless Steel Friction Stir Welds Using Potentiodynamic Measurements and Immersion Tests in Chloride Environments.** Metallography, Microstructure, and Analysis, 2019. v. 8, n. 1, p. 32–44.
- SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. (Balasubramanian). **Materials for supercapacitor applications.** Elsevier, 2020.
- SELVALAKSHMI, S. *et al.* **Biopolymer agar-agar doped with NH₄SCN as solid polymer electrolyte for electrochemical cell application.** Journal of Applied Polymer Science, 2017. v. 134, n. 15.
- SILVA, R. F. DA. **Aplicação industrial de design de experimentos (doe) no estudo de substituição da frita em esmaltes cerâmicos transparentes.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2019.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. **Spectrometric Identification of Organic Compounds-Wiley.** John Wiley and Sons Inc., 2005.
- SINGH, R. *et al.* **Agarose biopolymer electrolytes : ion conduction mechanism and dielectric studies.** 2016.
- STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Food Polysaccharides and Their Applications.** 2º Edição. CRC Press, 2006.
- STERN-HAMBURG, H. O. **Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht.** 1924.
- TAKO, M. *et al.* **The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation.** Food and Nutrition Sciences, 2014. v. 05, n. 03, p. 280–291.

TAN, W.; SABU, T.; ABDUL, K. A. **Polymer Electrolytes: Characterization Techniques and Energy Applications**. Wiley Library, 2019.

VIEIRA, M. P.; HAY, L. L.; SMITH, D. K. **Multi-component hybrid hydrogels – understanding the extent of orthogonal assembly and its impact on controlled release** Chemical Science, 2017. v. 8.

WANG, T. *et al.* **A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation : Process conditions , fundamentals , and physicochemical properties**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. v. 90, n. December 2016, p. 223–247.

XIAO, D. *et al.* **Optimization of Organic/Water Hybrid Electrolytes for High-Rate Carbon-Based Supercapacitor**. Advanced Functional Materials, 2019. v. 29, n. 42.

YIZHAK MARCUS. **Ionic Liquid Properties From Molten Salts to RTILs**. Suíça: Springer, 2016.

YOSHIDA, Y.; BABA, O.; SAITO, G. **Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion : Influence of Structural Variations in Cationic**. J. Phys. Chem. B, 2007. p. 4742–4749.

YUAN, C. *et al.* **A π -conjugated system with flexibility and rigidity that shows environment-dependent RGB luminescence**. Journal of the American Chemical Society, 2013. v. 135, n. 24, p. 8842–8845.

YUN-SHENG YE; JOHN RICKA; BING-JOE HWANG. **Ionic Liquid Polymer Electrolytes**. Journal of Materials Chemistry A, 2013. v. 1, p. 2719–2743.

ZANATTA, M. *et al.* **Ionic Liquid**. 2022. Disponível em: <<https://encyclopedia.pub/4067>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

ZANG, X. *et al.* **High-Voltage Supercapacitors Based on Aqueous Electrolytes**. ChemElectroChem, 2018.v. 6. p. 976-988.

ZHANG, W. *et al.* **Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides**. 2013. v. 20. p. 1502–1505.

ZHAO, Y. *et al.* **Hierarchically Structured Stretchable Conductive Hydrogels for High-Performance Wearable Strain Sensors and Supercapacitors**. Matter, 2020. v. 3, n. 4, p. 1196–1210.

APÊNDICE A – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA: UMA REVISÃO CONCEITUAL E DESCRITIVA DE MECANISMOS DE CONDUÇÃO IÔNICA EM ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS E BIOPOLIMÉRICOS

RESUMO

Atualmente a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica largamente utilizada para caracterização de sistemas químicos, físicos e de engenharia, que utilizam eletrólitos como meio condutor de íons. A explicação destes sistemas é obtida com a descrição de curvas EIE que contêm ricas informações sobre transportes de carga. Diante disso, este trabalho explica aspectos históricos e fundamentais da técnica de impedância, elucidando conceitos básicos e avançados e as suas condições de obtenção para um resultado confiável (linearidade, causalidade e estabilidade). Os gráficos Nyquist e Bode são detalhados devido a sua grande utilização na representação da impedância e por fornecerem dados qualitativos e quantitativos dos processos eletroquímicos. Em seguida, a técnica EIE é associada a circuitos elétricos equivalentes que descrevem os possíveis mecanismos de transporte iônico, como o circuito de Randles. Por fim, a técnica é mostrada como uma ferramenta para o estudo da condutividade iônica em eletrólitos poliméricos e biopoliméricos. Com a plotagem da condutividade iônica em função da temperatura, os mecanismos de transporte podem ser identificados obedecendo aos modelos do tipo Arrhenius e/ou Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) em virtude da sua dependência principal com os saltos iônicos e/ou relaxamento da cadeia polimérica, respectivamente. Estes modelos também ajudam a explicar o comportamento de aumento da condutividade em função da concentração de sal dopante até um valor limite, em que após este valor a condutividade cai em razão da complexação de sais e diminuição de mobilidade da cadeia. Neste sentido, a espectroscopia de impedância eletroquímica é mostrada como ferramenta para o estudo de eletrólitos, pois é uma técnica não-destrutiva e de baixo custo que descreve adequadamente os seus processos eletroquímicos. Esta revisão é, portanto, um material importante para consolidação dos conhecimentos acerca da utilização da técnica EIE no design de eletrólitos poliméricos e biopoliméricos.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância eletroquímica, circuitos equivalentes, mecanismo de condução iônica.

1 INTRODUÇÃO

A eletroquímica é o ramo da físico-química que avalia a relação entre o potencial elétrico, como um fenômeno mensurável e quantitativo, e a mudança química identificada no sistema, onde o potencial elétrico é resultado de uma mudança química particular, ou vice-versa (WANG, S. et al., 2021). Estas reações eletroquímicas estão associadas a diversos campos de pesquisa, dentre eles os sistemas de conversão e estocagem de energia (BYLES et al., 2016; GALVÃO, Rhauane A. et al., 2019; IQBAL; ZAKAR; HAIDER, 2020; SANTA-CRUZ, Larissa A. et al., 2021; SOARES et al., 2018), corrosão de materiais (SANTA-CRUZ, L. A. et al., 2019; SANTA CRUZ et al., 2019), sensores e biosensores (LOGUERCIO et al., 2021; THESING et al., 2016). Neste contexto, muitas técnicas são aplicadas para avaliação das reações eletroquímicas nas diversas aplicações citadas, como voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria, microscopia eletroquímica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Em virtude do grande campo de atuação, a utilização destas técnicas vem se expandindo nas últimas décadas (ELGRISHI et al., 2018; VADHVA et al., 2021; VETTER, 1967; ZABAN; ZINIGRAD; AURBACH, 1996).

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem um papel importante dentre as técnicas de caracterização devido a grande quantidade de informação contida nos seus espectros (LASIA, 2014). Isto porque as técnicas convencionais avaliam corrente, carga elétrica e potencial em função do tempo (SANTA-CRUZ, L. A. et al., 2019; SANTA CRUZ et al., 2019). Em contraste, a impedância avalia estes parâmetros em função da frequência de modulação, geralmente no intervalo entre kHz a mHz, para um potencial (modo potenciostato) ou corrente (modo galvanostato) alternados que são aplicados ao sistema (LI, J. et al., 2020). Os espectros extraídos deste procedimento exibem curvas com informações contidas em cada ponto do gráfico,

sendo passível de utilização para descrição de mecanismos presentes nos transportes de carga e de massa. Pois, estes fenômenos se relacionam com parâmetros de resistência, capacitância ou indutância dos vários componentes de um sistema eletroquímica (BANDARENKA, 2013; BARSOUKOV;; MCDONALD, 2017; GALVÃO, Rhauane Almeida et al., 2019; LASIA, 2014).

Os espectros obtidos são plotados em gráficos do tipo Nyquist (onde a parte real da impedância é plotada em função da parte imaginária) ou do tipo Bode (onde a magnitude do ângulo de fase, ou as partes reais ou imaginárias da impedância, são plotadas em função da frequência) (HAUFF, VON, 2019). Cada um destes gráficos fornece informações complementares ao entendimento das reações eletroquímicas. O gráfico Nyquist é útil para avaliação rápida dos mecanismos de transporte. Enquanto o gráfico Bode descreve parâmetros de impedância relacionados a frequência, elucidando, por exemplo, diferentes tempos de relaxamentos das reações eletroquímicas (SHIN et al., 2018).

Esta é uma técnica importante e amplamente utilizada para descrição qualitativa e quantitativa de mecanismos de transportes, que aborda conceitos teóricos em diferentes áreas. Estes conceitos são fundamentados na matemática complexa e aplicados para a compreensão de sistemas nas áreas da química (TAVARES, F. C. et al., 2018), biologia (GALVÃO, Rhauane Almeida et al., 2019) e engenharia (BETOVA et al., 2002). Por isso, a descrição da técnica EIE é fundamental para a compreensão correta dos fenômenos eletroquímicos que acontecem nos sistemas estudados.

Nesta revisão são analisados os aspectos fundamentais e teóricos da técnica EIE. Para melhor compreensão do estado atual da técnica, um levantamento histórico do desenvolvimento da análise é realizado. As condições necessárias para obter um resultado de impedância com parâmetros confiáveis também são abordadas, contemplando os critérios de linearidade, causalidade, estabilidade e finitude. Os aspectos eletroquímicos, como a formação da dupla camada elétrica nos eletrodos, são compreendidos nesta análise. Ao final, a técnica EIE é descrita como ferramenta para o cálculo da condutividade iônica e descrição de modelos de condução em eletrólitos poliméricos.

2 HISTÓRIA

O estudo da impedância se desenvolveu após a prospecção de importantes conceitos matemáticos, como as transformadas de Laplace e de Fourier e os números complexos (LASIA, 2014). Isto porque essas ferramentas permitiram à engenharia elétrica a avaliação de circuitos elétricos, após os trabalhos de Heaviside a partir de 1872, quando seus artigos sobre o assunto foram publicados no “The Electrician”. Em 1894, o conteúdo foi compilado em livro (HEAVISIDE, 1894), onde o autor aplicou as transformadas de Laplace à resposta transitória de circuitos elétricos, e assim introduziu conceitos de indutância, capacitância e impedância para o tratamento de circuitos elétrico (HEAVISIDE, 1894; OLIVER HEAVISIDE, 1894; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Do ponto de vista da aplicação da impedância a sistemas físicos, o trabalho pioneiro foi o de Nernst em 1894, em que aplicou a ponte elétrica (electrical bridge) inventada por Wheatstone para medição das constantes dielétricas em eletrólitos aquosos e orgânicos (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). A abordagem de Nernst foi logo empregada por outros cientistas para medição de propriedades dielétricas e resistência das células galvânicas (H. AYRES, 1902). Warburg desenvolveu a impedância para transferência de massa, também conhecida como impedância de Warburg (WARBURG, 1899). Isto foi alcançado porque ele mediu a resposta de impedância associada às leis da difusão, descobertas 50 anos antes por Fick. Com o trabalho de Warburg, foi introduzido o circuito elétrico analógico para sistemas eletrolíticos em que a capacitância e a resistência eram funções da frequência.

Assim, novas aplicações da técnica de impedância para reações redox foram permitidas. O conceito de impedância de difusão foi aplicado por Krieger à resposta capacitiva dos eletrodos de mercúrio (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Em 1941, os irmãos Cole e Cole mostraram que a constante dielétrica complexa dependente da frequência pode ser representada como um semicírculo deformado em uma admissão complexa (COLE, K. S.; COLE, R. H., 1941). Frumkin desenvolveu a teoria da dupla

camada elétrica, enquanto Grahame levou esta abordagem a modelagem de circuito equivalente, que foram aplicados para a representação de dados de impedância por Randles e Warburg (GRAHAME, 1947; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Além disso, Dolin e Ershler aplicaram o conceito de um circuito elétrico equivalente aos processos eletroquímicos, no qual os elementos do circuito eram independentes da frequência (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Randles desenvolveu um circuito equivalente para um eletrodo de mercúrio polarizado idealmente, que contabilizou a cinética das reações de adsorção (RANDLES., 1947).

Com a apresentação do circuito elétrico analógico para reações eletroquímicas, a era dos análogos elétricos começou e continua até agora (BANDARENKA, 2013). Isto porque os sistemas eletroquímicos são geralmente representados por circuitos elétricos analógicos contendo resistências, capacitâncias e indutâncias, incluindo alguns elementos distribuídos como, por exemplo, a impedância de Warburg e o elemento de fase constante. O desenvolvimento dos potenciostatos eletrônicos revolucionaram as análises e medições eletroquímicas de impedância. O primeiro potenciostato comercial foi lançado pela companhia americana Princeton Applied Research em 1968 (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Atualmente, os softwares comerciais permitem a modelagem simples de experimentos e resultados de impedância.

No início dos anos 1950 a impedância começou a ser aplicada a reações complexas, envolvendo várias variáveis. Técnicas de regressão complexa não linear, desenvolvidas no início dos anos 1970, foram aplicadas aos dados de impedância por Macdonald et al. (MACDONALD; GARBER, 1977). As abordagens da regressão foram baseadas no uso de circuitos elétricos equivalentes, que se tornou o método predominante para interpretação dos dados de impedância atualmente (GRATZEL; WANG, Q.; MOSER, 2005; HAUFF, VON, 2019).

