

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA KLOBUKOSKI

CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES DE ESTADO *QUASI-SÓLIDO*  
BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES COMO MATERIAIS ATIVOS E  
HIDROGÊIS DE ALGINATO COMO ELETRÓLITO

CURITIBA - PR  
2022

VANESSA KLOBUKOSKI

CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES DE ESTADO *QUASI-SÓLIDO*  
BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES COMO MATERIAIS ATIVOS E  
HIDROGÉIS DE ALGINATO COMO ELETRÓLITO

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do grau de Mestre em Química, no  
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor  
de Ciências Exatas, Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti  
Coorientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina  
Riegel Vidotti

CURITIBA - PR  
2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Klobukoski, Vanessa.

Construção de supercapacitores de estado *quasi-sólido* baseados em polímeros condutores como materiais ativos e hidrogéis de alginato como eletrólito. / Vanessa Klobukoski. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti.

Coorientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti.

1. Química. 2. Polímeros. 3. Eletrólitos. 4. Alginatos. I. Vidotti, Marcio. II. Vidotti, Izabel Cristina Riegel. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **VANESSA KLOBUKOSKI** intitulada: **CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES DE ESTADO QUASI-SÓLIDO BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES COMO MATERIAIS ATIVOS E HIDROGÊIS DE ALGINATO COMO ELETRÓLITO**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica

22/08/2022 08:03:32.0

MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/08/2022 09:03:29.0

SUSANA INES CORDOBA DE TORRESI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ )

Assinatura Eletrônica

23/08/2022 11:25:33.0

MÁRCIO PERES DE ARAUJO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Dedico essa dissertação à minha tia  
Neiva, por todo amor e cuidado que  
depositou em mim por anos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço à minha mãe, Neira, por ser minha grande inspiração e incentivadora para que eu buscasse realizar o desejo de ter uma pós-graduação, e pelo apoio incondicional em todas as minhas decisões. Agradeço também ao meu pai, Antonio, que muito me ajudou para que eu pudesse realizar o mestrado.

Agradeço aos professores Marcio e Izabel pelo aceite da orientação e por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho, todo conhecimento compartilhado e pelas oportunidades fornecidas para o meu aprimoramento profissional, como também pelo grande apoio que me forneceram fora do laboratório.

Aos amigos do GPMIn pela parceria, companheirismo, discussões científicas e por fazerem dos dias de trabalho mais divertidos. Agradeço especialmente à Bruna que me auxiliou desde o início e sempre foi muito disponível para tirar todas minhas dúvidas e também pela amizade que construímos ao longo desse período. Ao Rafael, por ter iniciado o trabalho com géis e por todas as nossas colaborações que foram muito produtivas. E a Tatiana, Ana Carol e Larissa pela ajuda e amizade, dentro e fora do laboratório.

À Jessica Isabela, aluna de iniciação científica que me auxiliou no desenvolvimento dos experimentos e que ao me proporcionar a oportunidade de ensinar, me fez aprender muito.

À Universidade Federal do Paraná e aos funcionários de pós-graduação.

Ao professor Corazza por ter fornecido o laboratório e o reômetro e a técnica Aline pelo auxílio nos testes realizados.

À Anton Paar por ter disponibilizado o reômetro rotacional para as medidas de viscoelasticidade dos géis e à representante Daniela pela disposição em realizar às medidas.

Às minhas amigas da graduação na Unespar, Amábeli, Fernanda e Amanda, pelo apoio, pela ajuda e pela amizade de sempre.

Às minhas amigas da veterinária Talita e Rúbia, que após mais de 10 anos de amizade são minha grande fonte de apoio, cumplicidade e companheirismo.

E por fim, mas de grande importância, eu agradeço a minha tia Neiva, quem infelizmente não pode ver a conclusão deste trabalho, mas que por toda sua vida foi uma grande pessoa que cuidou de mim e que me ajudou para que eu chegasse até aqui.

Deixo a todos que contribuíram a este trabalho de forma direta ou indireta, o meu muito obrigada!

## RESUMO

Esse trabalho traz o estudo de um eletrólito gel a partir do polímero natural alginato para a construção de um supercapacitor simétrico utilizando filmes de polipirrol (PPI) como material ativo. A síntese eletroquímica dos filmes de PPI foi estudada em função da carga de deposição. Os melhores resultados de capacitância específica e de resistência de transferência de carga foram obtidos com a carga de deposição de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ . O preparo do gel de alginato foi realizado utilizando três cátions distintos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Os géis foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e reologia. Os diferentes reticulantes demonstraram influenciar nas propriedades físico-químicas dos géis, principalmente com relação ao tamanho dos poros e viscosidade dos géis. Ainda, o sistema formado pelos géis de alginato e o filme de PPI foi caracterizado eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC) e curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD). Com relação à caracterização eletroquímica, os géis apresentaram comportamento semelhante, com valores de capacitância específica de 29,68, 30,13 e 34,92  $\text{mF cm}^{-2}$  a  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$  e durabilidade de 82, 84 e 92% para os géis ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , ALG- $\text{Ni}^{2+}$  e ALG- $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. O gel de alginato formado com cálcio (ALG- $\text{Ca}^{2+}$ ) demonstrou as melhores propriedades mecânicas para utilização como eletrólito gel para a construção do supercapacitor. O dispositivo simétrico foi montado em uma arquitetura *coin cell* e apresentou boa capacitância de célula, de 39,5  $\text{F g}^{-1}$  a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  e capacitância específica de 159  $\text{F g}^{-1}$  a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ , com durabilidade após 2000 ciclos GCD de 70,9%. Ainda, três dispositivos foram ligados em série e demonstraram ser capazes de ligar um LED. Estudos com relação à influência da temperatura no desempenho do supercapacitor foram realizados variando a temperatura de 10 a  $60^\circ\text{C}$  e foram avaliados através de VC e GCD. O dispositivo apresentou aumento da magnitude de corrente do sistema observado pelas VC e aumento da capacitância com o aumento da temperatura, porém quando o sistema foi resfriado, observou-se a perda de eletroatividade quando exposto por longo período às temperaturas mais elevadas deste estudo.

Palavras-chave: eletrólito gel, armazenamento, dispositivo, energia, polipirrol.

## ABSTRACT

This work brings the study of a gel electrolyte from the natural polymer alginate for the construction of a symmetric supercapacitor using polypyrrole films (PPy) as active material. The electrochemical synthesis of PPy films was studied as a function of the deposition charge. The best results of specific capacitance and charge transfer resistance were obtained to the deposition charge of  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ . The preparation of the alginate gel was performed using three distinct cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), which were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and rheology. The different crosslinkers are shown to influence the physicochemical properties of gels, mainly regarding to the pore size and gels viscosity. Also, the system formed by the alginate gels and the PPy film was electrochemically characterized by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge curves (GCD). Regarding electrochemical characterization, the gels presented similar behavior, with specific capacitance values of 29.68, 30.13, and  $34.92 \text{ mF cm}^{-2}$  at  $0.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and durability of 82, 84 e 92% to ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , ALG- $\text{Ni}^{2+}$ , and ALG- $\text{Zn}^{2+}$ , respectively. Calcium alginate gel (ALG- $\text{Ca}^{2+}$ ) has demonstrated the best mechanical properties for use as a gel electrolyte to build the supercapacitor. The symmetric device was assembled on a coin cell architecture and presented a good cell capacitance of  $39.5 \text{ F g}^{-1}$  at  $0.2 \text{ A g}^{-1}$ , and a specific capacitance of  $159 \text{ F g}^{-1}$  at  $0.2 \text{ A g}^{-1}$ , with the durability of 70.9% after 2000 GCD cycles. In addition, three devices were connected in series and demonstrated to be able to light up a LED. Studies regarding the influence of temperature on supercapacitor performance were performed by varying the temperature from 10 to  $60^\circ\text{C}$  and were evaluated using CV and GCD. The device showed an increase in the current magnitude of the system observed by the CV and an increase in capacitance with the increment of temperature, but when the system was cooled down, the loss of electroactivity of the system was observed when exposed to long periods at higher temperatures.

Keywords: gel electrolyte, storage device, energy, polypyrrole.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de um supercapacitor de dois eletrodos..	17
Figura 2: Estruturas do pirrol e polipirrol.....	18
Figura 3: Representação da estrutura do hidrogel. ....	25
Figura 4: Estrutura química do alginato: (G) ácido $\alpha$ -L-gulurônico; (M) ácido $\beta$ -D-manurônico. ....	27
Figura 5: Formação do hidrogel de alginato pela coordenação dos cátions $\text{Ca}^{2+}$ entre as cadeias de alginato, de acordo com o modelo “egg box”.....	28
Figura 6: Célula eletroquímica. ....	33
Figura 7: Demonstração da montagem do dispositivo supercapacitor simétrico na arquitetura coin cell utilizando eletrodos de PPI e eletrólito gel de alginato.....	34
Figura 8: (a) Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de $20 \text{ mV s}^{-1}$ , eletrólito aquoso $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para as diferentes quantidades de cargas depositadas; (b) Diagramas de Nyquist para os eletrodos modificados com os filmes de PPI obtidos em OCP; (c) Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE.....	35
Figura 9: (a) Curvas GCD a $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ para os eletrodos $\text{PPI}/\text{NO}_3^{-2}$ com as diferentes quantidades de carga; (b) capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD para os eletrodos com diferentes cargas de deposição. ....	39
Figura 10: Espectros de infravermelho obtidos para o alginato de sódio e os respectivos géis formados com diferentes cátions divalentes.....	41
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os três géis formados com alginato e os diferentes reticulantes; (a-b) $\text{ALG-Zn}^{2+}$ ; (c-d) $\text{ALG-Ca}^{2+}$ ; (e-f) $\text{ALG-Ni}^{2+}$ ... ..	44
Figura 12: Grau de intumescimento dos géis de alginato (% m/m) (n=3). ....	44
Figura 13: (a) Viscosidade dos géis de alginato em relação a velocidade de rotação do spindle (rpm) (n=3); (b) Dependência dos módulos elástico e viscoso ( $G'$ e $G''$ , respectivamente) com a frequência em uma tensão fixa de 1,0%. ....	46
Figura 14: Voltametrias cíclicas a $20 \text{ mV s}^{-1}$ do filme de polipirrol em eletrólito gel com diferentes reticulantes. ....	49
Figura 15: (a) Curvas GCD dos géis de alginato na densidade de corrente de $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b) Capacitância específica em diferentes densidades de cargas; (c) Estabilidade cíclica após 500 ciclos GCD; (d) IR-drop após 500 ciclos GCD.....	51