3 FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

O fundamento básico da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é baseado em um sistema simples de resistores ideais, pois corresponde a oposição do sistema ao fluxo de corrente pela aplicação de um potencial alternado (LVOVICH, 2012; MEDDINGS et al., 2020). Como a resistência elétrica R está relacionada à capacidade de um elemento de circuito resistir ao fluxo de corrente elétrica, a Lei de Ohm (Equação 1) define a resistência pela razão entre a tensão de entrada V e a corrente de saída I :

Equação 1:
$$R = \frac{V}{I}$$

Esta relação é limitada a apenas um elemento de circuito com resistor ideal. Este resistor ideal segue a Lei de Ohm em todos os níveis de corrente, tensão e frequência alternadas. O valor de resistência característica do resistor R (ohm) é independente da frequência, da corrente e do sinal de tensão alternada, embora o resistor ideal esteja em fase com cada um destes elementos.

Um resistor ideal pode ser substituído no circuito por outro elemento ideal que rejeita completamente qualquer fluxo de corrente (GÜNTER et al., 2018). Este elemento é referido como um capacitor ideal (ou indutor), e armazena energia magnética criada por um campo elétrico, que é formado quando dois eletrodos são separados por um meio não condutor (ou dielétrico) (LVOVICH, 2012). Os sinais de corrente e tensão alternadas do capacitor ideal estão completamente fora de fase um com o outro. O valor da capacitância em Faraday (F) depende da área dos eletrodos A , da distância entre os eletrodos d e das propriedades do dielétrico, que são refletidas em um parâmetro de permissividade relativa ϵ . Esta equação é representada a seguir:

Equação 2:
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d}$$

Onde ϵ_0 representa a permissividade elétrica constante no vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2$). O valor de permissividade relativa ϵ representa uma capacidade característica do material analisado de armazenar energia elétrica. Este parâmetro é essencialmente um multiplicador conveniente da constante de permissividade no vácuo ϵ_0 .

Neste contexto, a impedância é um conceito mais geral do que um conceito isolado de resistência ou capacitância, pois leva em consideração as diferenças de fase entre a tensão de entrada e a corrente de saída (modo potenciostato), ou vice-versa (modo galvanostato) (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Assim como a resistência, a impedância é a relação entre a voltagem e a corrente (Equação 3). Por isso demonstra dois importantes comportamentos: (i) a capacidade de um circuito de resistir ao fluxo de corrente elétrica, representando a impedância real; e (ii) a capacidade de um circuito de armazenar energia elétrica, refletida no termo impedância imaginária. A impedância pode ser definida como uma resistência complexa encontrada quando a corrente flui através de um circuito composto de vários resistores, capacitores e indutores (TAN, W.; SABU; ABDUL, 2019). Esta definição é geral porque pode ser aplicada para uma resistência tanto para corrente contínua (CC), quanto para corrente alternada (CA) (LVOVICH, 2012).

Equação 3:
$$Z = \frac{I}{V}$$

Para que a corrente alternada seja medida no sistema, o material é submetido à pequena tensão alternada de milivolts. Assim, o sinal emitido a partir da leitura da CA é dependente da frequência de modulação, o que resulta na resposta de resistência também dependente da frequência.

Usando a relação de Euler (**Equação 4**), é possível expressar a impedância como uma função complexa:

Equação 4:
$$e^{(j\phi)} = \cos\phi + j\sin\phi$$

Se o potencial $V(t)$ é descrito como:

Equação 5: $V(t) = V_0 e^{(j\omega t)}$

A resposta de corrente é:

Equação 6: $I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\theta)}$

Sendo assim, suponha que uma pequena voltagem alternada $v(t)$ é aplicada em uma amostra em contato com dois eletrodos, utilizando-se a relação de Euler:

(a). $V(t)$ é definido como:

Equação 7: $v(t) = v_0 \text{sen}(\omega t)$

Onde v_0 é a máxima voltagem e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular do sinal de corrente alternada.

A corrente alternada resultante que flui através da amostra é dada por (HAUFF, VON, 2019):

Equação 8: $i(t) = i_0 \text{sen}(\omega t + \theta)$

Onde θ é a diferença de fase entre $i(t)$ e $v(t)$

(b). A expressão análoga a Lei de Ohm para a impedância é definida como a razão entre $v(t)$ e $i(t)$:

Equação 9:

$$Z = \frac{v(t)}{i(t)} = \frac{v_0 \sin(\omega t)}{i_0 \sin(\omega t + \theta)}$$

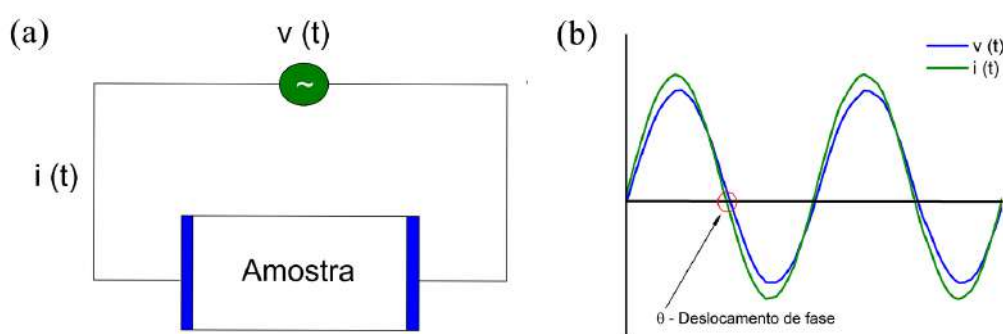
Assim, Z é função da frequência, que possui o ângulo de fase θ e a magnitude de acordo com a **Equação 10**:

Equação 10:

$$|Z| = \frac{v_0}{i_0}$$

A Figura 1 mostra (a) a representação esquemática da aplicação um potencial $v(t)$ com resposta $i(t)$ na amostra de um sistema eletroquímico. Em (b) é ilustrada a função $v(t)$ e $i(t)$ com diferença de fase θ .

Figura 1 – (a) Amostra em contato com dois eletrodos e submetida à tensão $v(t)$, que responde com uma corrente alternada CA. (b) Gráfico $v(t)$ e $i(t)$ com deslocamento de fase θ .



Como mencionado anteriormente, a impedância é uma grandeza complexa, e portanto, é escrita em termos de uma parte real e imaginária. Estes valores complexos podem ser calculados a partir do deslocamento de fase entre o sinal aplicado e a corrente que atravessa o material. Assim, a partir da mudança de fase, é possível

saber o quão resistivo, capacitivo ou indutivo pode ser o material, sistema ou processo eletroquímico.

A grandeza complexa da impedância $Z(\omega)$ possui uma componente real $Z'(\omega)$ e uma imaginária $Z''(\omega)$, sendo definida de acordo com a **Equação 11**.

Equação 11:
$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad j = \sqrt{-1}$$

Aqui, a parte real e imaginária é dada pela **Equação 12**.

Equação 12:
$$Z'(\omega) = |Z| \cos \theta \quad \text{e} \quad Z''(\omega) = |Z| \sin \theta$$

O ângulo de fase θ da impedância $Z(\omega)$ é dado por:

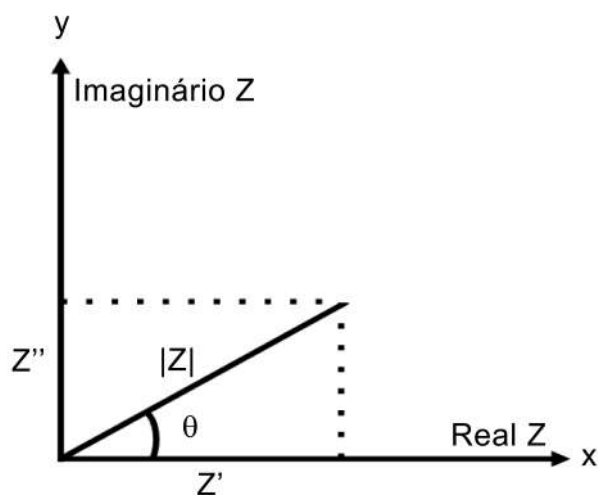
Equação 13:
$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right]$$

Enquanto a magnitude de $Z(\omega)$ é:

Equação 14:
$$|Z| = \sqrt{[Z'(\omega)]^2 + [Z''(\omega)]^2}$$

A Figura 2 mostra o vetor impedância e o ângulo de fase θ entre a componente real Z' e imaginária Z'' do sistema.

Figura 2 – Vetor impedância e o ângulo de fase entre as suas componentes real e imaginária.



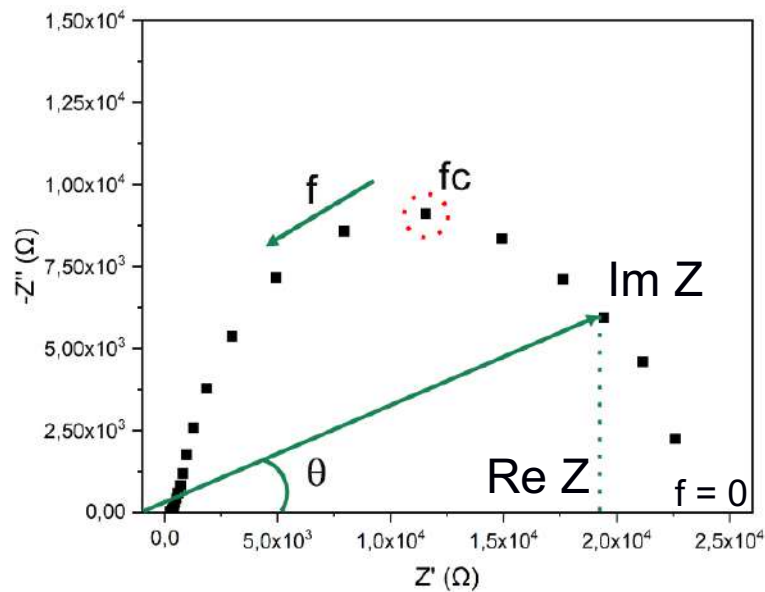
4 ANÁLISE DE DADOS

Nesta seção serão avaliadas as representações de impedância a partir de diferentes gráficos utilizados para a compreensão das respostas eletroquímicas de um sistema.

4.1 GRÁFICO NYQUIST

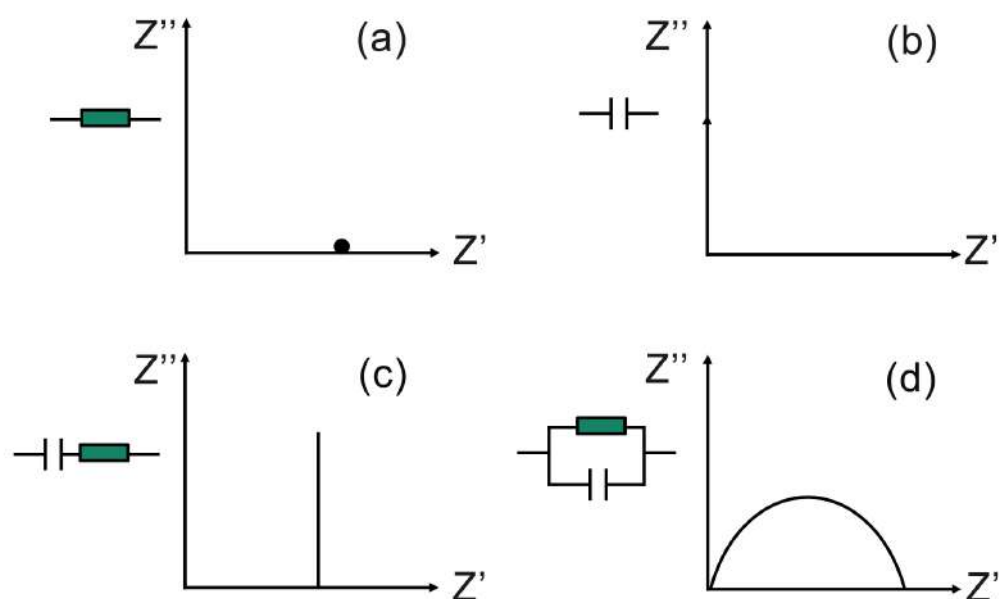
O gráfico Nyquist (Figura 3) mostra os valores obtidos da componente real e imaginária da impedância eletroquímica. Este gráfico pode apresentar diferentes formatos a depender do processo eletroquímico presente. Apesar disso, a formação de um semicírculo, ou mais de um, neste plano complexo ocorre para a representação mais aplicada aos sistemas eletroquímicos.

Figura 3 – Gráfico Nyquist ou diagrama de impedância no plano complexo.