Figura 16: (a) Condutividade iônica e viscosidade à 10 rpm em função da proporção do cátion reticulante; (b) Viscosidade à 10 rpm e condutividade iônica em função da concentração de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Temperatura ~20°C. ....	54
Figura 17: (a) Relação da viscosidade do gel com a temperatura; (b) Dependência da condutividade do gel com a temperatura; (c) VTF plot da dependência da condutividade do gel com a temperatura. ....	56
Figura 18: (a) Voltametrias cíclicas a 20 mV s <sup>-1</sup> em eletrólito aquoso Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> e em eletrólito gel ALG-Ca <sup>2+</sup> para o eletrodo PPI/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; (b) Diagrama de Nyquist para o filme de PPI em eletrólito aquoso Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> e gel ALG-Ca <sup>2+</sup> .....	59
Figura 19: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (10 – 100 mV s <sup>-1</sup> ) em (a) eletrólito aquoso Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> ; (b) eletrólito gel ALG-Ca <sup>2+</sup> ; (c) Variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura. ....	61
Figura 20: (a) Curvas GCD a 0,3 mA cm <sup>-2</sup> para eletrodo PPI/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> com densidade de carga de 500 mC cm <sup>-2</sup> em eletrólito aquoso e eletrólito gel; (b) capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD nos dois eletrólitos; (c) Capacidade de retenção após 500 ciclos GCD na densidade de corrente de 1,0 mA cm <sup>-2</sup> .....	62
Figura 21: Etapas da construção do supercapacitor simétrico. ....	64
Figura 22: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura. ....	65
Figura 23: (a) Curvas GCD em diferentes densidades de corrente para o dispositivo supercapacitor; (b) Capacitância da célula em diferentes densidades de corrente; (c) Retenção da capacitância e eficiência coulômbica após 2000 ciclos GCD; (d) Gráfico de Ragone do dispositivo comparado com trabalhos da literatura: (1) PENG, et al., 2021; (2) KHOH, HONG, 2014; (3) DOS REIS et al., 2021; (4) WANG et al., 2021; (5) WANG, HUANG, CHOI, 2021; (6) WANG et al., 2022. ....	66
Figura 24: (a) Voltametrias cíclicas a 20 mV s <sup>-1</sup> dos dispositivos ligados em série e paralelo; (b) Curvas GCD dos dispositivos nas configurações em série e paralelo; (c) LED ligado por três dispositivos ligados em série. ....	69
Figura 25: Voltametrias cíclicas na velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> (a) Aquecimento de 10 a 60°C; (b) Resfriamento de 60 a 10°C. ....	70
Figura 26: Curvas GCD a 1,0 A g <sup>-1</sup> para (a) Aquecimento de 10 a 60°C; (b) Resfriamento de 60 a 10°C; (c) Valores de capacitância; (c) Queda ôhmica. ....	72
Figura 27: Durabilidade do dispositivo após 1000 ciclos GCD a 1,0 A g <sup>-1</sup> para as temperaturas de 10°C, 40°C, 60°C em comparação com a durabilidade em temperatura ambiente. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE para os eletrodos modificados com diferentes quantidades de PPI. ....	37
Tabela 2: Principais modos vibracionais para o alginato de sódio e os géis de alginato. ...	41
Tabela 3: Frequências vibracionais assimétrica e simétrica do grupo carboxilato para os diferentes géis. ....	42
Tabela 4: Condutividade iônica dos géis de alginato com diferentes reticulantes. ....	48
Tabela 5: Valores de condutividade iônica de eletrólitos poliméricos gel encontrados em literatura. ....	48
Tabela 6: Valores dos parâmetros ajustados a partir dos dados da EIE para os dois eletrólitos utilizados. ....	60
Tabela 7: Comparação dos resultados obtidos com trabalhos na literatura que utilizam eletrólitos géis e eletrodos de polímero condutor. ....	67

## LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

ALG – Alginato

$C_s$  – Capacitância específica

$C_{cel}$  – Capacitância da célula

DE – Densidade de energia

DP – Densidade de potência

EDLC (do Inglês – *Electrochemical double-layer capacitor*)

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

$G'$  – Módulo de armazenamento elástico

$G''$  – Módulo de armazenamento viscoso

GCD – Curvas galvanostáticas de carga e descarga

GI – Grau de intumescimento

GPE – Eletrólito polimérico gel

LED – (do Inglês *Light Emitting Diode*)

LVR – Região viscoelástica linear

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PANI - Polianilina

PEG – Poli(etileno glicol)

PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)

PLA – Poli(ácido láctico)

PVA – Poli(vinil álcool)

PPI – Polipirrol

$R_s$  – Resistência em série

$R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga

RPM – Rotações por minuto

$Q_{dl}$  – Capacitância de dupla camada elétrica

$Q_{lf}$  – Capacitância de baixa frequência

SC – Supercapacitor

VC – Voltametria cíclica

VTF – Vogel-Tammann-Fulcher

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>16</b>
2.1 SUPERCAPACITORES .....	16
2.1.1 Eletrodos para supercapacitores .....	17
2.1.2 Eletrólitos para supercapacitores .....	20
2.1.2.1 Eletrólitos aquosos.....	21
2.1.2.2 Eletrólitos orgânicos .....	22
2.1.2.3 Eletrólitos líquidos iônicos .....	23
2.1.2.4 Eletrólitos poliméricos.....	23
2.2 HIDROGÉIS.....	24
2.2.1 Alginato .....	26
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
3.1 OBJETIVO GERAL.....	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	30
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
4.1 REAGENTES.....	30
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE POLIPIRROL .....	31
4.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS DE ALGINATO .....	31
4.4 GÉIS DE ALGINATO COMO ELETRÓLITO .....	33
4.5 CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO .....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PPI.....	35
5.2 CARACTERIZAÇÃO GÉIS DE ALGINATO .....	40
5.2.1 Grau de Intumescimento.....	44
5.2.2 Viscosidade.....	45
5.2.3 Condutividade iônica.....	47
5.2.4 Caracterização eletroquímica do sistema PPI com gel de alginato .....	49
5.3 INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DO AGENTE RETICULANTE E CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO .....	53
5.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE E CONDUTIVIDADE IÔNICA DO GEL DE ALGINATO.....	55
5.5 COMPARAÇÃO DA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO POLIPIRROL EM ELETRÓLITO AQUOSO E GEL.....	58
5.6 SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO .....	63

5.6.1 Efeito da temperatura na resposta eletroquímica do dispositivo .....	70
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO 2 – Figuras Complementares.....</b>	<b>88</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o esgotamento dos recursos fósseis e as questões ambientais e climáticas associadas ao consumo destes vêm criando uma grande demanda por dispositivos de armazenamento de energia em diferentes escalas. De todos os desenvolvimentos em andamento, tecnologias baseadas em sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia atraem a atenção mundial para produtos de consumo portáteis, veículos elétricos ou híbridos e integração com a rede elétrica e fontes de energia renovável. Dentre esses dispositivos destacam-se, baterias recarregáveis, supercapacitores (SCs), células de combustíveis, as quais são fabricadas em unidades ou módulos que podem oferecer combinações flexíveis para atender às demandas de alta capacidade de energia, carga-descarga rápida, maior segurança e vida útil (ALIPOORI et al., 2020; XIA et al., 2017).

Supercapacitores destacam-se como promissores dispositivos de armazenamento de energia devido a maior capacitância que apresentam em relação aos capacitores convencionais, como também ao rápido processo de carga e descarga e longa vida útil. Dentro do contexto no desenvolvimento de alternativas renováveis e sustentáveis para a substituição das fontes atuais, é importante a pesquisa e desenvolvimento de materiais sustentáveis na construção de dispositivos de armazenamento de energia (PÉREZ-MADRIGAL et al., 2016), em substituição aos atuais materiais utilizados na construção de SC, como eletrólitos orgânicos.

Com relação ao estudo de materiais para eletrodos, os polímeros condutores têm se destacado como materiais promissores devido as características que apresenta como facilidade de síntese, boa capacitância, estabilidade química e ambiental, além de apresentarem reações faradaicas, o que possibilita o aumento da capacitância em comparação com os tradicionais eletrodos de carbono.

Apesar do estudo atual ser voltado principalmente no desenvolvimento de novos materiais para eletrodos, o eletrólito é componente fundamental para a formação do sistema eletroquímico dos dispositivos de armazenamento de energia, o qual está não só intimamente relacionado com a janela de potencial e capacitância do dispositivo, mas também são fundamentais no estabelecimento da segurança e toxicidade destes. Nos últimos anos a pesquisa tem se orientado no desenvolvimento de eletrólitos sólidos ou *quasi*-sólidos, em substituição dos eletrólitos aquosos, que além de muitas vezes serem formados por sais de lítio ou compostos orgânicos, apresentam os riscos de vazamento e combustão.

Assim, os eletrólitos poliméricos géis apresentam-se como boa alternativa, visto que evitam riscos de vazamento, promovendo também a possibilidade de construção de dispositivos em diferentes configurações como sanduíche, interdigital ou fibra, o que possibilita a aplicação de supercapacitores em novos nichos, como em dispositivos vestíveis. Eletrólitos géis produzidos com polímeros naturais além das vantagens já citadas ainda são materiais biodegradáveis que provém de fontes naturais. Dentre estes, o alginato, um copolímero proveniente de algas marrom que tem sido extensivamente utilizado na indústria de alimentos e farmacológica, é uma alternativa sustentável para a produção de eletrólitos géis em dispositivos de armazenamento de energia.