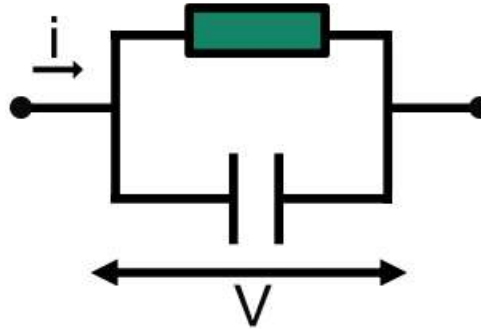
A formação do semicírculo no gráfico Nyquist corresponde a resposta de condução por portadores de carga no sistema, por exemplo as transferências de elétrons na interface eletrodo/eletrólito (ABDULWAHID et al., 2021; GRATZEL; WANG, Q.; MOSER, 2005; HADI et al., 2021). Em contraste, se o semicírculo não aparece, o processo eletroquímico está associado a fatores que são avaliados ao levar em consideração as respostas isoladas de sistemas capacitivos e resistivos. Para isso, é necessário compreender que a situação ideal de impedância se difere da situação real, pois os sistemas reais são representados pela combinação de elementos resistivos e capacitivos, ao contrário do sistema ideal que supõe sistemas resistivos e capacitivos puros. Sendo assim, se uma tensão senoidal é aplicada a um resistor puro de valor R , então a impedância complexa medida é totalmente resistiva para todas as frequências com a magnitude da impedância $|Z|=R$. Por outro lado, se uma tensão senoidal é aplicada em um capacitor puro, a impedância é calculada de acordo com a relação $Z = -j (\omega C)^{-1}$, onde C é a capacitância, e a magnitude da impedância se torna $|Z|=(\omega C)^{-1}$. Estes sistemas geram gráficos Nyquist com diferentes comportamentos do citado anteriormente (AGUEDO et al., 2020), como mostrados na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico Nyquist para um sistema (a) puramente resistivo, (b) puramente capacitivo, (c) com um resistor e um capacitor conectados em série (d) com resistor e capacitor conectados em paralelo.



Um circuito real típico é o $R|C$, que é representado por uma combinação em paralelo de um resistor ideal e um capacitor ideal (Figura 5). Onde o símbolo “|” define uma conexão em paralela. Este circuito equivalente é o mesmo correspondente ao gráfico Nyquist da Figura 3, e está ilustrado a seguir.

Figura 5 – Circuito equivalente R|C.



As impedâncias dos dois ramos em paralelos deste circuito são iguais a constantes de resistência R e $-j(\omega C)^{-1}$, respectivamente. De acordo com a Lei de Kirchhoff para um circuito paralelo, os potenciais em ambos os elementos do circuito são iguais, enquanto a corrente total pode ser calculada a partir da soma das correntes que flui através das ramificações do resistor e do capacitor (HAUFF, VON, 2019; LVOVICH, 2012):

Equação 15:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} = \frac{V(t)}{R} - \frac{\omega C V(t)}{j} = V(t) \left[\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right] = V(t) \frac{1 + (\omega RC)^2}{R - j\omega R^2 C}$$

Sendo assim, a expressão para a impedância resultante é composta de partes reais e imaginárias. Se a parte real é plotada no eixo x e a parte imaginária no eixo y, o resultado é o gráfico Nyquist com um semicírculo, conforme mostrado na Figura 3.

A Figura 3 mostra que os dados relacionados à baixa frequência estão no lado direito do gráfico e às frequências mais altas estão à esquerda. Em geral isto ocorre para dados de impedância, onde geralmente esta grandeza cai conforme a frequência aumenta, no entanto, esta informação nem sempre é verdadeira para todos os circuitos e em todas as frequências de corrente alternada (LVOVICH, 2012). No gráfico Nyquist, a impedância pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$, onde o ângulo entre este vetor e o eixo x é θ , descrito na Equação 13.

A frequência é associada ao parâmetro tempo constante (τ), sendo frequência de característica circular $\omega=1/\tau$ e frequência de relaxamento crítico $f_c=1/2\pi\tau=1/2\pi RC$. Em frequências muito altas, a impedância é completamente capacitiva (altura do semicírculo). Enquanto em baixas frequências se torna completamente resistiva e se aproxima o valor de R (diâmetro do semicírculo). Assim, o ângulo de fase θ tende para -90° em alta frequência e para 0° em baixa frequência. Para este circuito $R|C$ descrito, a frequência crítica f_c corresponde ao ponto de transição onde o ângulo de fase é -45° e $Z'=Z''=R/2$. Para a corrente que passa por um circuito composto de uma combinação paralela de capacitância e resistência, a magnitude de impedância do segmento capacitivo do circuito é dependente do inverso da frequência ω , enquanto a impedância do resistor é independente da frequência. Portanto, são comparáveis dentro da faixa de frequência da análise.

Para frequências superiores a f_c , a parte capacitiva do circuito fornecerá uma impedância que apresenta um caminho de menor para a corrente. Assim, a impedância se torna altamente capacitiva com maiores valores do ângulo de fase. Em frequências alternadas mais baixas do que f_c , o inverso se torna verdadeiro, e a porção capacitiva do circuito terá altos valores de impedância para baixos valores da frequência. Sendo assim, em baixas frequências a corrente começa a fluir predominantemente através do resistor constante, e a impedância total se torna resistiva com o ângulo de fase se aproximando de 0° .

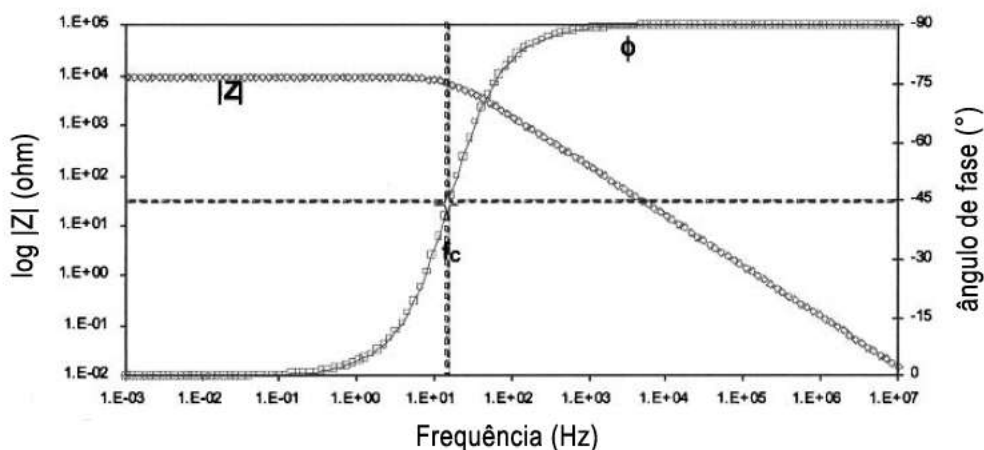
Os gráficos Nyquist são muito úteis na estimativa dos parâmetros de impedância, pois estes espectros, como dito anteriormente, muitas vezes aparecem como arcos únicos ou múltiplos no plano complexo. Estas parcelas do gráfico Nyquist também são muito populares porque fornece uma visão geral sobre os possíveis mecanismos de condução ou fenômenos cinéticos a partir da forma do gráfico. Por exemplo, se o gráfico exibe um semicírculo perfeito (Figura 3), a resposta de impedância corresponde a um único mecanismo de transferência de carga. Já a formação de um semicírculo distorcido indica que um modelo mais detalhado é necessário, enquanto vários loops no gráfico Nyquist indicam que mais de uma constante de tempo é necessária para descrever o processo eletroquímico (LVOVICH, 2012).

No entanto, as informações fornecidas pelo gráfico Nyquist não são completas, uma vez que normalmente não há indicação detalhada da frequência em que a impedância é medida para cada ponto. Além disso, quando os eventos acontecem em intervalos de tempo similares, a sobreposição de semicírculos no gráfico Nyquist é inevitável, o que dificulta a correta interpretação do mecanismo. Para uma apresentação detalhada destes dados experimentais, os pontos no gráfico Nyquist devem ser plotados em função dos valores de frequência, caracterizando os gráficos Bode, discutidos a seguir (HAUFF, VON, 2019).

4.2 GRÁFICO BODE

O gráfico Bode é outro método de apresentação de dados de impedância. Este gráfico mostra o (i) ângulo de fase e o (ii) logaritmo da magnitude de impedância, impedância real ou imaginária, em função do logaritmo da frequência. O gráfico de Bode para o circuito elétrico R|C (Figura 5) é mostrado na Figura 6. Ao contrário do gráfico Nyquist, o gráfico Bode mostra explicitamente informações de frequência e revela um importante comportamento de baixa impedância visto em altas frequências. A inclinação da transição entre assíntotas de baixa frequência e alta frequência podem fornecer informações sobre a natureza da resposta de impedância com características das constantes de tempo bem separadas (LVOVICH, 2012; WANG, S. et al., 2021).

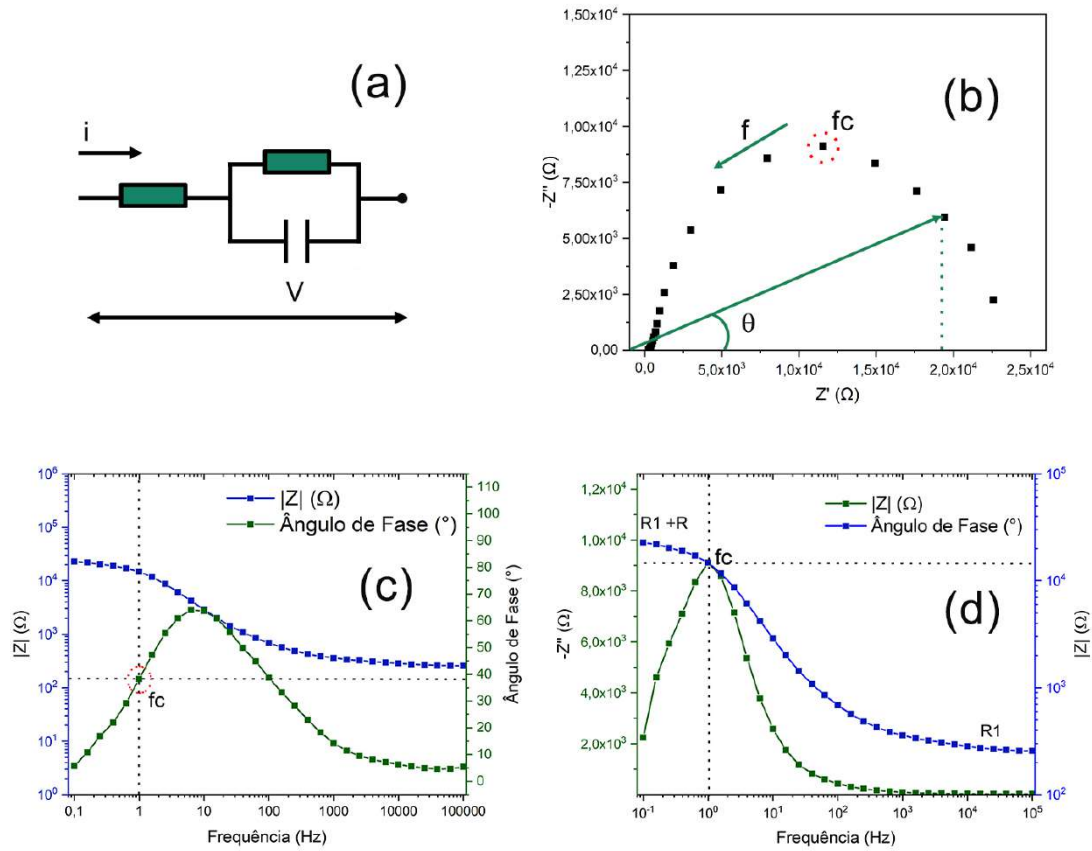
Figura 6 – Gráfico Bode para o circuito R|C.



Fonte: Adaptado (LVOVICH, 2012).

A popularidade da representação do gráfico Bode se baseia em sua utilidade para análise de circuitos. No entanto, para o caso de sistemas eletroquímicos mais complicados, que exibem vários componentes de impedância, muitas vezes é difícil estimar frequências características do gráfico Bode representado pelo logaritmo da magnitude de impedância, como na Figura 6. Assim, são utilizados os gráficos de ângulo de fase porque são sensíveis a parâmetros do sistema e, portanto, fornecem um bom meio de comparar os modelo aos resultados experimentais. Para exemplificar, é suposto o caso do sistema mostrado na Figura 7, em que a resistência R_1 (menor que R) é adicionada em série a uma combinação paralela da capacitância C resistência R , produzindo (a) o circuito R_1 - $R|C$, com os gráficos correspondentes de (b) Nyquist e (c) Bode. O símbolo “-” define uma combinação em série dos elementos no diagrama de circuito equivalente.

Figura 7 – (a) Circuito R1-R|C, (b) gráfico Nyquist e Bode (c) $|Z|$ e ângulo de fase e (d) $-Z''$ e ângulo de fase para o circuito R1-R|C.



Para este tipo de circuito, a presença de resistor, mesmo relativamente pequeno $R_1 < R$, muda significativamente a resposta do ângulo de fase. A alta frequência do ângulo de fase está a 0° , onde a impedância é igual à resistência adicionada R_1 e, portanto, puramente resistiva. Em frequências mais baixas, o ângulo de fase aumenta o valor devido ao aparecimento do efeito capacitivo, chegando a -56° no ponto mais alto e diminuindo para o valor de 0° conforme o resistor R domina novamente em baixas frequências, onde a impedância total se torna igual a $R_1 + R$. A regra descrita anteriormente (seção 4.1 Gráfico Nyquist) para identificar a frequência crítica com base no ângulo de fase em -45° não é mais aplicável, pois a expressão do ângulo de fase depende do parâmetro da impedância real, sempre tendo uma contribuição adicional constante de R_1 . Assim, na frequência crítica, a expressão do ângulo de fase para um semicírculo ideal com raio $R/2$ se torna:

Equação 16:
$$\phi = \arctan \frac{R/2}{R/2 + R_1}.$$

As dificuldades de estimar a frequência característica utilizando o gráfico pode em função do ângulo de fase podem ser solucionadas ao traçar componentes reais e imaginários da impedância em função da frequência (Figura 7 d). A parte real da impedância fornece essencialmente as mesmas informações que estão disponíveis no gráfico da magnitude de impedância $|Z|$ vs. frequência, o qual a assíntota de alta frequência revela a resistência em série R_1 , e a assíntota de baixa frequência mostra a soma das resistências R e R_1 . Como a impedância imaginária é independente da resistência em série R_1 , a parte imaginária da impedância tem uma vantagem significativa de ser capaz de identificar facilmente a frequência característica f_c , correspondendo ao valor de pico da impedância imaginária Z'' (LVOVICH, 2012).

Vários processos com constantes de tempo bem separadas podem ser distinguidos pela presença de diferentes picos no gráfico Bode que plota a impedância imaginária em função da frequência. Além disso, esta representação também é útil para resolver dois processos $R|C$ com uma grande amplitude das componentes resistiva e capacitiva. Isto porque em uma situação em que a impedância de um dos processos é significativamente maior do que as outras, escalas logarítmicas são úteis.

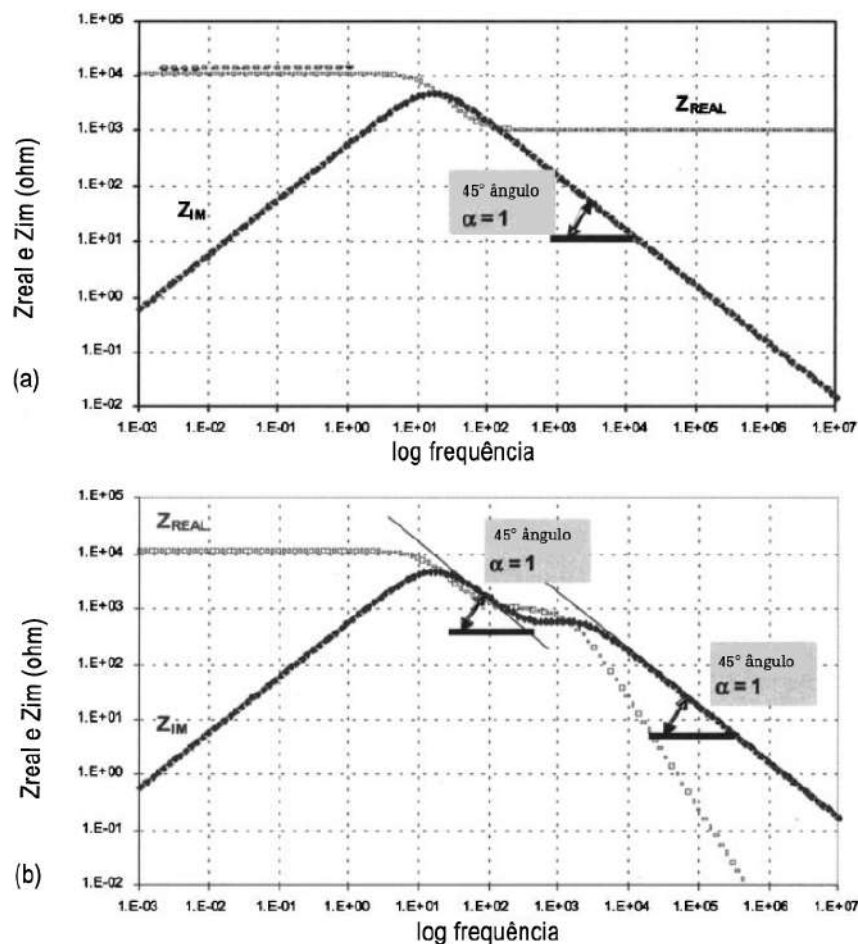
A impedância real e imaginária são plotadas separadamente como funções logarítmicas da frequência na Figura 8. A curva da impedância imaginária Z'' mostra uma forma fácil de identificar os processos distribuídos, onde a capacitância no circuito não é ideal devido à presença de várias dispersões com constantes de tempo similares. Assim, esta plotagem resulta em uma linha reta com uma inclinação constante dentro da faixa de frequência $\Delta \log f$, acima da frequência crítica de relaxamento f_c . O valor da declividade pode ser estimado como:

Equação 17:
$$\alpha = \arctan \left(\frac{\Delta Z''}{\Delta \log f} \right)$$

O valor do parâmetro α é um indicativo do grau de não idealidade e dispersão capacitiva de um único relaxamento. O ângulo de -45° corresponde a $\alpha=1$, indicando que o componente imaginário de impedância Z'' é descrita por um capacitor ideal na Figura 8 (a). O desvio do valor do ângulo de -45° indica um processo não ideal ou

distribuído acontece (α diferente de 1). Essa representação também pode ser usada para diferenciar um semicírculo deformado no gráfico Nyquist devido a dois processos R|C diferentes com um ideal $\alpha=1$ e outro não ideal R|C com $\alpha \neq 1$. A transição visível entre duas dependências lineares com $\alpha=1$ na Figura 8 (b) indica a presença de ao menos dois processos distribuídos com constantes de tempo separadas, como dois circuitos R|C em série. Este tipo de situação aparece no gráfico Nyquist com a formação de dois semicírculos.

Figura 8 – Impedância real e imaginária vs. funções logarítmicas da frequência.

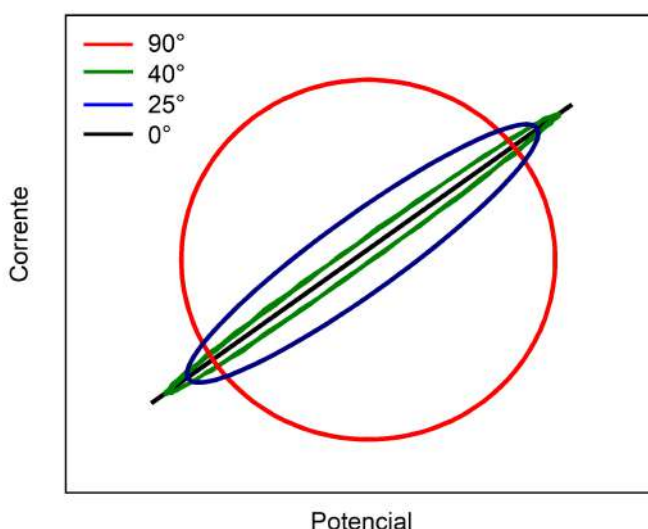


Fonte: Adaptado (LVOVICH, 2012).

4.3 GRÁFICO LISSAJOUS

O gráfico Lissajous é uma representação utilizada para validação dos dados de impedância, que deve obedecer às condições discutidas na seção a seguir. Para que a impedância satisfaça aos critérios básicos de pseudolinearidade, por exemplo, a curva Lissajous deve ser fornecida em formatos de acordo com as curvas da Figura 9, a depender do ângulo de fase θ da impedância.

Figura 9 – Curva de Lissajous para diferentes ângulos de fase.



Após a aplicação de uma perturbação de potencial alternado a um sistema eletroquímico, $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, a corrente obtida é deslocada em fase em relação a tensão: $i(t) = i_0 \cos(\omega t + \theta)$. Ao plotar a tensão no eixo x e a corrente (transformada na tensão correspondente) no eixo y, são obtidas as chamadas curvas de Lissajous. Quando a diferença do ângulo de fase ϕ é zero, uma linha reta em 45° é obtida, e quando a diferença de fase é 90°, um círculo é obtido; para mudanças de fase intermediárias, elipses em diferentes ângulos são obtidas.

5 CONDIÇÕES PARA A ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

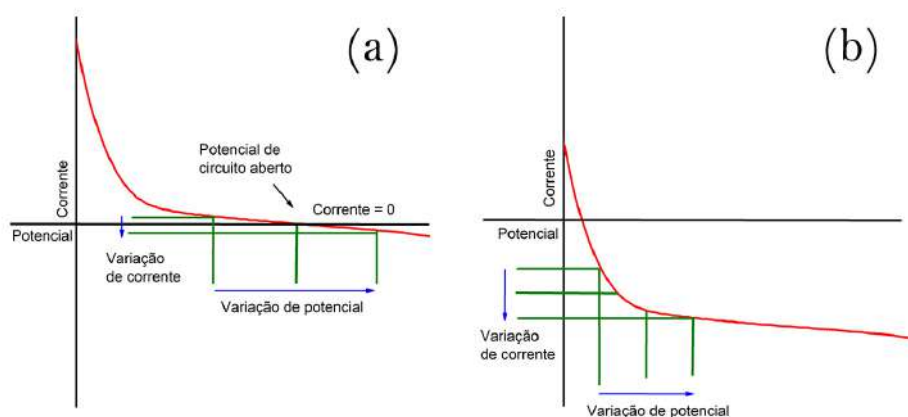
A obtenção de uma impedância com valores corretos requer que a análise satisfaça as relações de Kramers-Kronig (BOUKAMP, 1995; GANTENBEIN; WEISS; IVERS-TIFFÉE, Ellen, 2018; SCHÖNLEBER; KLOTZ; IVERS-TIFFÉE, E., 2014). Estas relações permitem calcular a parte real e imaginária de uma função complexa. Se a componente real ou imaginária do espectro é sabida, a componente complementar pode ser calculada usando esta relação (HAUFF, VON, 2019). Para isso, é assumido que o espectro satisfaça aos critérios de linearidade, causalidade e estabilidade, descritos a seguir.

5.1 LINEARIDADE

Este critério é satisfeito quando a aplicação da amplitude de corrente/voltagem alternada é pequena, gerando a resposta da amostra linear ou assumida linear à perturbação (pseudo linear) (PIRET et al., 2016). Um sistema é linear quando a soma dos sinais de entrada é igual à soma das respostas de saída: $L (af_1 + bf_2) = aL (f_1) + bL (f_2)$. Assim, esta condição implica que o sistema seja descrito por um sistema de equações diferenciais.

Os sistemas eletroquímicos são geralmente altamente não lineares, e a impedância é obtida por linearização de equações usando pequenas amplitudes da perturbação aplicada. A amplitude da voltagem alternada aplicada em geral fica entre 5-25 mV (BARSOUKOV;; MCDONALD, 2017; HAUFF, VON, 2019). Além disso, para sistemas lineares, as respostas são independentes da amplitude. Esta condição pode ser facilmente verificada experimentalmente: deve-se diminuir a amplitude aplicada duas vezes e comparar os resultados. Se a impedância obtida é a mesma, o sistema é linear (HAUFF, VON, 2019). Assim, a representação da linearidade do sistema está mostrada na Figura 10 para a curva de corrente pelo potencial.

Figura 10 – Condição de linearidade para a medida de impedância (a) satisfeita e (b) não-satisfeita.



5.2 CAUSALIDADE

A teoria da casualidade diz que o sistema eletroquímico responde apenas ao sinal de entrada e a nenhum fator externo (HAUFF, VON, 2019). Assim, a medida da resposta da corrente alternada deve ser diretamente relacionada apenas ao sinal de tensão alternada aplicada. Isso também significa que o sistema não gera ruído independentemente do sinal aplicado para $t=0$. Os sistemas causais são chamados de sistemas fisicamente realizáveis. Se um sistema está em repouso e uma perturbação é aplicada em $t=0$, então a resposta deve ser restrita por $\omega \rightarrow 0$. Além disso, a resposta deve ser zero em $\omega \rightarrow \infty$.

5.3 ESTABILIDADE

A impedância é uma técnica que não deve induzir nenhuma mudança irreversível na amostra, e assim, obedece ao critério de estabilidade (HAUFF, VON, 2019), isto é, o estado da amostra não deve mudar significativamente durante a aquisição de dados. Sendo assim, a estabilidade de um sistema é determinada por sua resposta às entradas. Um sistema estável permanece estável até ser excitado por uma fonte externa, e deve retornar ao seu estado original, uma vez que a perturbação

é removida, ou seja, o sistema não pode fornecer energia para a saída independentemente da entrada. Em outras palavras, a energia total gerada pelo sistema não pode exceder a energia total de entrada.

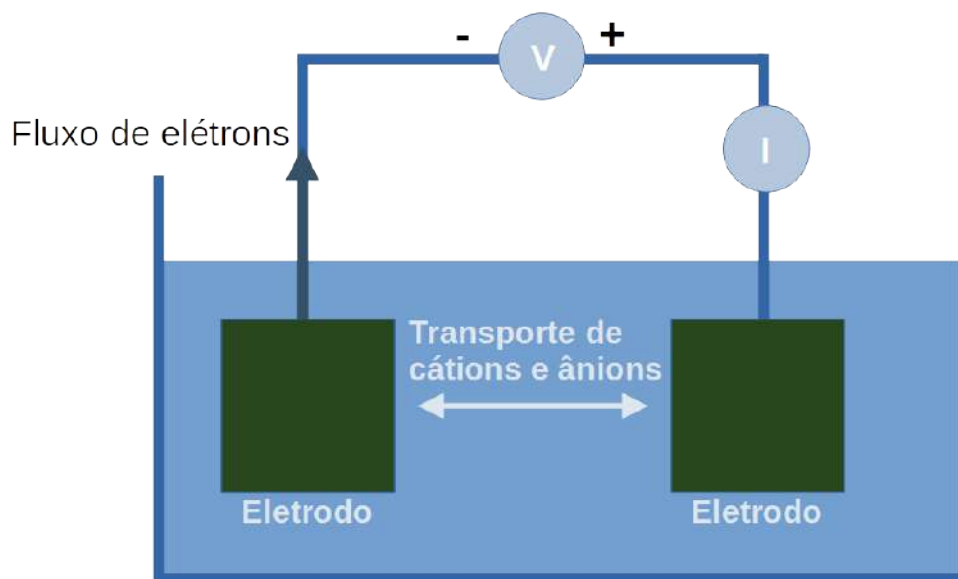
Uma consequência dessa condição é que a função de transferência seja limitada, ou seja, $|Z(\omega)|^2 < A$, onde A é uma constante. Um sistema é considerado estável se sua resposta a excitação de impulso se aproxima de zero depois de um longo tempo ou quando todos os limites de entrada produzem uma saída limitada. A impedância $Z(s)$ deve satisfazer às seguintes condições: $Z(s)$ é real quando s é real (ou seja, quando $\omega \rightarrow 0$) e $\text{Re}[Z(s)] \geq 0$ quando $\nu \geq 0$ (onde $s = \nu + j\omega$). Esta última condição garante que não haja resistências negativas no sistema. Por fim, a impedância deve fornecer um valor finito no intervalo de frequência da medida (HAUFF, VON, 2019).