Nesse contexto, neste trabalho foi realizada a investigação da utilização do gel de alginato como eletrólito para aplicação em supercapacitores. Este material foi utilizado devido às propriedades previamente citadas, como também a atual preocupação com a necessidade de desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia que sejam seguros, ou seja, não apresentem vazamento de eletrólitos, e sustentáveis.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 SUPERCAPACITORES

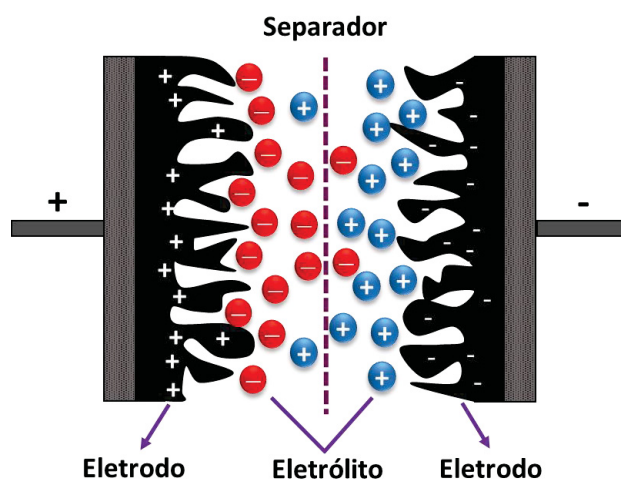
Supercapacitores (SCs), também conhecidos como capacitores eletroquímicos, são dispositivos de armazenamento de energia que apresentam alta densidade de energia, carga/descarga rápida, longa vida útil, ampla faixa de temperatura operacional e excelente retenção de capacitância (XIA et al., 2017). Atualmente, os supercapacitores são usados principalmente em veículos elétricos híbridos, veículos elétricos e veículos com células de combustível. São utilizados também em sistemas de captação de energia onde desempenham papel próximo às baterias convencionais (LIBICH et al., 2018).

De acordo com o princípio de armazenamento de energia, os supercapacitores podem ser divididos em duas categorias: capacitores eletroquímicos de dupla camada (do inglês, *Electrochemical double-layer capacitors*, EDLCs) e os pseudocapacitores (BASHIR et al., 2020; LIBICH et al., 2018). Os EDLCs são o tipo mais comum e representam a maioria comercial. A capacitância é decorrente da adsorção / dessorção de cátions e ânions na interface eletrodo / eletrólito (KIM et al., 2015; WANG; SONG; XIA, 2016), sendo que a área superficial do eletrodo é fundamental para o desempenho do dispositivo. Já nos pseudocapacitores, o armazenamento de energia é decorrente da capacitância de dupla

camada elétrica associada a reações redox que ocorrem na interface eletrodo / eletrólito (BASHIR et al., 2020; DUBAL et al., 2015). Esses dispositivos apresentam capacitância específica de 10 a 100 vezes maiores que os EDLCs, devido a transferência de carga rápida e reversível entre eletrodo e eletrólito (CHEN et al., 2016).

Os supercapacitores são construídos basicamente por dois eletrodos com alta superfície que são imersos em um eletrólito líquido ou sólido e isolados eletricamente por uma membrana porosa que permite a migração dos íons, como demonstrado na Figura 1. O desempenho de supercapacitores está intimamente relacionado aos materiais dos seus componentes, e dessa forma, a seleção cuidadosa dos materiais é de grande importância, como também, a investigação de novos materiais (ALIPOORI et al., 2020).

Figura 1: Representação esquemática de um supercapacitor de dois eletrodos. Adaptado de (KIM et al., 2015).



### 2.1.1 Eletrodos para supercapacitores

Nos EDLCs, a área de superfície do eletrodo desempenha um papel crucial no desempenho (CHEN; DAI, 2014). Dentre os materiais amplamente utilizados para eletrodos em EDLCs estão os materiais carbonáceos como o carbono ativado, nanotubos de carbono e grafeno, os quais apresentam grande área superficial, alta condutividade elétrica, morfologia controlável e abundância (KIM et al., 2015).

Quanto aos pseudocapacitores, os principais materiais utilizados em eletrodos são óxidos metálicos de transição como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{RuO}_2$  e polímeros condutores como o polipirrol e polianilina. Estes polímeros têm sido especialmente explorados devido a

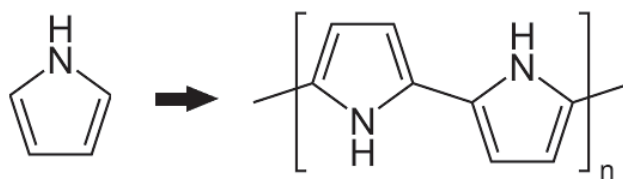
facilidade de síntese e baixo custo, sendo que apresentam boa capacitância específica teórica (cerca de  $2000 \text{ F g}^{-1}$  e  $620 \text{ F g}^{-1}$ , respectivamente) (KIM et al., 2015).

Dentre os materiais utilizados como eletrodos, os polímeros condutores têm despertado o interesse na aplicação em pseudocapacitores. Esses materiais caracterizam por apresentarem propriedades ópticas e elétricas semelhantes aos metais, juntamente com características inerentes aos polímeros convencionais, como flexibilidade no processamento e facilidade de síntese (STADLER, 2019). Devido a isso, têm demonstrado serem interessantes na aplicação em supercapacitores devido a síntese fácil e de baixo custo, a qual pode ser feita por diferentes vias, gerando materiais com morfologias diferenciadas e com grande área superficial (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

Os polímeros condutores são materiais orgânicos conjugados que apresentam ligações duplas e simples alternadas com elétrons  $\pi$  deslocalizados. A condução desses materiais é obtida devido a mobilidade dos elétrons dentro e entre as cadeias poliméricas, fenômeno possível devido aos efeitos de conjugação e dopagem (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). O processo de dopagem, que é o responsável pela alta condutividade dos polímeros, pode ser realizado por via química ou eletroquímica e usualmente consiste na oxidação parcial da estrutura polimérica. Neste processo, a cadeia polimérica adquire cargas parciais positivas, sendo que essa carga é contrabalanceada pela presença de contra-íons, denominados de dopantes, que são inseridos na matriz polimérica (MEDEIROS et al., 2012).

Atualmente, muitos polímeros condutores são estudados para diversas aplicações, sendo que se destacam a polianilina, polipirrol, politiofeno e seus derivados. Entre estes, o polipirrol (PPI) (Figura 2) destaca-se como um candidato promissor na aplicação como eletrodo em supercapacitor devido à sua alta propriedade capacitiva, boa flexibilidade mecânica, polimerização relativamente fácil em diferentes substratos. Além disso apresenta estabilidade térmica e ambiental e a possibilidade de morfologia escalável de alguns micrometros à escala nanométrica (WANG et al., 2019b).

Figura 2: Estruturas do pirrol e polipirrol



Os filmes de PPI podem ser sintetizados por meio da polimerização química ou eletroquímica. A polimerização química envolve a utilização de fortes oxidantes e/ou catalisadores, sendo que os filmes formados apresentam menor condutividade elétrica devido a formação de aglomerados (WEI et al., 2015). Já a polimerização eletroquímica, permite a formação de filmes de PPI com melhor controle de massa, com espessura e morfologia controláveis, além da deposição do polímero ocorrer diretamente sobre o substrato (RAJESH et al., 2016). A eletropolimerização do PPI pode ser realizada por três diferentes métodos: voltametria cíclica, eletrodeposição galvanostática e potenciostática. Em estudo realizado por Wolfart et al., (2016), estes observaram que a deposição eletroquímica de PPI através do método potenciostático apresentou melhores resultados de capacitância específica, sendo mais adequado para a utilização em supercapacitores.

A eletropolimerização do filme de PPI envolve as reações de oxidação do monômero pirrol na presença de um dopante aniônico. O processo de dopagem introduz os transportadores de carga na estrutura do polímero, durante a síntese, e melhora a condutividade do PPI (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). Durante os processos de carga e descarga, o filme de PPI sofre reação de oxidação e redução, mudando seu estado de dopado para desdopado, conforme os íons são inseridos/extraídos da sua estrutura. Dessa forma, o tipo de dopante utilizado na síntese do filme influencia no desempenho eletroquímico do PPI (ZHANG et al., 2020b). Entre os dopantes utilizados para a eletropolimerização de PPI, têm-se contra-íons pequenos como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ou dopantes com ânions maiores, como dodecil sulfonato (DS), dodecilbenzeno sulfonato (DBS) e poliestireno sulfonato (PSS) (LI; QIU; GUO, 2009).

O comportamento de troca iônica durante os processos de carregamento e descarga do PPI é dependente das condições de polimerização (JOHANSON et al., 2005), do tipo e tamanho dos contra-íons incorporados durante o processo de polimerização (TAMM et al., 1998), da valência e o tamanho dos íons presentes no eletrólito suporte (GABRIELLI et al., 2007), da temperatura e espessura do filme. Polipirrol sintetizado em soluções com pequenos contra-íons, como por exemplo,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , exibe preferencialmente comportamento de troca aniônica devido à alta mobilidade desses íons na matriz polimérica. No entanto, em certas condições, a troca catiônica pode ocorrer em tais sistemas (TAMM et al., 1997). A troca catiônica ocorre principalmente em filmes de PPI dopados com grandes ânions como DS, DSB e PSS, devido a imobilidade desses íons na cadeia PPI (WEIDLICH; MANGOLD; JÜTTNER, 2001; LI, 2009).

Os processos de troca iônica ocorrem para manter a eletroneutralidade do polímero, a qual pode ser feita de diferentes maneiras durante a oxidação e redução do PPI: na oxidação do polímero por adsorção de ânions ou dessorção de cátions; na redução do polímero por absorção de cátions ou dessorção de ânions; por absorção e dessorção simultâneas de ânions e cátions (WEIDLICH; MANGOLD; JÜTTNER, 2005).

Com relação a aplicação do polipirrol em supercapacitores, vários são os estudos utilizando o polipirrol como material ativo. Como exemplo, Xu et al., (2015) sintetizaram nanobastões de polipirrol depositados em tecidos de algodão utilizados como eletrodos em supercapacitores, que obtiveram capacitância específica de  $325 \text{ F g}^{-1}$  e densidade de energia de  $24,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Zhao et al. (2016) preparou nanofios de polipirrol que quando aplicados como materiais para eletrodo demonstrou grande capacitância específica ( $420 \text{ F g}^{-1}$  a  $1,5 \text{ A g}^{-1}$ ) e boa capacidade de retenção (97%) após 8 mil ciclos.

### 2.1.2 Eletrólitos para supercapacitores

Além da natureza do material dos eletrodos, o desempenho de um supercapacitor depende do tipo do eletrólito, espessura do separador, etc. Entre esses fatores, o eletrólito utilizado desempenha um papel importante na decisão das características finais dos supercapacitores, já que a interação entre o eletrodo e eletrólito influencia altamente a densidade de energia, densidade de potência, ciclo de vida e capacitância de um supercapacitor (DAI et al., 2021).