As medições de impedância também devem ser estacionárias, ou seja, a impedância medida não deve ser dependente do tempo. Esta condição pode ser facilmente verificada pelo registro repetitivo dos espectros de impedância em comparação aos resultados obtidos, e todos devem ser idênticos.

6 ELETROQUÍMICA

O experimento eletroquímico básico de impedância é composto por dois eletrodos em contato com uma solução eletrolítica, em que o sistema fica submetido a uma diferença de potencial entre os eletrodos (Figura 11). Assim, quando o sistema se encontra sob a influência do campo elétrico, a corrente “ i ” passa por um circuito completo, transportando elétrons pelos condutores metálicos e eletrodos, bem como promovendo a migração iônica no eletrólito. Em princípio, quando um elétron é fornecido a uma extremidade do fio, o outro elétron está saindo do outro lado. Além disso, outros sistemas são possíveis com células de três eletrodos, por exemplo.

Figura 11 – Experimento básico de eletroquímica com transporte direcional.

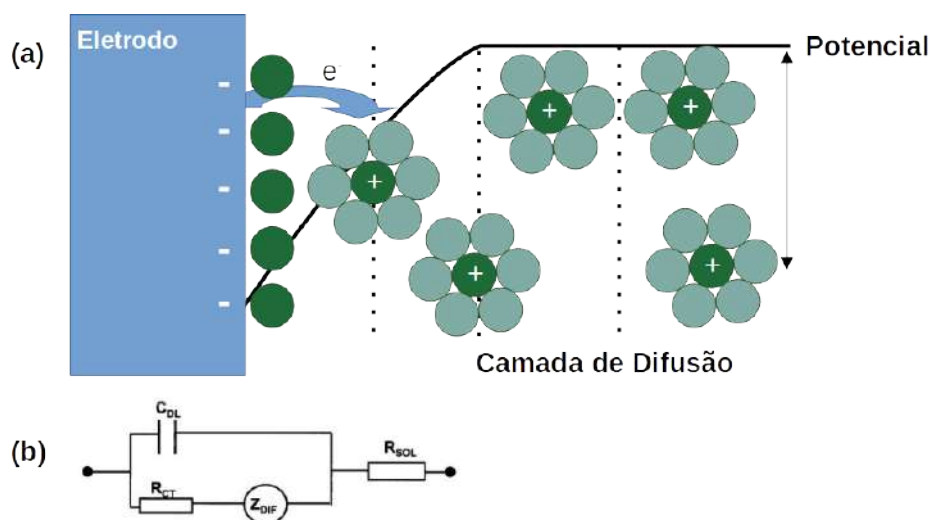


Na interface eletrodo/eletrólito há uma mudança no tipo de portador de carga, isto é, ocorre uma transição entre a condução eletrônica e a condução iônica. A transferência de carga elétrica através da interface solução/eletrodo é acompanhada por uma reação eletroquímica em cada eletrodo, cujo fenômeno é conhecido como eletrólise. A descarga eletroquímica da espécie na interface é determinada por suas propriedades eletroquímicas, como sua capacidade de receber ou de doar um elétron sob a aplicação de uma determinada voltagem (ou potencial eletroquímico). O potencial do eletrodo é essencialmente uma medida do excesso ou falta de elétrons no eletrodo, que é carregado negativamente ou positivamente, respectivamente.

Em termos elétricos, a impedância do sistema acontece para a corrente gerada pelos processos de descarga na interface (Figura 12). Nesta interface é formada uma camada de espessura da ordem de nanômetros, imediatamente adjacente ao eletrodo. A reação de descarga pode ser representada pela resistência R_{CT} de transferência de carga. À medida que as reações eletroquímicas acontecem no eletrodo, as espécies transformadas são transportadas para maiores distâncias, onde a concentração da nova espécie é menor que na interface eletrodo/eletrólito. Esse gradiente de concentração resulta em um processo de transporte de massa por difusão, ocorrendo na camada de difusão, que é espessa e pode ser medida por impedância eletroquímica (DOYLE; MEYERS; NEWMAN, 2000; SIKHA; WHITE, 2007; SINGH, R. et al., 2019). Esta camada é representada por um elemento

complexo de impedância para difusão Z_{DIF} . Neste processo, muitas espécies também são depositadas na interface e não participam das reações no eletrodo. Assim, espécies com cargas de sinais opostos que estão depositadas na interface do eletrodo produzem um acúmulo de carga e uma capacitância de dupla camada elétrica C_{DL} (BANDARENKA, 2013; PAJKOSSY; JURCZAKOWSKI, 2017). Este sistema eletroquímico, entre outros, pode ser representado por componentes de circuitos equivalentes, que descrevem os processos de um sistema.

Figura 12 – a) Reação eletroquímica interfacial com difusão e formação da dupla camada elétrica. b) Representação do circuito elétrico.



7 CIRCUITOS EQUIVALENTES

Os espectros de impedância são geralmente avaliados a partir da sua aproximação com um modulo de circuito equivalente, que fazem analogias a processos cinéticos que acontecem no sistema (LVOVICH, 2012). Assim, inicialmente os dados de impedância são extraídos das amostras e, em seguida, esse resultado é comparado aos circuitos elétricos equivalentes já conhecidos. A escolha do melhor circuito deve ser realizada de acordo com aquele que promova uma adequada aproximação, ou fitting, com os dados experimentais. Os circuitos equivalentes são geralmente escolhidos com base no conhecimento intuitivo do sistema eletroquímico,

desde que sejam baseados nas propriedades químicas e físicas do sistema e não na escolha arbitrária de elementos de circuito.

A Tabela 1 mostra os elementos de circuito comuns, a equação para sua relação corrente e tensão e a sua impedância (HAUFF, VON, 2019; LVOVICH, 2012). A maioria dos elementos de circuito são elementos elétricos comuns como resistores, capacitores e indutores. Estes componentes básicos de impedância se comportam como elementos ideais. Assim, a impedância de um resistor é independente da frequência e tem apenas uma componente real de impedância. Como não há a componente imaginária, a corrente que atravessa um resistor está sempre em fase com a tensão. Por outro lado, a impedância de um indutor aumenta com o aumento da frequência. Estes indutores apresentam apenas uma componente imaginária de impedância, e como resultado, um indutor e a corrente estão defasados em $+90^\circ$ em relação à tensão. O comportamento da impedância vs. frequência de um capacitor é oposto ao de um indutor. A impedância de um capacitor diminui à medida que a frequência aumenta. Estes elementos apresentam apenas uma componente imaginária de impedância, e assim, a corrente que atravessa um capacitor está defasado em -90° em relação à tensão.

Tabela 1 – Elementos de circuitos ideais utilizados como modelos.

Componente	Elemento Equivalente	Corrente vs. Voltagem	Impedância
Resistor	R (ohm)	$V = IR$	R
Capacitor	C (F, ou ohm ⁻¹ s)	$I = C \, dV/dt$	$1/j\omega C$
Indutor	L (H, ou ohm.s)	$V = L \, di/dt$	$j\omega L$
Difusão infinita	Z_w (ohm)		$R_w/\sqrt{j\omega}$
Difusão Finita	Z_0 (ohm)		$R_d \tanh \left(\sqrt{(j\omega L^2)/D} \sqrt{(j\omega L^2)/l} \right)$ $R_d \coth \left(\sqrt{(j\omega L^2)/D} \sqrt{(j\omega L^2)/l} \right)$
Elemento de fase constante	Q [ohm-1s ^α]		$\frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$

Fonte: Adaptado (LVOVICH, 2012).

A análise de impedância é uma tentativa de representar um fenômeno complexo combinando elementos químicos, físicos, elétricos, e componentes mecânicos em termos puramente elétricos. Os dados de impedância são frequentemente comparados a um circuito equivalente composto de elementos de circuito, que por sua vez são relacionados aos processos físicos que acontecem no sistema. Em muitos casos, o circuito com elementos ideais, como resistores e capacitores, pode ser aplicado para estudo, no entanto, elementos de circuito distribuídos podem se tornar necessários para descrever a resposta de impedância de sistemas reais. Esses elementos distribuídos são, por exemplo, o elemento de fase constante e as difusões de impedância de Warburg (HAUFF, VON, 2019).

Um circuito simples, chamado de circuito de Randles (Figura 13), contém uma resistência R e um capacitor C ligados em paralelo. A combinação em paralelo do elemento R e C leva a impedância $Z(\omega)$:

Equação 18:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{1/j\omega C} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

Consequentemente,

$$\begin{aligned}
 Z(\omega) &= \frac{R}{1 + j\omega RC} \\
 &= \frac{R - j\omega R^2 C}{1^2 + (\omega RC)^2} \\
 &= \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - \frac{j\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \\
 &= Z'(\omega) - Z''(\omega)
 \end{aligned}$$

Equação 19:

Com os valores de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$, a razão entre estas grandezas é dada por:

$$\text{Equação 20: } \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} = \omega RC$$

Com a eliminação de ω na **Equação 19** e **Equação 20**, a relação de Z' e Z'' é dada por:

$$\text{Equação 21 } [Z'(\omega) - (R/2)]^2 + [Z''(\omega)]^2 = (R/2)^2$$

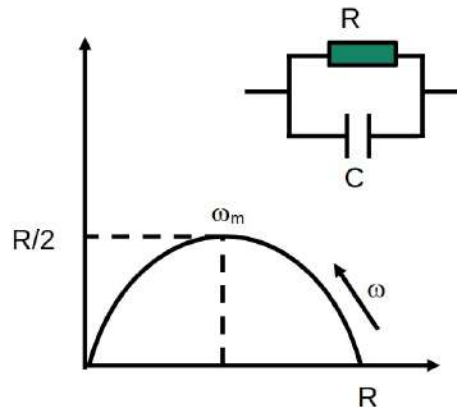
A equação acima representa uma função com semicírculo de raio $R/2$. O máximo ponto do semicírculo, consequentemente a máxima frequência angular é dada por:

$$\omega_m RC = 1$$

$$\text{Equação 22 } \omega_m = 1 / RC$$

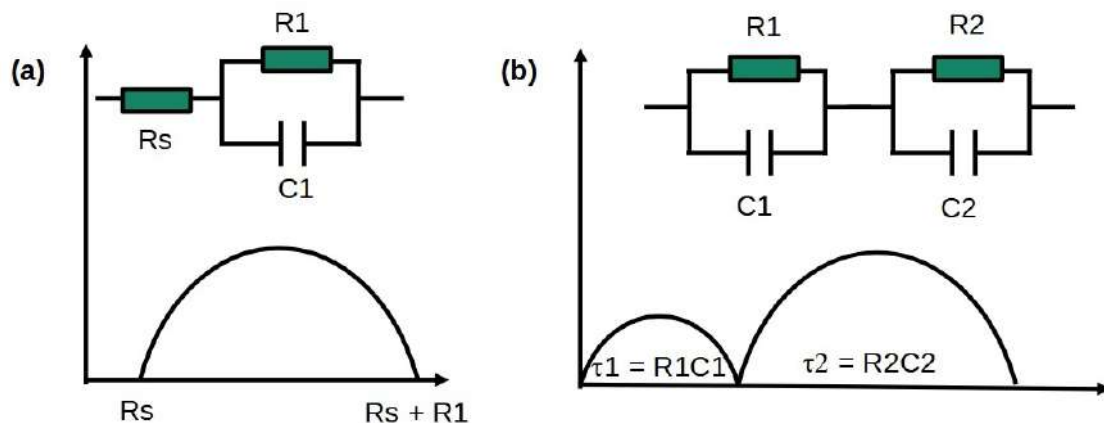
Onde o termo RC é o tempo constante ou tempo de relaxamento, geralmente denotado por τ .

Figura 13 – Circuito de Randles.



No entanto, a depender do sistema estudado, podem ocorrer o aparecimento de mais de um semicírculo com tempos constantes. A Figura 14 ilustra a combinação em série de diferentes circuitos RC . Além disso, é ilustrada a resistência R_s , que corresponde a resistência da solução. Este sistema fornece dois tempos constantes diferentes (ZABAN; ZINIGRAD; AURBACH, 1996).

Figura 14 – Gráfico de impedância (a) circuito conectado em série com a resistência R_s e (b) em paralelo R_1C_1 conectado em série com R_2C_2 .



O modelo simplificado de células de Randles é muitas vezes o ponto de partida para outros modelos complexos, principalmente para análise de cinética de transferência de carga em sistemas eletroquímicos utilizando eletrólitos poliméricos. Estes sistemas podem, por sua vez, requerer elementos de circuitos mais complexos como a impedância de Warburg aplicada em circuitos equivalentes de baterias de lítio (DOYLE; MEYERS; NEWMAN, 2000). Apesar disso, os circuitos elétricos analógicos são análogos, e não modelos físico-químicos reais (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Com isso, apesar dos circuitos analógicos refletirem um possível modelo químico, muitas vezes eles não podem representar precisamente os circuitos, levando a resultados ambíguos. Além disso, vários modelos elétricos equivalentes podem se aproximar exatamente dos dados experimentais, pois, estes sistemas não são únicos. Assim, em certos casos, embora o circuito elétrico analógico aproximado possa ser encontrado, o modelo físico-químico pode conter elementos que não podem ser representados pelos elementos analógicos tradicionais.

8 CONDUÇÃO IÔNICA E MODELOS DE TRANSPORTE IÔNICO EM ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS E BIOPOLIMÉRICOS

Nesta seção são descritos aspectos fundamentais para compreensão dos processos de condução iônica em eletrólitos poliméricos e biopoliméricos. A composição dos eletrólitos deve conter quantidades adequadas dos principais constituintes para um bom desempenho, por exemplo solvente, sais, polímero, aditivos, etc. Para obter esta condição, os valores de condutividade iônica podem ser obtidos com auxílio das curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica para descrever os transportes de carga. Esses valores são plotados em função da temperatura, gerando padrões gráficos aqui discutidos, que representam os modelos de condução iônica do tipo Arrhenius ou Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). A seção também aborda, para os eletrólitos poliméricos e biopoliméricos, o processo de acoplamento/desacoplamento de íons na movimentação iônica, de relaxamento da

cadeia, o efeito de compensação e a característica do aumento da condutividade iônica até uma concentração limite de sais no sistema.

8.1 CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade iônica é uma propriedade caracterizada nos eletrólitos porque avalia o seu mecanismo e capacidade de condução de cargas. Assim, a condutividade de um sistema corresponde ao inverso da resistência que ele apresenta para a passagem de íons, cuja a forma como são conduzidos é descrita pelos processos de transporte iônico. A condutividade total de um eletrólito polimérico é descrita como a soma do produto da concentração de portadores de carga iônica e a sua mobilidade (TAN, W.; SABU; ABDUL, 2019).

Para uma amostra em disco, cilíndrica ou em filme, a resistência à movimentação iônica pode ser escrita como (AZIZ et al., 2020):

Equação 23
$$R = \rho \frac{L}{A}$$

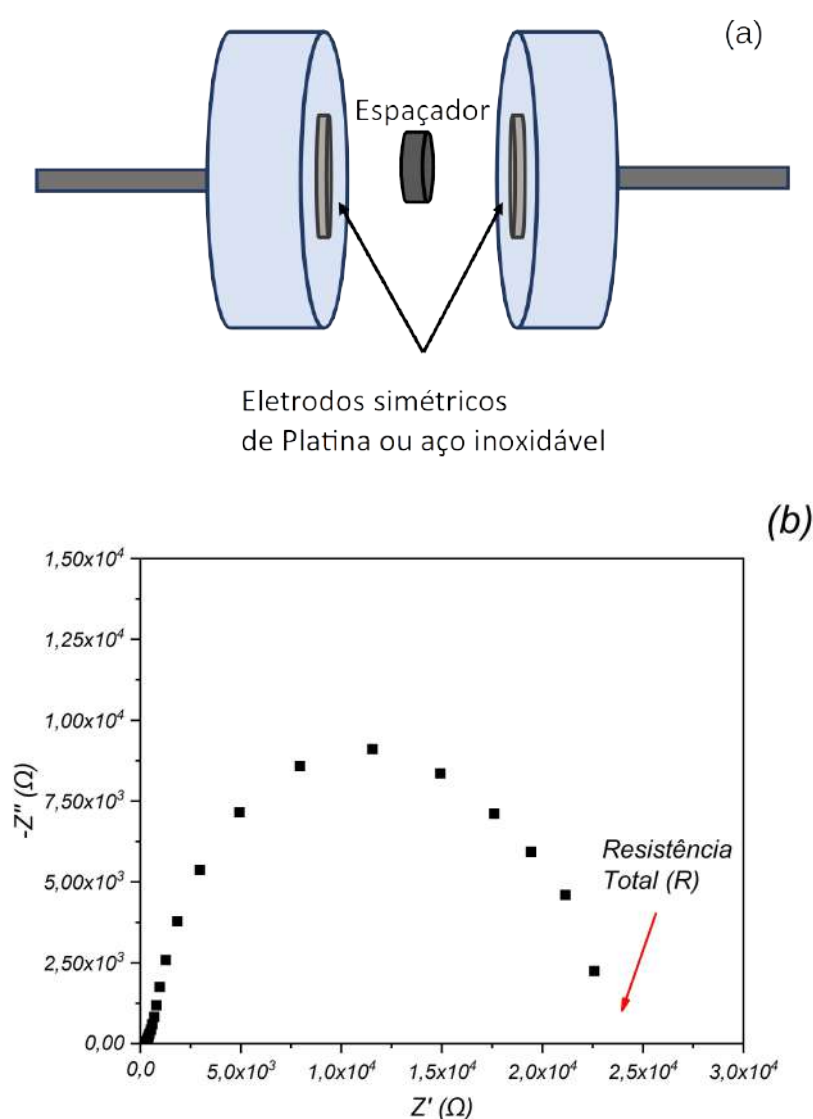
Onde ρ representa a resistividade do material, L é o comprimento ou espessura e A a área ativa da amostra. Assim, a condutividade iônica (σ) pode ser calculada com auxílio da curva de impedância como:

Equação 24
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L / A}{R}$$

Nesta equação L/A é uma constante da célula eletroquímica, onde L é a espessura do eletrólito, A é a área de contato dos eletrodos com o eletrólito e R é a resistência total associada ao eletrólito, obtida a partir da curva Nyquist. A Figura 15

mostra o desenho geral de uma célula eletroquímica simétrica utilizada para o cálculo da condutividade iônica, onde o espaçador controla a área de contato e a espessura do eletrólito. Os eletrodos comumente aplicados utilizam folhas alumínio (KUMAR; TIWARI; SRIVASTAVA, 2012), aço inoxidável austenítico 304 (AZIZ et al., 2020; BANDARENKA, 2013) ou platina (BANDARENKA, 2013).

Figura 15 – (a) Célula Eletroquímica para medição de condutividade iônica e (b) gráfico nyquist com resistência total do eletrólito.



8.2 MECANISMO DE TRANSPORTE IÔNICO

8.2.1 Modelo de Arrhenius

A relação entre a condutividade iônica e a temperatura pode ser explicada de acordo com o modelo de Arrhenius segundo a equação (CARVALHO et al., 2000):

Equação 25:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Onde σ_0 , E_a e K_b são o fator pré-exponencial, a energia de ativação e a constante de Boltzmann, respectivamente.

A relação de Arrhenius mostra que a movimentação de cátions nos eletrólitos (condução iônica) não possui demasiada influência da movimentação da rede polimérica hospedeira quanto na relação VTF discutida a seguir. Como a relação entre temperatura e a condutividade obedece a equação de Arrhenius, o mecanismo de transporte de cátion pode ser associado com o transporte que acontece em cristais iônicos, onde os saltos iônicos acontecem para sítios vizinhos, causando o aumento da condutividade iônica (OTHMAN; CHEW; OSMAN, 2007). A relação linear de aumento da condutividade em função da temperatura mostra que a condutividade aumenta em temperaturas maiores. Pois, em altas temperaturas, a energia é grande o suficiente para superar a barreira energética necessária para ocorrência dos saltos entre os sítios de transporte, e portanto, acontece o aumento no volume livre do sistema, ou seja, o aumento de locais disponíveis para o movimento de portadores de carga (SIVA KUMAR et al., 2006).

8.2.2 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)

Outro modelo utilizado no estudo da condução iônica em eletrólitos poliméricos e biopoliméricos é o Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Este método descreve modelos de condução com precisão a partir da equação VTF a seguir (BOBADE; PAKADE (YAWALE); YAWALE, 2009):

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp\left[-\frac{B}{k_B(T - T_0)}\right]$$

Equação 26:

Onde A é o fator pré-exponencial relacionado ao número de cargas iônicas, k_B é a constante de Boltzmann, B é a pseudo-energia de ativação associada a movimentação de segmentos do polímero e T_0 ($T_0 = T_g - 50$ K) é a temperatura correspondente a configuração de entropia zero (AZIZ et al., 2018), enquanto T_g é a temperatura de transição vítrea.

Neste modelo, acontece uma forte relação entre a condutividade e o relaxamento da cadeia dos polímeros. Assim, neste modelo o gráfico de Arrhenius se torna não linear e a condutividade é dependente de ambos os fatores, do relaxamento dos segmentos poliméricos e dos saltos iônicos. Neste modelo, o aumento da temperatura promove a diminuição do tempo de relaxamento, e assim, a condutividade iônica aumenta (AZIZ et al., 2018; SHIN et al., 2018). Este aumento da temperatura leva à aproximação dos sítios coordenados, facilitando o transporte iônico, e potencializando a condução iônica. Por isso, no modelo VTF é identificado o desvio da linearidade (AZIZ et al., 2018).

É entendido que em eletrólitos poliméricos, os saltos iônicos podem levar a uma movimentação transitória e ao movimento da cadeia polimérica hospedeira (SIVA KUMAR et al., 2006). Este efeito dinâmico aumenta a região amorfa do eletrólito progressivamente à medida que a temperatura aumenta e a cadeia do polímero ganha rápidos modos de rotação da ligação. Assim, é favorecida a conexão entre as cadeias e os saltos de íons, conseqüentemente a condutividade se torna maior (SREEKANTH et al., 1999).

Em eletrólitos que seguem o modelo VTF, a análise deve levar em consideração os aspectos relacionados ao pré-fator exponencial e à energia de ativação conjuntamente. Nestes eletrólitos, E_a pode ser explicado devido à natureza intrínseca da condução através de um polímero. Enquanto o pré-fator é explicitamente uma medida da condutividade em temperatura infinita, relacionadas diretamente ao número de portadores de carga no sistema. Este número de portadores de carga é muitas vezes considerado como o número de íons. A energia de ativação E_a é frequentemente considerada uma energia de pseudoativação, relacionando-se a energia do estado de transição, que corresponde ao estado uma condutividade máxima. Uma vez que o movimento dos íons nestes eletrólitos é intrinsecamente acoplado à estrutura do polímero, a energia de ativação também é acoplada ao movimento segmentar do polímero. Nesse caso, E_a aumentaria com A no mesmo sentido em que a adição de íons diminui o movimento segmentar e, portanto, aumenta a temperatura de transição vítrea. A presença desta relação indica que o ajuste destes parâmetros de forma individual estão, na realidade, sondando o mesmo fenômeno, em vez de investigar as contribuições separadas. Este resultado implica que o pré-fator e energia de ativação não podem ser ajustados separadamente e que o design de novos eletrólitos poliméricos deve sempre considerar a compensação inerente entre o movimento segmentar e a concentração de íons (DIEDERICHSEN; BUSS; MCCLOSKEY, 2017).

8.3 CONDUTIVIDADE IÔNICA EM ELETRÓLITOS GÉIS BIOPOLIMÉRICOS

A escolha do biopolímero para meio condutor em aplicações modernas, como estocagem de energia (baterias e supercapacitores), geração de energia (células solares sensibilizadas por corante), dispositivos eletrocromáticos, sensores, e outros, é justificada com base na estrutura, morfologia e propriedades elétricas do material (AZIZ; ABIDIN; KADIR, M. F.Z., 2015; ZANG et al., 2010). Primeiro, é desejada a presença de grupos funcionais polares com uma grande capacidade para doar elétrons na estrutura biopolimérica para formar interação coordenada com cátions. Em segundo, um baixo impedimento para rotação de ligação, que facilita os processos de relaxamento do biopolímero. Em terceiro, uma distância adequada entre os centros

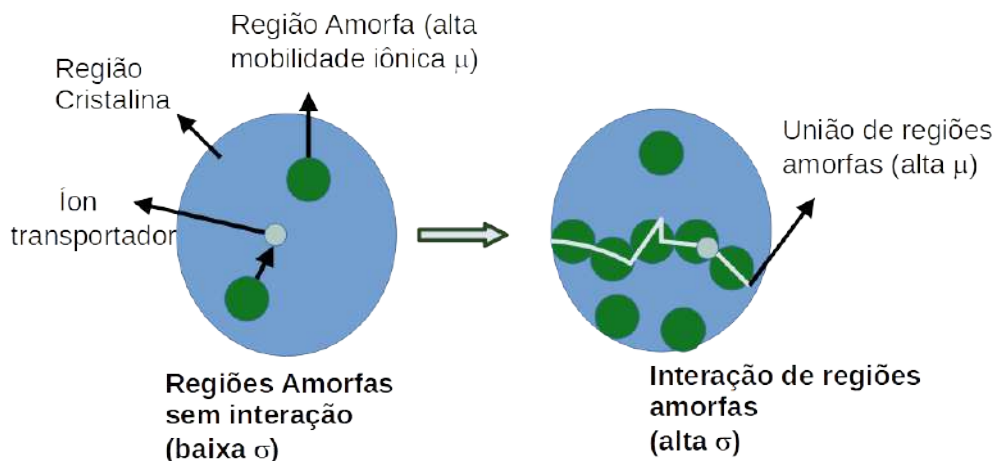
de coordenação para formação das múltiplas interações eletroestáticas (AZIZ, 2013; RAO, C. V. S. et al., 2012).