O eletrólito é uma substância que consiste basicamente de um soluto e um solvente que proporciona condutividade iônica (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Caracteriza-se por ser um componente crucial nos dispositivos de armazenamento de energia, pois ajuda a conduzir eletricidade por meio de transporte de íons. Devido ao eletrólito estar entre e, em estreita interação, com o eletrodo positivo e o eletrodo negativo, desempenha papel chave para uma boa segurança e alto desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímico (XIA et al., 2017).

Nas últimas décadas, a pesquisa com relação à dispositivos de armazenamento de energia foi focada principalmente nos materiais dos eletrodos, por definirem a densidade de energia gravimétrica/volumétrica do sistema (ZHANG et al., 2020a). No entanto, o eletrólito é componente fundamental para a formação do sistema eletroquímico dos dispositivos de armazenamento de energia, e apresenta grande importância devido na determinação da janela eletroquímica de potencial e densidade de energia. Também desempenham papel

crítico no estabelecimento de outras propriedades importantes como a densidade de potência, resistência interna, faixa de temperatura operacional, vida útil, toxicidade, as quais são significantes no uso prático destes dispositivos (KIM et al., 2015; WANG et al., 2018; ZHONG et al., 2015).

Ainda, em supercapacitores, o eletrólito além de fornecer condutividade iônica e facilitar a compensação de carga em cada eletrodo na célula, desempenha papel fundamental na formação da dupla camada elétrica, em EDLCs, e nos processos redox reversíveis, em pseudocapacitores (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

De acordo com o princípio e os propósitos dos dispositivos de armazenamento de energia eletroquímico, o eletrólito geralmente deve atender aos seguintes requisitos: (1) ampla janela eletroquímica; (2) alta condutividade iônica; (3) alta estabilidade química e térmica; (4) inércia química a outros componentes celulares, como o separador, substratos dos eletrodos e materiais de revestimento; (5) baixa volatilidade e inflamabilidade; (6) ser seguro, não tóxico e economicamente acessível (XIA et al., 2017; ZHONG et al., 2015).

O eletrólito é o meio responsável pelo transporte iônico e dessa maneira, as propriedades que afetam o desempenho e devem ser consideradas na escolha de um eletrólito são: condutividade iônica, tipo e tamanho do íon, viscosidade, propriedades de interface, ponto de inflamabilidade e janela de potencial (RAZA et al., 2018; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020; ZHANG et al., 2020a).

Muitos eletrólitos para dispositivos de armazenamento de energia vêm sendo relatados na literatura, os quais podem ser categorizados como líquido (aquoso, orgânico e iônico) e sólidos / *quasi*-sólidos (eletrólitos poliméricos) (RAZA et al., 2018). Nenhum desses eletrólitos, entretanto, apresentam todas as características de um eletrólito ideal, sendo que cada um apresenta suas vantagens e desvantagens, as quais serão discutidas nos tópicos a seguir.

#### 2.1.2.1 Eletrólitos aquosos

Os eletrólitos aquosos são agrupados em alcalinos, ácidos e soluções neutras, sendo que os representantes mais comumente utilizados são o sulfato de sódio, ácido sulfúrico e hidróxido de potássio (IQBAL; ZAKAR; HAIDER, 2020; PAL et al., 2019).

Possuem condutividade iônica muito alta (por exemplo,  $0,8 \text{ S cm}^{-2}$  para  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25^\circ \text{ C}$ ), sendo pelo menos uma ordem de grandeza maior que os eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos (RAZA et al., 2018; WANG; ZHANG; ZHANG, 2012;

ZHANG et al., 2020a), o que contribui para diminuir a resistência em série e resulta em uma melhor entrega de energia em supercapacitores (PAL et al., 2019), como também, são economicamente mais viáveis devido a serem à base de água. O desafio atual com relação aos eletrólitos aquosos é superar os problemas com relação a estabilidade associados à decomposição da água (janela eletroquímica estreita, em torno de 1,23 V), e alterações estruturais irreversíveis dos eletrodos, além de apresentar problemas de vazamento (ZHANG et al., 2020a). Além disso, os materiais de eletrodos devem ser cuidadosamente selecionados levando em consideração o valor de pH, que é fortemente associado aos potenciais de evolução de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em um sistema aquoso (PAL et al., 2019).

Supercapacitores contendo eletrólito aquoso podem exibir maior capacitância, devido principalmente a maior concentração iônica e menor raio iônico (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012). Entretanto, para o uso em supercapacitores comerciais, os eletrólitos aquosos não são uma escolha adequada devido a pequena janela de potencial elétrico, sendo uma das principais razões pela escolha de eletrólitos orgânicos (RAZA et al., 2018).

#### 2.1.2.2 Eletrólitos orgânicos

Eletrólitos orgânicos geralmente consistem de sais como o tetrafluoroborato de tetraetilamônio dissolvidos em solventes orgânicos como carbonato de propileno e acetonitrila (PAL et al., 2019). Apresentam maior condutividade iônica em comparação com eletrólitos sólidos, contato estável com vários eletrodos e uma ampla janela de potencial (2,5 a 2,8 V), maior do que o eletrólito aquoso (1,23 V). Entretanto, os eletrólitos orgânicos geralmente apresentam baixa condutividade iônica em relação à eletrólitos aquosos, pequena capacitância específica, maior resistividade, alto custo e são voláteis, tóxicos e inflamáveis. Além disso, requerem procedimentos complexos de purificação para eliminar impurezas (ou seja, umidade) que podem causar graves problemas de auto-descarga e desempenho (RAZA et al., 2018; ZHONG et al., 2015).

Semelhante aos supercapacitores à base de eletrólitos aquosos, a natureza dos solventes e sais, como tamanho de íon, solvatação do íon, condutividade e viscosidade, apresentam grandes influências no desempenho dos supercapacitores baseados em eletrólitos orgânicos (PAL et al., 2019).

### 2.1.2.3 Eletrólitos líquidos iônicos

Um líquido iônico é definido com um sal fundido em temperatura ambiente que geralmente consiste em cátions orgânicos e ânions inorgânicos (ISIKLI; RYAN, 2020). Apresentam alta estabilidade térmica, alta estabilidade eletroquímica, com ampla janela de potencial (varia de 2,0 a 6,0V) (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012), pressão de vapor desprezível e não são inflamáveis. Devido a essas propriedades, esses materiais são candidatos em potencial para o uso como eletrólitos, principalmente em temperaturas altas (MACFARLANE et al., 2016; RAZA et al., 2018). Entretanto, devido à sua viscosidade relativamente alta, com condutividade iônica relativamente baixa, os supercapacitores baseados em líquidos iônicos apresentam maior valor de resistência equivalente em série quando comparados aos eletrólitos orgânicos convencionais (HASHMI; YADAV; SINGH, 2020).

### 2.1.2.4 Eletrólitos poliméricos

Os eletrólitos de polímeros podem ser categorizados em três grupos com base em seu estado físico e composição: eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs), eletrólitos poliméricos em gel (GPEs) e eletrólitos poliméricos compósitos (CPEs) (WANG et al., 2017a; ZHOU et al., 2019).

Os SPEs geralmente consistem exclusivamente em matrizes poliméricas e sais de lítio como solutos sem a adição de solventes líquidos como plastificantes e podem ser facilmente preparados por técnicas de fundição a quente, moldagem a quente ou extrusão. Eletrólitos poliméricos oferecem algumas vantagens em relação aos eletrólitos líquidos, como: maior segurança devido ao seu caráter não inflamável; maior tolerância a altas temperaturas; ausência de problemas de vazamento; fácil processamento para produzir filmes finos; flexibilidade de projeto devido à eliminação do separador de polímeros; e baixo custo de fabricação. As desvantagens dos eletrólitos poliméricos atualmente são sua condutividade iônica limitada ( $\sigma \sim 10^{-5}$  a  $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup> à temperatura ambiente) e alta resistência interfacial em contato com os materiais dos eletrodos (HASHMI; YADAV; SINGH, 2020; ISIKLI; RYAN, 2020).

Dentre os polímeros mais estudados como matriz para os eletrólitos poliméricos sólidos destacam-se: poli(óxido de etila) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO), poli(vinil álcool) (PVA), complexados com sais iônicos de ânions maiores (por exemplo, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, etc.) (HASHMI; YADAV; SINGH, 2020).

Os eletrólitos gel polimérico são também chamados de eletrólitos de estado *quasi-sólido* devido à presença de uma fase líquida neles (WANG et al., 2017a). Estes compostos são formados por um polímero hospedeiro (por exemplo, PEO, PEG, PVA, etc.) e um eletrólito aquoso (por exemplo, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.), orgânico ou líquido iônico. Quando se utiliza a água como solvente, o eletrólito gel resultante também é chamado de hidrogel (ALIPOORI et al., 2020).

Geralmente os eletrólitos de polímeros em gel apresentam os maiores valores de condutividade iônica entre os três tipos poliméricos, na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> à temperatura ambiente, quase comparável com os eletrólitos líquidos (PAL et al., 2019). Além disso, apresentam propriedades mecânicas vantajosas como, a capacidade de formar filmes de área e espessura desejáveis, natureza flexível e contato adequado na interface eletrodo / eletrólito (HASHMI; YADAV; SINGH, 2020). Dentre as desvantagens, os eletrólitos de polímeros em gel podem sofrer com a temperatura de operação estreita devido à presença de água e relativamente pouca força mecânica (RAZA et al., 2018).

Entre os polímeros explorados como hospedeiros para preparação dos eletrólitos de polímeros gel, destacam-se: poli(ácido acrílico) (PAA), (PVA), poli(óxido de etila) (PEO), poli(metilmetacrilato) (PMMA), poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF), poli(etilenoglicol) (PEG) (WANG et al., 2017b). Alguns estudos de eletrólitos de hidrogel para aplicações de supercapacitores demonstrou que o PVA é um polímero mais atraente devido à sua excelente estabilidade química e não toxicidade (ALIPOORI et al., 2020).

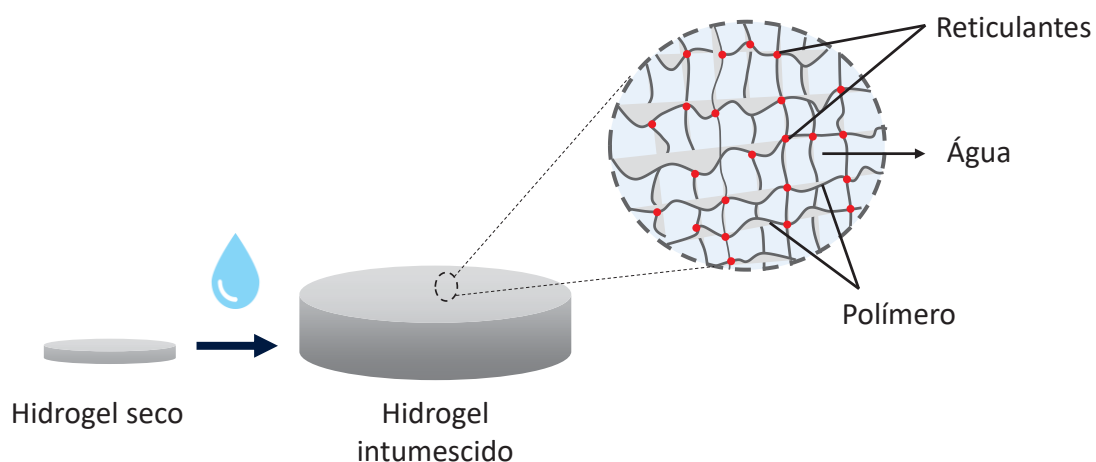
No entanto, esses polímeros são derivados principalmente da indústria do petróleo e não são biodegradáveis, os quais podem causar sérios problemas ambientais. Portanto, neste contexto, os polímeros naturais apresentam-se como boa alternativa para o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos gel para uso em dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores), devido a serem provenientes de fontes renováveis e serem biodegradáveis. Estudos já vêm sendo realizados com polímeros naturais como quitosana (YANG et al., 2019), celulose (ZHU et al., 2015), borracha natural, lignina (LIU et al., 2020a) e alginato, o qual será melhor descrito no tópico adiante.

## 2.2 HIDROGÉIS

Hidrogéis caracterizam-se pela formação de uma rede polimérica tridimensional reticulada (matriz), formada a partir de homopolímeros ou copolímeros, que possuem a capacidade de absorver uma grande quantidade de água dentro de sua rede, sem alterar sua

estabilidade dimensional, como mostrado na Figura 3 (WANG et al., 2017a; YANG et al., 2019). As propriedades dos hidrogéis são altamente dependentes do tipo e densidade de reticulação, além da massa molar e natureza química da matriz. Grupos funcionais como: -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH, -SO<sub>3</sub>H, proporcionam caráter hidrofílico levando ao intumescimento do hidrogel, enquanto que a conservação da estabilidade dimensional é garantida pela estrutura reticulada (LEE; MOONEY, 2012; WANG et al., 2018).

Figura 3: Representação da estrutura do hidrogel.



Os polímeros que compõem o hidrogel, geralmente, são reticulados por meio de interações reversíveis e irreversíveis. Nos hidrogéis com reticulação reversíveis, as cadeias poliméricas estão unidas por interações não-covalentes (interações de van der Waals, ligações de hidrogênio), que são facilmente desfeitas com mudanças de temperatura e pH. Já os hidrogéis reticulados irreversivelmente, também chamados de hidrogéis permanentes, apresentam ligações químicas entre as cadeias poliméricas, o que proporciona maior resistência mecânica (AHMED, 2015; MA et al., 2016).

Em geral, os hidrogéis podem ser preparados a partir de polímeros sintéticos ou polímeros naturais. Os polímeros sintéticos geralmente apresentam maior resistência mecânica em comparação com polímeros naturais, porém, sua resistência mecânica resulta em lenta taxa de degradação (AHMED, 2015).

Vários polímeros naturais têm sido utilizados para a síntese de hidrogéis, principalmente polissacarídeos como, quitosana, celulose e alginato, e proteínas como, colágeno e gelatina (SHI et al., 2016). Os hidrogéis baseados em polímeros naturais têm atraído interesse em vários campos de pesquisa devido ao seu alto nível de segurança e

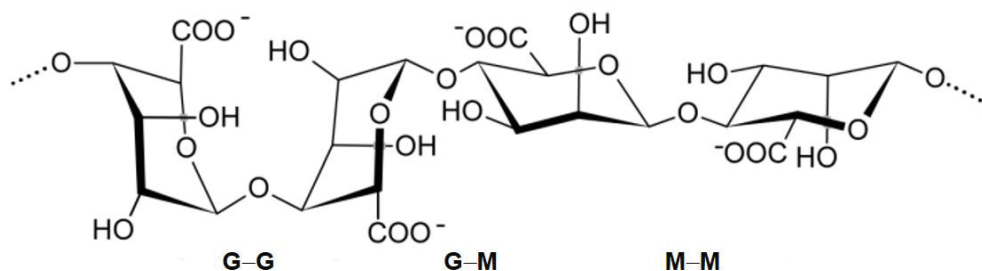
propriedades, como alta biocompatibilidade, biodegradabilidade e natureza hidrofílica. Devido a essas propriedades, os hidrogéis vêm sendo extensivamente aplicados nas áreas de biomedicina como na cicatrização de feridas, administração de fármacos e engenharia de tecidos; na indústria alimentícia; na agricultura, como reservatório de água e liberação controlada de fertilizantes, entre outras (MAHINROOSTA et al., 2018).

Além disso, os materiais à base de hidrogel também vêm recebendo particular atenção na pesquisa de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, especialmente como eletrólitos. Os grupos funcionais ionizáveis nas cadeias poliméricas podem efetivamente atrair e localizar os íons eletrolíticos dentro da rede, enquanto uma quantidade significativa de solvente pode ser presa dentro da estrutura. Esses hidrogéis apresentam alta condutividade iônica, flexibilidade e estabilidade dimensional ajustáveis, o que os tornam candidatos ideais para materiais eletrolíticos para supercapacitores sólido / flexível (YANG et al., 2019). Os polímeros sintéticos mais usados para fabricação do hidrogel para utilização em supercapacitores são o PVA, PAA e PAAm, todos contendo grupos funcionais hidrofílicos abundantes, como hidroxil, carboxílico, e grupos amida (WANG et al., 2018). Porém, polímeros naturais também vêm sendo estudados para esta finalidade, e agregam a propriedade de serem materiais não tóxicos e biodegradáveis. Entre eles o alginato apresenta-se como bom candidato para a aplicação como eletrólito gel, sendo o polímero de estudo nesse trabalho, o qual será melhor descrito no tópico a seguir.

### 2.2.1 Alginato

O alginato é um copolímero aniônico linear formado por dois sacarídeos epímeros, sendo o ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e o ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G), os quais são unidos através de ligações covalentes 1 $\rightarrow$ 4 glicosídicas. O polímero alginato pode ser constituído de blocos homopoliméricos de poliguluronato (GGGG) ou polimanuronato (MMMM), ou por blocos heteropoliméricos alternados (MGMG), (Figura 4) sendo que a frequência e comprimento de cada bloco no polímero, depende da origem do alginato (FERNANDO et al., 2019; SUN et al., 2019b). Cada bloco de polímero apresenta configurações estruturais distintas. O ácido  $\beta$ -D-manurônico exibe forma mais linear e flexível, devido as ligações  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4), enquanto o ácido gulurônico possui ligações  $\alpha$ (1 $\rightarrow$ 4), apresentando-se mais rígidos devido à ocorrência de ligação de hidrogênio entre o grupo hidroxila de um resíduo e o grupo ácido carboxílico do resíduo adjacente (COLEMAN et al., 2011).

Figura 4: Estrutura química do alginato: (G) ácido  $\alpha$ -L-gulurônico; (M) ácido  $\beta$ -D-manurônico.



Fonte: GIERSZEWSKA; OSTROWSKA-CZUBENKO; CHRZANOWSKA, (2018)

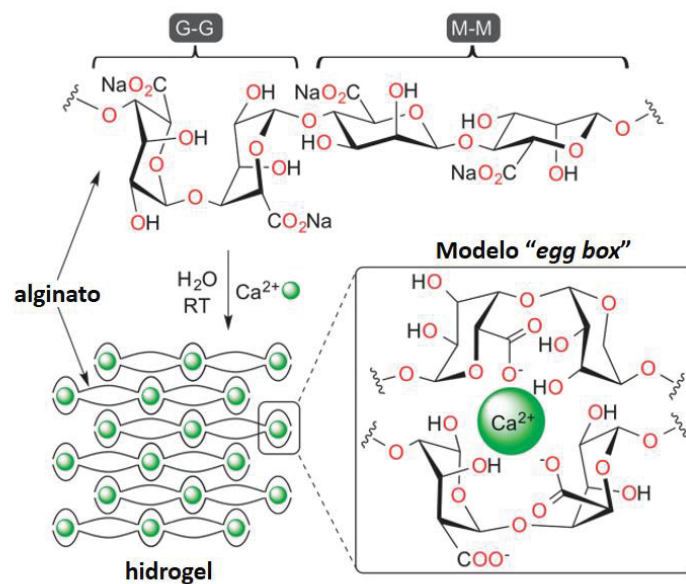
A principal fonte de alginato são as algas marrons da classe Phaeophyceae, sendo as espécies: *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera* as fontes comerciais mais comuns. O alginato é um componente estrutural da parede celular das algas marrons, e compreende de 22 a 44% da matéria seca desses organismos (LEE; MOONEY, 2012). Alginatos bacterianos também foram obtidos a partir da *Azotobacter vinelandii* e várias espécies de *Pseudomonas* (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

A reticulação iônica é o método mais frequentemente empregado para a formação de hidrogéis de alginato, sendo o  $\text{Ca}^{2+}$  um dos agentes reticulantes mais utilizados, devido à solubilidade em água e rápido processo de gelificação (LEE; MOONEY, 2012). Outros cátions divalentes ou multivalentes como  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc., também podem ser utilizados como agentes reticulantes. Esses cátions apresentam diferentes afinidades com as moléculas de alginato e formam géis com força, viscoelasticidade e biocompatibilidade distintos (HU et al., 2021).