A interação eletroestática entre o biopolímero e o sal acontece a partir do processo de modificação. Os biopolímeros e polímeros, composto por grupos polares funcionais, criam uma interação dos íons com os grupos polares da cadeia, consequentemente formando uma ligação coordenada (RIVAS; MAUREIRA; MONDACA, 2008; YANG, Z. et al., 2010). Esta interação é afetada por fatores importantes, como a natureza dos grupos funcionais, a composição, a distância entre os grupos funcionais, o peso molecular, a quantidade de ramificações na estrutura, a natureza e a carga do cátion e contra-íon (RIVAS; MAUREIRA; MONDACA, 2008). Neste tipo de interação fraca, a aplicação de um campo elétrico promove a transferência dos cátions de um local coordenado para o outro.

Uma característica crucial que distingue o eletrólito polimérico condutor de íons de outros condutores iônicos é que os eletrólitos poliméricos ou biopoliméricos são formados pela dissolução de sais de baixa energia de rede em uma rede polar de matriz polimérica. Por esta razão, os cátions são responsáveis pela condutividade iônica. De acordo com as teorias de transporte catiônico nestes eletrólitos de alta massa molar, o transporte de cátions de longo alcance só ocorre por etapas de dissociação, nas quais os cátions podem se mover entre os sítios coordenados vizinhos, sejam situados na molécula hospedeira ou em uma molécula próxima a hospedeira (STEPHAN, 2006).

A condução iônica em eletrólitos biopoliméricos vai ser favorecida em regiões amorfas, e por isso, a adição de plastificantes vem sendo proposta para melhorar a condução iônica (TAVARES, F. C. et al., 2018). A rede conectada de regiões amorfas fornece vias para uma rápida condução iônica, atuando diretamente no aumento da mobilidade, cujo comportamento é verificado na Figura 16 (AZIZ et al., 2018). Além disso, foi estabelecido que a condutividade iônica em eletrólitos poliméricos plastificados é aumentada devido à diminuição da resistência mecânica (PRADHAN; CHOUDHARY; SAMANTARAY, 2009; SEN; MALUNAVAR; BHATTACHARYYA, 2016), o que favorece a rotação das ligações e facilita o relaxamento do biopolímero.

Figura 16 – Redes amorfas conectadas.



A condutividade iônica de eletrólitos biopoliméricos depende da concentração de portador de carga, a carga e tamanho do transportador de carga. Consequentemente, quando a concentração de carga muda, é esperado que a condutividade iônica também mude (KUMAR; TIWARI; SRIVASTAVA, 2012). Estudos mostraram que o aumento da concentração de sal dopante nestes eletrólitos aumenta a condutividade iônica devido ao aumento na mobilidade de portadores de carga (SINGH, R. et al., 2019). No entanto, para maiores concentrações, até o alcance de um valor limite, a condutividade iônica cai devido a interações dipolares que contribuem para a queda na quantidade de portadores de carga livres para o transporte de íons (KUMAR; TIWARI; SRIVASTAVA, 2012).

9 CONCLUSÕES

Aspectos históricos e conceitos fundamentais da espectroscopia de impedância eletroquímica foram discutidos nesta revisão e aplicados ao estudo de condutividade em eletrólitos poliméricos e biopoliméricos. Foram abordados os parâmetros de saída da impedância, com descrição do seu valor absoluto, componentes real e imaginária e ângulo de fase, em função de diferentes frequências de oscilação do sinal de entrada no sistema (corrente ou potencial). Estes parâmetros são plotados em gráficos do tipo Nyquist e Bode, que em conjunto fornecem informações qualitativas e quantitativas acerca dos transportes iônicos em sistemas eletroquímicos. No entanto, para que os parâmetros da impedância sejam valores que traduzem os fenômenos eletroquímicos reais, a técnica deve satisfazer às condições de linearidade, causalidade e estabilidade. Estas condições foram assumidas nas relações de Kramers-Kronig, que calcula a parte real e imaginária da impedância. As condições de impedância também podem ser verificadas a partir do gráfico Lissajous, em que para as impedâncias validadas as curvas mostram aspecto circular, retilíneo ou elíptico, e pela aplicação de diferentes amplitudes de entrada, que devem apresentar os mesmos valores de impedância. Os sistemas eletroquímicos foram descritos em termos de formação de dupla camada elétrica e reações de transferência de carga, sendo sistemas aproximados a circuitos elétricos compostos de elementos de circuito como resistores, capacitores, indutores, etc. Estes elementos de circuitos em conexão formam os circuitos elétricos utilizados para descrição dos mecanismos eletroquímicos do sistema.

Por fim, o trabalho descreveu o estudo da condutividade iônica de eletrólitos poliméricos e biopoliméricos utilizando curvas de impedância eletroquímica. O mecanismo de condução iônica é descrito a partir do gráfico da impedância em função da temperatura, indicando os modelos de condução do tipo Arrhenius ou Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Estes modelos de condução dependem da forma como os transportes de carga acontecem no meio. O modelo tipo Arrhenius descreve a movimentação a partir de saltos de cátions, que interagem com grupos funcionais polares da cadeia biopolimérica. Enquanto o modelo VTF leva em consideração estes saltos e o processo de relaxamento da cadeia biopolimérica, que devido a sua característica dinâmica facilita e impulsiona o transporte de íons. Por fim, os eletrólitos

biopolimérico foram descritos em função dos principais fatores que afetam a condução iônica nestes sistemas, como a escolha adequada do biopolímero para obter altos transportes iônicos por saltos ou relaxamento da cadeia biopolimérica. Nestes sistemas, a presença de regiões amorfas é fundamental para o aumento da condutividade iônica. Além disso, verificou-se que o aumento da concentração de sal dopante aumenta a condutividade dos eletrólitos biopoliméricos até um valor limite, no qual, após este valor a condutividade cai em virtude da diminuição da quantidade de carga livre para o transporte. Neste sentido, a espectroscopia de impedância eletroquímica se mostrou como uma técnica importante para o design de eletrólitos biopoliméricos e poliméricos por ser uma técnica não-destrutiva e de baixo custo para obtenção de importantes dados acerca da condução iônica de sistemas eletroquímicos.

REFERÊNCIAS

- ABDULWAHID, R. T. et al. Electrochemical performance of polymer blend electrolytes based on chitosan: dextran: impedance, dielectric properties, and energy storage study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. v. 32, n. 11, p. 14846–14862. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-021-06038-7>>.
- AGUEDO, J. et al. Electrochemical impedance spectroscopy on 2d nanomaterial mxene modified interfaces: Application as a characterization and transducing tool. *Chemosensors*, 2020. v. 8, n. 4, p. 1–21.
- AZIZ, S. B. Li⁺ ion conduction mechanism in poly (ϵ -caprolactone)-based polymer electrolyte. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 2013. v. 22, n. 12, p. 877–883.
- AZIZ, S. B. et al. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2018. v. 3, n. 1, p. 1–17. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.002>>.
- AZIZ, S. B. et al. The study of electrical and electrochemical properties of magnesium ion conducting CS: PVA based polymer blend electrolytes: Role of lattice energy of magnesium salts on EDLC performance. *Molecules*, 2020. v. 25, n. 19.
- AZIZ, S. B. et al.. Innovative method to avoid the reduction of silver ions to silver nanoparticles. *Physica Scripta*, 2015. v. 90, n. 3, p. 35808. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/90/3/035808>>.

BANDARENKA, A. S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst*, 2013. v. 138, n. 19, p. 5540–5554.

BARSOUKOV, E.; MCDONALD, R. *Impedance Spectroscopy*. [S.l.]: [s.n.], 2017.

BETOVA, I. et al. Transpassive dissolution mechanism of Ni-based alloys in a simulated bleaching solution: Effect of alloying elements. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002. v. 149, n. 11, p. B499–B509.

BOBADE, R. S.; PAKADE (YAWALE), S. V.; YAWALE, S. P. Electrical investigation of polythiophene-poly(vinyl acetate) composite films via VTF and impedance spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. v. 355, n. 48–49, p. 2410–2414. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2009.08.041>>.

BOUKAMP, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. v. 142, n. 6, p. 1885–1894.

BYLES, B. W. et al. The role of electronic and ionic conductivities in the rate performance of tunnel structured manganese oxides in Li-ion batteries. *APL Materials*.

CARVALHO, L. M. et al. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior. *European Polymer Journal*, 2000. v. 36, n. 2, p. 401–409.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 1941. v. 9, n. 4, p. 341–351.

DIEDERICHSEN, K. M.; BUSS, H. G.; MCCLOSKEY, B. D. The Compensation Effect in the Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) Equation for Polymer-Based Electrolytes. *Macromolecules*, 2017. v. 50, n. 10, p. 3831–3840.

DOYLE, M.; MEYERS, J. P.; NEWMAN, J. Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. v. 147, n. 1, p. 99.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 2018. v. 95, n. 2, p. 197–206.

GALVÃO, Rhauane A. et al. Nanostructured systems obtention using LBL self-assembly or the cysteine-assisted adsorption method and their application as a water splitting single catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019. v. 30, n. 12, p. 2599–2609.

GALVÃO, Rhauane Almeida et al. Electrochemical single-step obtention and characterization of a biomimetic TiO₂-HA NTs covered by chitosan. *Journal of Materials Research*, 2019. v. 34, n. 11, p. 1868–1878.

GANTENBEIN, S.; WEISS, M.; IVERS-TIFFÉE, Ellen. Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I. *Journal of Power Sources*, 2018. v. 379, n. December 2017, p. 317–327.

GRAHAME, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 1947. v. 41, n. 3, p. 441–501.

GRATZEL, M.; WANG, Q.; MOSER, J. E. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. v. 109, n. 31, p. 14945–14953.

GÜNTER, F. J. et al. Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. v. 165, n. 14, p. A3249–A3256.

H. AYRES, J. Measurement of the internal resistance of galvanic cells. *American Physical Society*, 1902. v. 14, n. 1, p. 17–37.

HADI, J. M. et al. Design of plasticized proton conducting Chitosan:Dextran based biopolymer blend electrolytes for EDLC application: Structural, impedance and electrochemical studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021. v. 14, n. 11, p. 103394. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103394>>.

HAUFF, E. VON. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019. v. 123, n. 18, p. 11329–11346.

HEAVISIDE, O. *Electrical Papers*. [S.l.]: “THE ELECTRICIAN” PRINTING AND PUBLISHING COMPANY LIMITED., 1894.

IQBAL, M. Z.; ZAKAR, S.; HAIDER, S. S. Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Elsevier B.V.

KUMAR, M.; TIWARI, T.; SRIVASTAVA, N. Electrical transport behaviour of biopolymer electrolyte system: Potato starch + ammonium iodide. *Carbohydrate Polymers*, 2012. v. 88, n. 1, p. 54–60. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.059>>.

LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. [S.l.]: [s.n.], 2014. V. 1.

LI, J. et al. Good practice guide for papers on batteries for the Journal of Power Sources. Journal of Power Sources, 2020. n. xxxx, p. 227824. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227824>>.

LOGUERCIO, L. F. et al. Efficient acetylcholinesterase immobilization for improved electrochemical performance in polypyrrole nanocomposite-based biosensors for carbaryl pesticide. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2021. v. 339, n. October 2020, p. 129875. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129875>>.

LVOVICH, V. F. Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. [S.l.]: [s.n.], 2012.

MACDONALD, J. R.; GARBER, J. A. Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids. Journal of The Electrochemical Society, 1977. v. 124, n. 7, p. 1022–1030.

MEDDINGS, N. et al. Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review. Journal of Power Sources, 2020. v. 480, n. September.

METROHM. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. [s.d.].

OLIVER HEAVISIDE. ELECTROMAGNETIC THEORY. [S.l.]: “THE ELECTRICIAN” PRINTING AND PUBLISHING COMPANY LIMITED., 1894.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. [S.l.]: [s.n.], 2008. V. 48.

OTHMAN, L.; CHEW, K. W.; OSMAN, Z. Impedance spectroscopy studies of poly (methyl methacrylate)-lithium salts polymer electrolyte systems. Ionics, 2007. v. 13, n. 5, p. 337–342.

PAJKOSSY, T.; JURCZAKOWSKI, R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. Current Opinion in Electrochemistry, 2017. v. 1, n. 1, p. 53–58.

PENG, S. et al. Platinum/polyaniline transparent counter electrodes for quasi-solid dye-sensitized solar cells with electrospun PVDF-HFP/TiO₂ membrane electrolyte. Electrochimica Acta, 2013. v. 105, p. 447–454. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.177>>.

PIRET, H. et al. Tracking of electrochemical impedance of batteries. Journal of Power Sources, 2016. v. 312, p. 60–69. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.006>>.

PRADHAN, D. K.; CHOUDHARY, R. N. P.; SAMANTARAY, B. K. Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. v. 115, n. 2–3, p. 557–561.

RANDLES, J. E. B. KINETICS OF RAPID ELECTRODE REACTIONS. *Physical Review B*, 1947. p. 11–19.

RAO, C. V. S. et al. Preparation and characterization of PVP-based polymer electrolytes for solid-state battery applications. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 2012. v. 21, n. 8, p. 531–536.

RIVAS, B. L.; MAUREIRA, A. E.; MONDACA, M. A. Aminodiacetic water-soluble polymer-metal ion interactions. *European Polymer Journal*, 2008. v. 44, n. 7, p. 2330–2338.

SANTA-CRUZ, L. A. et al. Effect of high anodic polarization on the passive layer properties of superduplex stainless steel friction stir welds at different chloride electrolyte pH values and temperatures. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2019. v. 26, n. 6, p. 710–721.