A reticulação entre as cadeias ocorre como resultado da coordenação do cátion bivalente e o grupo carboxilato localizado na estrutura de alginato. Assim, os blocos de guluronato de um polímero formam junções com os guluronatos de outra cadeia polimérica adjacente, gerando cavidades para manter os cátions bivalentes na ligação quelato, no que é chamado de modelo “egg box”, como demonstrado na Figura 5 (GEORGE; ABRAHAM, 2006; LEE; MOONEY, 2012).

As propriedades do hidrogel de alginato são influenciadas pela proporção e sequenciamento dos monômeros, concentração dos íons metálicos e tempo de maturação (KÜHBECK et al., 2015). Alginatos ricos em blocos GG podem incorporar mais interações iônicas entre cadeias e, assim, formar géis com maior resistência mecânica (COLEMAN et al., 2011).

Figura 5: Formação do hidrogel de alginato pela coordenação dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  entre as cadeias de alginato, de acordo com o modelo “egg box”.



Fonte: KÜHBECK et al. (2015)

O alginato é um biomaterial atualmente estudado para diversas aplicações nas áreas de ciência biomédica e engenharia de tecidos devido às suas propriedades favoráveis, incluindo biocompatibilidade, bioestabilidade, biodegradabilidade e facilidade de gelificação. Os hidrogéis de alginato têm sido particularmente utilizados na área farmacêutica e medicinal como na cicatrização de feridas, administração de medicamentos, aplicações de engenharia de tecidos, pois esses géis mantêm semelhança estrutural com a matrizes extracelulares nos tecidos e podem ser manipuladas para desempenhar vários papéis críticos (LEE; MOONEY, 2012; LLORENS-GÁMEZ; SALESA; SERRANO-AROCA, 2020; VARAPRASAD et al., 2020).

No âmbito da eletroquímica, o hidrogel de alginato vêm sendo relatado como eletrólito para desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. Como exemplo, Zhao e colaboradores (2018) prepararam um hidrogel a partir de quitosana e alginato de sódio para utilização como eletrólito em supercapacitores de estado sólido. Este hidrogel apresentou alta condutividade iônica de  $51 \text{ mS cm}^{-1}$ , e propriedades mecânicas razoáveis com resistência a tração de  $0,29 \text{ MPa}$  e alongamento à ruptura de  $109,5\%$ . O supercapacitor fabricado com nanofibras de polianilina, forneceu capacitância específica de  $234,6 \text{ F g}^{-1}$  com retenção de  $95,3\%$  após 1000 ciclos. Outro exemplo de utilização do alginato como eletrólito gel é dado por Liu et al. (2019), que produziram um hidrogel de alginato reticulado com íons  $\text{Al}^{3+}$  e copolimerizado com poliacrilamida, sendo o hidrogel

formado intumescido com solução de sulfato de lítio. Este gel apresentou boas propriedades mecânicas, atingindo módulo de tração de 429,8 kPa, e condutividade iônica de 29 mS cm<sup>-1</sup>. Um supercapacitor contendo como eletrodos nanotubos de carbono depositados em polipirrol e como eletrólito o hidrogel Al-Alginato/PAAm foi construído e apresentou capacitância específica de 52,3 mF cm<sup>-2</sup> a 2,0 mA cm<sup>-2</sup>, densidade de energia e potência de 0,082 mWh cm<sup>-3</sup> e 5.83mW cm<sup>-3</sup>, respectivamente, além de demonstrar ser resistente a deformações mecânicas.

Han e colaboradores (2020) desenvolveram um hidrogel utilizando o alginato e introduziram monômeros funcionais (acrilamida e ácido acrílico) através de copolimerização, sendo o sulfato de zinco o agente reticulante. Este hidrogel com dupla reticulação apresentou boa resistência e flexibilidade, e alta condutividade iônica (2,82 S m<sup>-1</sup>) como eletrólito. Um supercapacitor híbrido foi construído com um eletrodo de carvão ativado e outro de folha de zinco. Este dispositivo apresentou uma ampla janela de potencial de 2,4 V, densidade de energia de 286,6 Wh kg<sup>-1</sup> e densidade de potência de 220 W kg<sup>-1</sup>, com capacidade de retenção de 95,4% após 2000 ciclos a 2 A g<sup>-1</sup>.

O estudo nesse trabalho foi realizado utilizando diferentes cátions como agentes reticulantes para a produção do gel de alginato, e as propriedades físico-químicas e eletroquímicas foram avaliadas para se definir o gel que apresente as melhores propriedades para a construção do supercapacitor simétrico.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Preparo e caracterização de gel formado a partir do polímero alginato para utilização como eletrólito em supercapacitores de estado *quasi-sólido*, fabricados com eletrodos de polímero condutor. Caracterização do supercapacitor desenvolvido através das técnicas eletroquímicas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar eletroquimicamente filmes de polipirrol utilizando como dopante nitrato;
- Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos modificados com os filmes de polipirrol em eletrólito aquoso;
- Preparar géis de alginato a partir de reticulação iônica, utilizando diferentes cátions;
- Caracterizar os géis morfológicamente e estruturalmente;
- Utilizar os géis de alginato como eletrólito e realizar caracterizações eletroquímicas;
- Construir supercapacitores simétricos de estado *quasi-sólido* utilizando os eletrodos modificados e o eletrólito gel;
- Realizar a caracterização eletroquímica desses dispositivos;
- Estudar a influência da temperatura na performance eletroquímica do supercapacitor.

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura (ElgaLab water 18 M $\Omega$  cm). Para a síntese do filme de polipirrol utilizou-se o monômero pirrol (Aldrich), previamente destilado, nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub> – Aldrich) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> – Synth). Para a síntese de hidrogel à base de alginato foi utilizado alginato de sódio (ALG – Sigma Aldrich), cloreto de cálcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O – Synth), cloreto de níquel hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O – Vetec), cloreto de zinco anidro (ZnCl<sub>2</sub> – Alphatec) e sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Synth).

## 4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE POLIPIRROL

A síntese eletroquímica do filme de polipirrol foi realizada utilizando-se solução aquosa contendo  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  do monômero pirrol, com adição de  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{KNO}_3$ , sendo o pH ajustado em 2 com solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O método potenciostático foi empregado, com a aplicação de potencial de  $0,8 \text{ V}$  e controle de carga de  $0,1$ ,  $0,25$  e  $0,5 \text{ C cm}^{-2}$ , utilizando-se potenciostato (DropSens), e como eletrodos: eletrodo de trabalho malha de aço 316 mesh 400, com área geométrica de  $0,6 \text{ cm}^2$ , eletrodo de referência  $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{sat})}$  e contra eletrodo, fio de platina.

A caracterização eletroquímica foi realizada através das técnicas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCD), utilizando-se potenciostato (DropSens), com uma célula eletroquímica de três eletrodos, contendo como eletrodo de trabalho malha de aço modificada com os filmes de polipirrol, como eletrodo de referência o eletrodo de  $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{sat})}$  e como eletrodo auxiliar um fio de platina. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura ( $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Os testes de EIE foram realizados aplicando-se um potencial de circuito aberto, com a frequência variando de  $10 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ MHz}$  e potencial a.c. de  $10 \text{ mV}$ . As curvas GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente. Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas em eletrólito aquoso de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 4.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS DE ALGINATO

Para a obtenção do hidrogel de alginato, inicialmente foi preparada uma dispersão de alginato na concentração de  $2,0 \%$  (m/v), dissolvendo-se  $1,0 \text{ g}$  de alginato (ALG) em um béquer contendo  $50 \text{ mL}$  de água ultrapura, mantendo-se a solução sob agitação à temperatura ambiente, até completa dissolução do ALG.

Posteriormente, um volume de  $6 \text{ mL}$  de ALG foi transferido para um béquer de  $10 \text{ mL}$ , sendo adicionado sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e diferentes cátions reticulantes ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) na proporção de  $1,0 \text{ mM / g ALG}$ . Para a formação do gel, a solução foi mantida em agitação.

A caracterização dos géis por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio modelo JEOL-JSM-6360LV, operando a  $10 \text{ kV}$ . Para isso, os géis foram primeiramente liofilizados e posteriormente congelados com nitrogênio líquido,

sendo em seguida fraturados. As amostras foram então fixadas no porta-amostra com o auxílio de uma fita dupla face e então, foram metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador modelo Balzers Union-SCD 030.

Os espectros de absorbância na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em temperatura ambiente ( $\sim 20$  °C) em um espectrofotômetro infravermelho Burker Vertex 70, na faixa espectral de  $4000$  a  $400$   $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de  $4$   $\text{cm}^{-1}$ .

Para se determinar o grau de intumescimento (GI), primeiramente os hidrogéis foram secos em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 14 horas, e em seguida, pesados e imersos em 20 mL de água ultrapura. O material então foi retirado e pesado periodicamente, até que a massa de hidrogel intumescido fosse constante. Os valores de intumescimento em porcentagem foram determinados de acordo com a equação 1, onde  $M_t$  refere-se a massa intumescida em um tempo  $t$  e  $M_0$  a massa seca.

$$GI (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Para se determinar a viscosidade dos géis de alginato, foi utilizado um viscosímetro rotacional marca Brookfield modelo LV. Este equipamento mede a viscosidade do fluido a determinadas taxas de cisalhamento. No caso em estudo, as medições da viscosidade das amostras foram realizadas em temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , durante 1 minuto, a diferentes rotações por minuto (10 a 100), utilizando o *spindle* LV4, de acordo com a viscosidade da amostra. A escolha do *spindle* foi efetuada de acordo com as instruções do equipamento, tendo em consideração que uma seleção apropriada resulta em medições realizadas entre 10-80% na escala de torque do instrumento, não sendo recomendadas leituras fora dessa faixa.

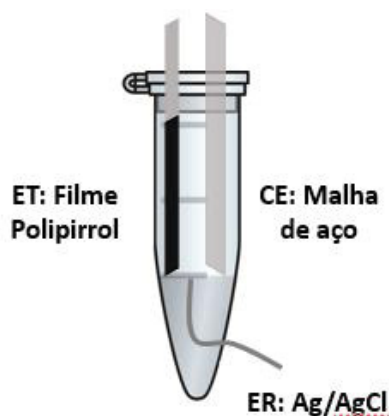
Testes reológicos também foram realizados utilizando o reômetro Anton Paar MCR 72 com a geometria de placas paralelas (diâmetro de 25 mm), e um gap de 1 mm. Todos os testes foram realizados na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . O teste de varredura de deformação foi realizado alterando a tensão de deformação de 0,1% a 100% em uma frequência constante de 1 Hz e foi utilizado para se determinar a região viscoelástica linear (LVR) dos géis, de modo a que todas as medições pudessem ser efetuadas nesta região. Além disso, varreduras de frequência nas faixas viscoelásticas lineares também foram realizadas, variando a frequência de 0,1 a 10 Hz em uma tensão fixa de 1,0% para se estudar o comportamento viscoelástico dos géis. Curvas de fluxo foram realizadas variando a taxa de cisalhamento de  $0,01$  a  $100$   $\text{s}^{-1}$ . Todos os testes foram obtidos em duplicata para se obter boa confiabilidade dos dados.

A condutividade dos géis foi medida em temperatura ambiente ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), através de um condutivímetro marca Metrohm modelo 914.

#### 4.4 GÉIS DE ALGINATO COMO ELETRÓLITO

Os testes eletroquímicos foram conduzidos utilizando-se os géis de alginato, preparado como descrito anteriormente, como eletrólito. A montagem da célula eletroquímica consistiu na utilização de eletrodo de trabalho de malha de aço modificado com os filmes de polipirrol, eletrodo de pseudo-referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de malha de aço. O sistema foi montado em um microtubo de 2 mL, conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6: Célula eletroquímica.



As caracterizações eletroquímicas foram realizadas através das técnicas de VC, EIE e CGCD, utilizando-se o potenciostato (DropSens). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura ( $10 - 100\text{ mV s}^{-1}$ ). Os testes de EIE foram realizados aplicando-se um potencial de circuito aberto, com a frequência variando de 10 kHz a 10 mHz e potencial a.c. de 10 mV, e as curvas GCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente.

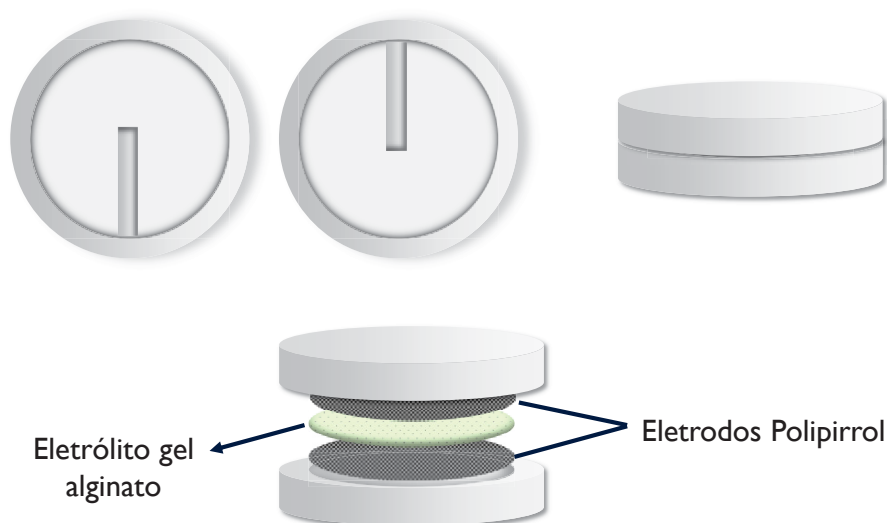
#### 4.5 CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO

Após a caracterização dos géis de alginato e do sistema formado com eletrodos de polipirrol, um supercapacitor simétrico na arquitetura *coin cell* foi construído. Para isso, a case foi impresso em poli(ácido láctico) (PLA) utilizando a impressora Ender Slim 3,

conforme demonstrado na Figura 7. Esse modelo foi desenhado de modo a proporcionar uma fácil montagem do sistema, com vedação para se evitar a evaporação do eletrólito.

Após isso, eletrodos de polipirrol sintetizados como já descrito, de área  $1,76 \text{ cm}^2$  cada, foram adicionados no sistema. Por fim, o gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  foi colocado entre os eletrodos para atuar como eletrólito e separador. O sistema foi fechado e vedado com cola epóxi Araldite®, para se evitar a evaporação do eletrólito. O supercapacitor foi deixado em repouso de 24 horas antes de serem realizadas as caracterizações eletroquímicas.

Figura 7: Demonstração da montagem do dispositivo supercapacitor simétrico na arquitetura *coin cell* utilizando eletrodos de PPI e eletrólito gel de alginato.



As caracterizações eletroquímicas foram realizadas através das técnicas de VC, EIE e as curvas GCD, utilizando-se os potenciostatos DropSens (Metrohm) e IviumStat.XRe. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de varredura ( $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ), na janela de potencial de  $0,0$  a  $1,0 \text{ V}$ . Os testes de EIE foram realizados aplicando-se um potencial de circuito aberto, com a frequência variando de  $10 \text{ kHz}$  a  $10 \text{ mHz}$  e potencial a.c. de  $10 \text{ mV}$ . As curvas GCD foram obtidas em diferentes densidades de corrente. Ainda, a durabilidade do sistema foi testada realizando-se  $2000$  ciclos GCD na densidade de corrente de  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ .

Para se avaliar a influência da temperatura na performance eletroquímica do supercapacitor, experimentos de VC e GCD foram realizados na faixa de temperatura de  $10$  a  $70^\circ\text{C}$ . Para isso, um reator de vidro foi adaptado para acomodar o dispositivo e a temperatura foi atingida e mantida utilizando um banho ultratermostático da marca Cientec. A estabilidade do sistema nas temperaturas de  $10$ ,  $40$  e  $60^\circ\text{C}$  foi testada a partir de  $500$  ciclos GCD na densidade de corrente de  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ .

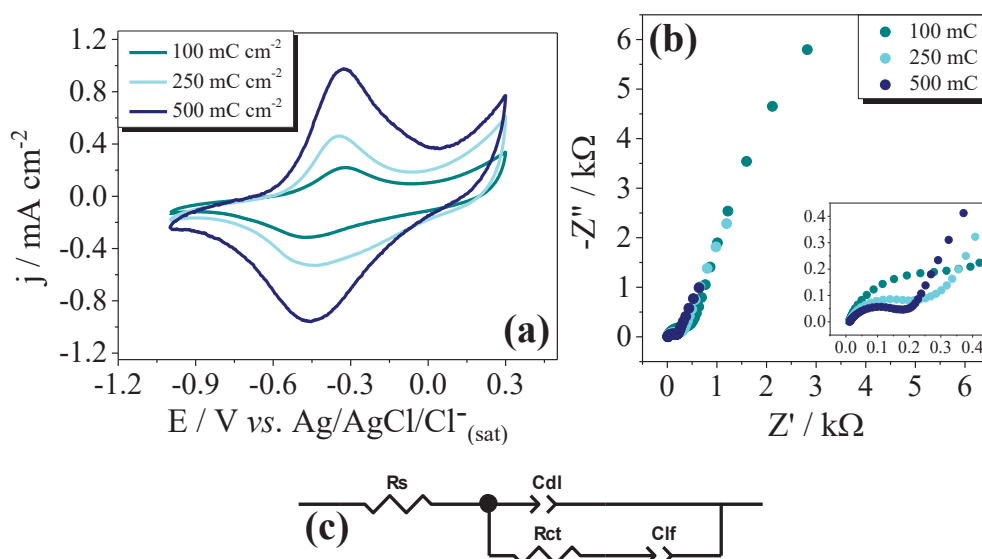
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE PPI

O filme de polipirrol foi depositado em malha de aço através do método de eletropolimerização potenciostática do monômero pirrol, o qual é bem descrito em literatura como um método eficiente e que apresenta resultados reprodutíveis (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). A quantidade de material depositado na superfície do eletrodo foi definida pelo controle de densidade de carga de deposição em 100, 250 e 500  $\text{mC cm}^{-2}$ . (WOLFART et al., 2017).

A caracterização eletroquímica utilizando as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para se investigar o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado e são apresentados na Figura 8. A Figura 8(a) apresenta o 10º ciclo do voltamograma na velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para o filme de polipirrol dopado com nitrato ( $\text{PPI/NO}_3^-$ ), com diferentes cargas de deposição (100, 250 e 500  $\text{mC cm}^{-2}$ ), sendo a corrente normalizada pela área geométrica do eletrodo.

Figura 8: (a) Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , eletrólito aquoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para as diferentes quantidades de cargas depositadas; (b) Diagramas de Nyquist para os eletrodos modificados com os filmes de PPI obtidos em OCP; (c) Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE.



O filme de polipirrol apresenta na VC comportamento eletroquímico característico, com uma contribuição capacitiva e comportamento faradaico, com pico de oxidação em torno de -0,38 V e pico de redução em -0,48 V. Em filmes de polipirrol dopados com ânions pequenos, como o nitrato, o mecanismo redox envolve principalmente a inserção de ânions na matriz polimérica para compensar a carga positiva decorrente da oxidação (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

Nos voltamogramas observa-se que a maior carga de deposição tem efeito na magnitude da corrente total do voltamograma, o que é esperado devido a maior quantidade de material, provavelmente devido à maior área superficial e número de sítios eletroativos. Além disso a maior quantidade de material não influenciou muito nos valores de potencial de pico, sendo que a diferença entre os picos de oxidação e redução foi de 0,16, 0,12 e 0,14 V para os filmes com 100, 250 e 500 mC, respectivamente, o que indica a boa reversibilidade dos processos redox, e que a maior quantidade de material não afetou os processos difusionais dentro do filme polimérico. Normalmente é esperado que a maior quantidade do material cause um aumento da resistência do filme, promovendo o deslocamento do potencial dos processos redox devido aos processos difusionais tornarem-se mais difíceis dentro do filme (BULL, 1982), comportamento não observado nas condições experimentais realizadas.

Medidas de EIE foram posteriormente realizadas para melhor caracterizar a resposta dos eletrodos de PPI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em função da carga de material depositado. A EIE é uma técnica bem estabelecida para a caracterização de sistemas eletroquímicos que fornece uma visão completa das características elétricas da interface eletrodo/solução, e permite assim, estudar o comportamento geral de um sistema (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006). A técnica consiste na aplicação de um potencial na forma senoidal, com uma amplitude baixa, que ocasiona apenas uma pequena perturbação no sistema, e durante essa aplicação de potencial, uma varredura de frequência é realizada (ZHANG; PAN, 2015). As medidas foram realizadas com potencial de circuito aberto para se obter uma resposta proveniente apenas da perturbação proporcionada pela amplitude de potencial no material.