SANTA-CRUZ, Larissa A. et al. Effect of heterocyclic nitrogen ionic liquid additives on the rate of backreaction in DSSCs: An electrochemical characterization. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2021. v. 6, n. 3, p. 483–487. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.05.007>>.

SANTA CRUZ, L. A. et al. Corrosion Evaluation of Duplex and Superduplex Stainless Steel Friction Stir Welds Using Potentiodynamic Measurements and Immersion Tests in Chloride Environments. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2019. v. 8, n. 1, p. 32–44. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13632-018-0506-6>>.

SCHÖNLEBER, M.; KLOTZ, D.; IVERS-TIFFÉE, E. A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochimica Acta*, 2014. v. 131, p. 20–27. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.034>>.

SEN, S.; MALUNAVAR, S.; BHATTACHARYYA, A. J. Ion Transport Mechanism of a Gel Electrolyte Comprising a Salt in Binary Plastic Crystalline Mixtures Confined inside a Polymer Network. *The Journal of Physical Chemistry B*, 29 set. 2016. v. 120, n. 38, p. 10153–10161.

SHIN, D. M. et al. Exploring the use of impedance spectroscopy in relaxation and electrochemical studies. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2018. v. 53, n. 2–4, p. 157–176.

SIKHA, G.; WHITE, R. E. Analytical Expression for the Impedance Response of an Insertion Electrode Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. v. 154, n. 1, p. A43.

SINGH, R. et al. Quantitative analysis of ion transport mechanism in biopolymer electrolyte. *Optics and Laser Technology*, 2019. v. 113, n. December 2018, p. 303–309. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.12.036>>.

SIVA KUMAR, J. et al. Preparation and study of properties of polymer electrolyte system (PEO + NaClO₃). *Materials Letters*, 2006. v. 60, n. 28, p. 3346–3349.

SOARES, T. A. S. et al. Syntheses and structural understanding of a Ti-Ta alloy-based nanotubular oxide photocatalyst. *CrystEngComm*, 2018. v. 20, n. 37, p. 5583–5591.

SREEKANTH, T. et al. Ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with NaNO₃ salt-application as an electrochemical cell. *Journal of Power Sources*, 1999. v. 79, n. 1, p. 105–110.

STEPHAN, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 2006. v. 42, n. 1, p. 21–42.

TAN, W.; SABU, T.; ABDUL, K. A. *Polymer Electrolytes*. [S.l.]: [s.n.], 2019.

TAVARES, F. C. et al. Microbial origin xanthan gum-based solid polymer electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science*, 5 jun. 2018. v. 135, n. 21.

THESING, A. et al. Simple Approach to Obtain a Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Based on poly(dimethylsiloxane)/ Gold Nanoparticles Nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. v. 16, n. 9, p. 10080–10086.

VADHVA, P. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. *ChemElectroChem*, 2021. v. 8, n. 11, p. 1930–1947.

VETTER, K. J. *Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects*. Academic Press, New York.

WANG, S. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Nature Reviews*, 2021. v. 1, n. 41, p. 1–21.

WARBURG. Warburg 1899. *Annalen der Physik und chemie*, 1899. v. 3, p. 483–499.

YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. v. 116, n. 5, p. 2658–2667.

ZABAN, A.; ZINIGRAD, E.; AURBACH, D. Impedance spectroscopy of Li electrodes. 4. A general simple model of the Li-solution interphase in polar aprotic systems. *Journal of Physical Chemistry*, 1996. v. 100, n. 8, p. 3089–3101.

ZANG, L. et al. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)/organo-vermiculite nanocomposite polymer electrolytes. *Polymer Bulletin*, 2010. v. 65, n. 7, p. 669–680.

APÊNDICE B – PRODUTIVIDADE

Este Anexo descreve a produtividade, descrita em artigos publicados e participação de competições, da autora durante a realização da tese de doutorado nos anos 2019-2022.

(a) Artigos Publicados

SANTA-CRUZ, Larissa A. et al. Effect of heterocyclic nitrogen ionic liquid additives on the rate of backreaction in DSSCs: An electrochemical characterization. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2021. v. 6, n. 3, p. 483–487 (doi: 10.1016/j.jsamd.2021.05.007).

Rhauane A. Galvão, Paloma B. Barreto, Thiago A. S. Soares, Letícia B. V. Sales, Jeice M. dos Santos, **Larissa A. de Santa-Cruz**, Tassia S. Seeger, Fabio A. Duarte, Germana M. Medeiros, Giovanna Machado. Nanostructured Systems Obtention Using LbL Self-Assembly or the Cysteine-Assisted Adsorption Method and Their Application as a Water Splitting Single Catalyst. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 2019. v. 00, n. 00, p. 1-11 (doi: 10.21577/0103-5053.20190176)

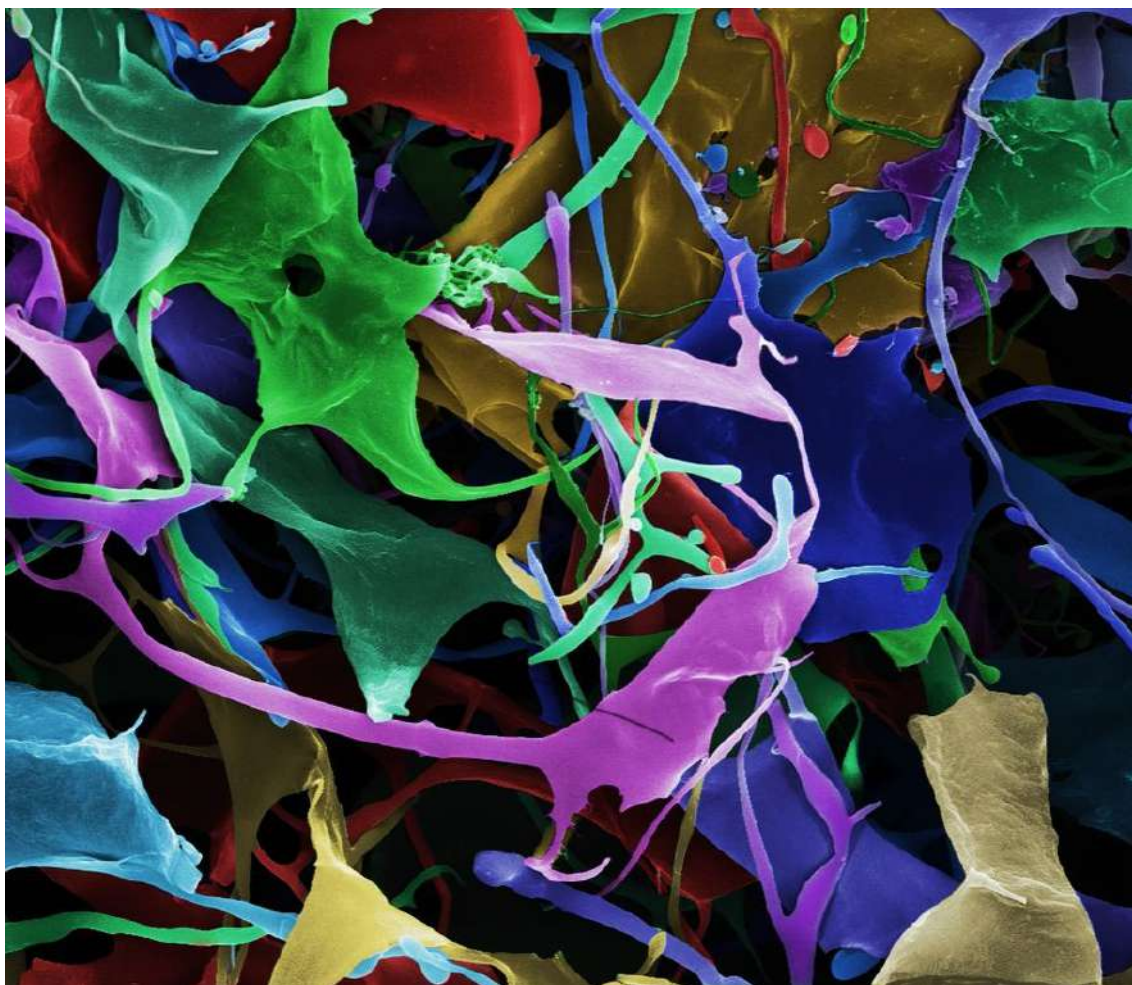
(b) Participação de Competições

A autora participou da competição NANOARTOGRAPHY, promovida pela universidade de Drexel (DREXEL UNIVERSITY). As microscopias foram coloridas e passaram para etapa final. As microscopias foram denominadas como (i) Carnival Confetti e (ii) Nano Gemstones.

(i) Carnival Confetti

Autores: Larissa Agositinho de Santa Cruz Oliveira, Aline Freitas de Paula e Silvia, Giovanna Machado – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) / Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Brazil.

Figura B1. Microscopia eletrônica de varredura colorida: Carnival confetti.

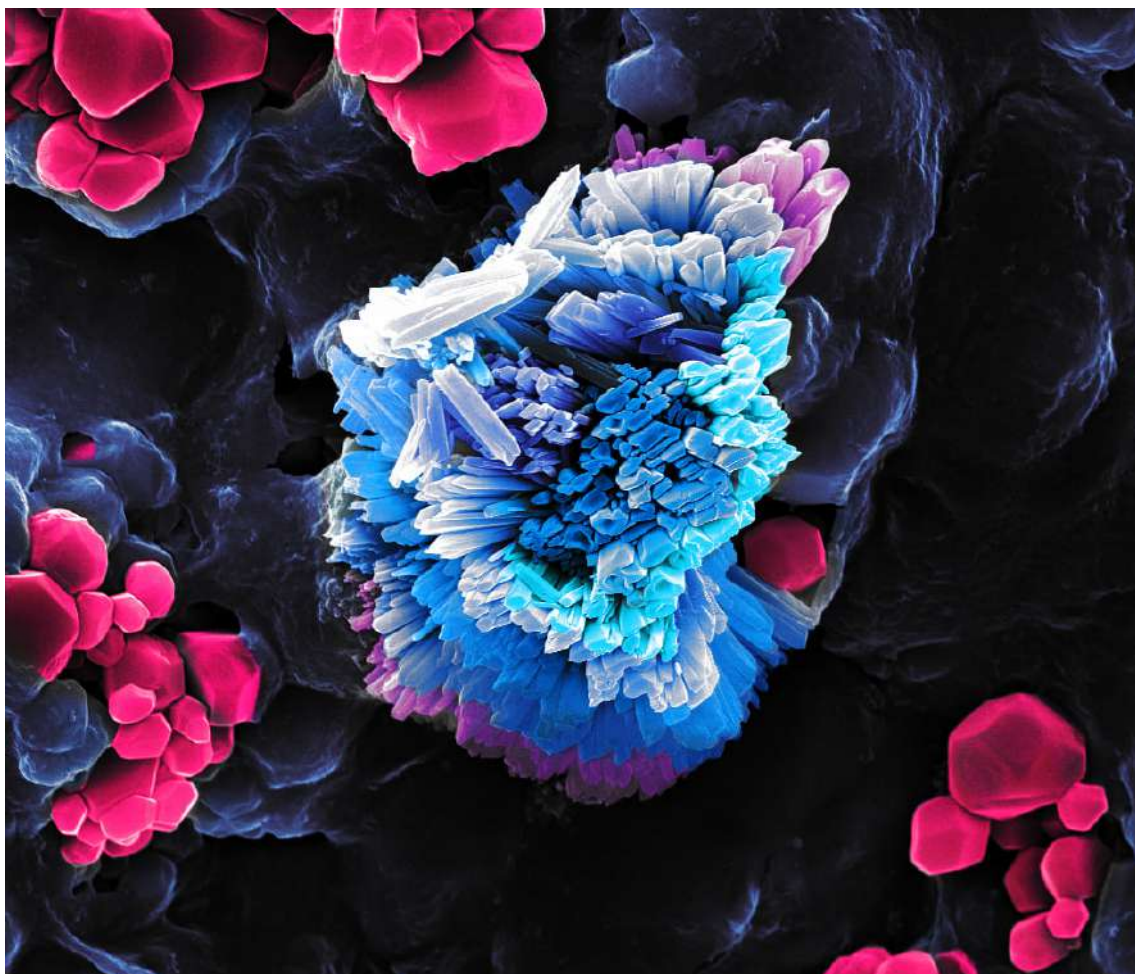


Carnival confetti is a tribute to Recife, a city widely known for the dance and musical style frevo. Our artwork represents the colors and rhythmic explosion of this cultural heritage of humanity. The word frevo comes from a Portuguese word that means to boil because the sound of the frevo makes listeners and dancers feel as if they are "boiling" on the ground. This microscopy shows biopolymers derived from seaweeds, typical of warm seas, and the movement of the ribbons in the image reminded us of the decorations of frevo dancers' outfits. It represents not only the sustainable nanotechnology developed in Brazil but also Brazilians longing for the carnival. This explosion of smiles, colors, and music only happens once a year but is still forbidden due to Covid-19 sanitary restrictions.

(ii) Nano Gemstones

Autores: Larissa Agositinho de Santa Cruz Oliveira, Aline Freitas de Paula e Silvia, Giovanna Machado – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) / Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Brazil

Figura B2. Microscopia eletrônica de varredura colorida: Nano Gemstones



The nanocrystals illustrate gemstones that blossom out of the deep ocean. The microscopy shows rare NaCl nanocrystals sustainably synthesized using seawater and seaweed. These crystals, encrusted on the biopolymer's structure, symbolize natural treasures.