Na Figura 8(b) é representado as EIE para o eletrodos com diferentes controles de carga, onde observa-se que todos eletrodos apresentam resposta de EIE típica de polímero condutor, com a formação de um semicírculo na região de alta frequência devido aos processos faradaicos na interface eletrodo/eletrólito e uma reta inclinada na região de baixa frequência, relacionada à quantidade de carga intercalada no filme polimérico após o

processo de oxidação, responsável por manter a neutralidade de carga (WOLFART et al., 2017).

Para se realizar o ajuste dos dados, um circuito equivalente consistindo em vários elementos pode ser usado para modelar a resposta elétrica do sistema em uma ampla faixa de frequências (FERLONI; MASTRAGOSTINO; MENEGHELLO, 1996). Os dados de impedância de polímeros condutores podem ser analisados através de um circuito de Randles modificado, apresentado na Figura 8(c). Este circuito possui uma resistência em série ( $R_s$ ), decorrente da resistência do eletrólito, das conexões elétricas e também da resistência do filme depositado sobre o eletrodo; um elemento de fase constante relacionado com a capacitância da dupla camada elétrica ( $Q_{dl}$ ); a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), que representa a resistência do processo faradaico interfacial provenientes das reações redox e um elemento de fase constante relacionado com a capacitância de baixa frequência ( $Q_{lf}$ ). Os valores de  $n_{dl}$  e  $n_{lf}$  variam de zero à unidade, sendo que quando  $n$  assume o valor de unidade, é relacionado a eletrodo perfeitamente plano (FERLONI; MASTRAGOSTINO; MENEGHELLO, 1996; MARCHESI et al., 2015). Os dados foram ajustados de acordo com este circuito equivalente e os valores calculados dos parâmetros para os eletrodos PPI/ $\text{NO}_3^-$  com diferentes densidades de carga são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores dos parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE para os eletrodos modificados com diferentes quantidades de PPI.

Amostra	$Q_{dl} / 10^{-4}$ $F s n^{-1} cm^{-2}$	$N_{dl}$	$Q_{lf} / 10^{-3}$ $F s n^{-1} cm^{-2}$	$n_{lf}$	$R_s / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$
100 mC	1,85	0,83	2,55	0,81	9,92	477,5
250 mC	2,73	0,76	5,99	0,77	10,69	272,1
500 mC	4,29	0,71	14,08	0,77	12,06	191,5

Os valores de  $R_s$  são referentes às conexões elétricas, ao eletrólito (que foram mantidos constantes) e ao material depositado na superfície do eletrodo. Os eletrodos modificados com PPI/ $\text{NO}_3^-$  não apresentaram grande diferença nos valores de  $R_s$  nas diferentes cargas de deposição, o que sugere que não houve mudança na condutividade do filme com a maior quantidade de material depositado.

Os valores de  $Q_{dl}$  tiveram apenas um pequeno acréscimo com o aumento da carga de deposição, mostrando que a maior quantidade de material depositado proporcionou um pequeno aumento na capacitância de armazenamento de carga da dupla camada elétrica. Os valores de  $n_{dl}$  indicam uma diminuição da homogeneidade da superfície do filme acompanhando o aumento do  $Q_{dl}$ .

Com relação ao  $R_{ct}$ , observa-se que o aumento da carga de deposição do filme diminuiu os valores de  $R_{ct}$ , indicando que os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito tornam-se mais fáceis. É relatado em literatura, que com o aumento da carga de deposição ocorre a formação de um filme com maior espessura o que torna os processos interfaciais mais difíceis (MARCHESI et al., 2015). O comportamento contrário observado pode estar relacionado ao substrato utilizado, a malha de aço, a qual apresenta uma grande área superficial e, dessa forma, mesmo na densidade de carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ , pode não ocorrer a formação um filme com grande espessura. Assim, o aumento da quantidade de material depositado teria levado a uma maior exposição dos sítios eletroativos na interface, diminuindo o  $R_{ct}$ .

A capacitância de baixas frequências ( $Q_{lf}$ ) têm seus valores aumentados com a quantidade de PPI depositado, efeito também observado pela diminuição do comprimento da reta em baixas frequências no diagrama de Nyquist. A maior quantidade de material origina maior números de sítios ativos, os quais precisam ter suas cargas contrabalanceadas. Esse processo é realizado pela intercalação dos ânions nitrato, presentes no filme e dos ânions do eletrólito. Os valores de  $n_{fl}$  para o  $\text{PPI/NO}_3^-$  diminuíram com a carga de deposição, indicando que o processo de intercalação de carga se torna menos homogêneo.

Após a caracterização eletroquímica, foram feitas curvas galvanostáticas de carga e descarga (GCD) que são utilizadas para se avaliar a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos. As curvas GCD são realizadas através da aplicação de uma corrente constante e a avaliação de como o potencial varia com o tempo. A partir dessa técnica é possível obter o valor de capacitância, a qual mede a quantidade de energia acumulada em um dispositivo elétrico, pela relação entre cargas e diferença de potencial (DUBAL et al., 2015).

A capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos foi analisada através de teste de curvas GCD em diferentes densidades de corrente e são mostradas na Figura 9(a), as curvas dos filmes  $\text{PPI/NO}_3^-$  com diferentes cargas de deposição, para a densidade de corrente  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ . As curvas GCD em diferentes densidades de corrente são apresentadas na Figura A-1 (ANEXO 2). A variação do potencial utilizado foi de  $-1,0$  a  $0,3 \text{ V}$ , verificado por voltametria cíclica, onde ocorrem os processos redox e de contribuição capacitiva, como também, as densidades de corrente utilizadas foram determinadas a partir dos voltamogramas.

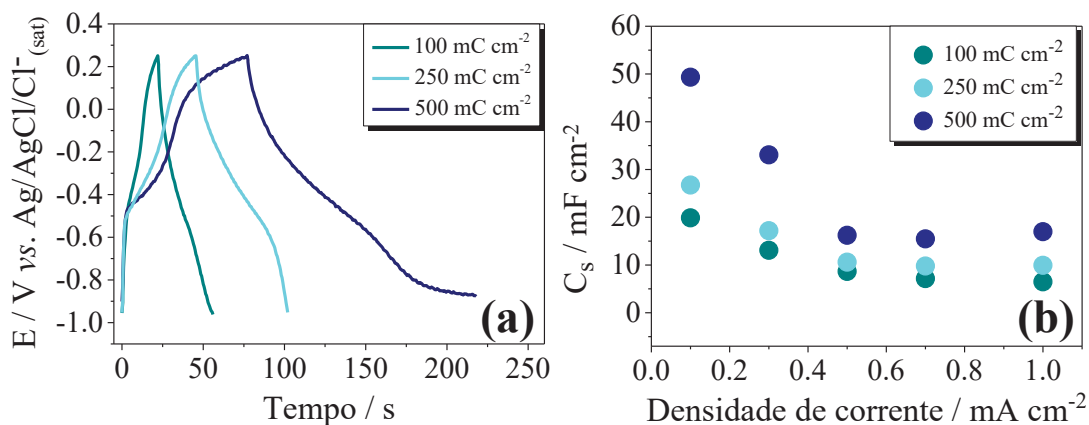
A capacidade de armazenamento geralmente é expressa através da capacitância específica que é a capacitância normalizada por um fator de normalização, que pode ser a massa do material ativo, a massa do eletrodo e a área geométrica do eletrodo (ZHANG;

PAN, 2015). Normalmente, o fator de normalização mais utilizado é a massa do material ativo, porém, neste trabalho, o fator de normalização utilizado foi a área geométrica do eletrodo devido a pequena massa depositada na sua superfície, a qual ficava sempre na casa do erro da balança.

As capacitâncias específicas ( $C_s$ ) foram calculadas através da equação 2, na qual  $i$  é a corrente constante aplicada no teste,  $t_{descarga}$  é o tempo gasto apenas na etapa da descarga,  $\Delta V$  é o intervalo de potencial e  $n$  é a área geométrica do eletrodo:

$$C_s = \frac{i t_{descarga}}{n \Delta V} \quad (\text{Equação 2})$$

Figura 9: (a) Curvas GCD a  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$  para os eletrodos  $\text{PPI}/\text{NO}_3^{-2}$  com as diferentes quantidades de carga; (b) capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD para os eletrodos com diferentes cargas de deposição.



O perfil das curvas GCD são característicos de material pseudocapacitivo, ou seja, apresenta curvas não lineares devido a ocorrência dos processos redox quando o potencial da reação é alcançado.

Os valores de  $C_s$  calculados para as diferentes densidades de corrente para todos os eletrodos são apresentados na Figura 9(b), onde observa-se que o maior valor de capacitância foi obtido para o eletrodo com densidade de carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ , sendo  $49,33 \text{ mF cm}^{-2}$  a  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A comparação dos valores de capacitância obtidos com os dados da literatura não é simples, devido a muitos fatores afetarem esses valores como: morfologia do material, técnica empregada, fator de normalização, entre outros. O fator de normalização utilizado neste trabalho foi a área geométrica do eletrodo e dessa maneira, priorizou-se a comparação à trabalhos da literatura que utilizaram esse tipo de normalização.

Em trabalho desenvolvido por Liu et al. (2014), eletrodos de filme de PPI revestidos com carbono, apresentaram capacitância específica de  $136,6 \text{ mF cm}^{-2}$ . Huang et al., (2018) obteve capacitância de  $43,43 \text{ mF cm}^{-2}$  a  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  utilizando nanobastões de PPI depositados em um tecido de poliéster folheada com ouro, e como eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em trabalho de Wang et al. (2019a) eletrodos de polipirrol / tecido de malha de algodão foram fabricados através de um método de polimerização in situ e obteve capacitância específica de  $481 \text{ mF cm}^{-2}$  a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Como visto, os valores de capacitância variam muito de acordo com a morfologia e formação de compósitos com o PPI, porém os valores obtidos nesse trabalho apenas com o filme de PPI apresenta bons resultados.

Desta maneira, os melhores resultados para a aplicação em supercapacitores foram obtidos pelo eletrodo com controle de carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ , o qual apresenta maior capacitância específica, parâmetro de interesse para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de carga. Assim, a investigação em eletrólito gel foi conduzida utilizando o eletrodo de  $\text{PPI/NO}_3^-$  com carga de deposição de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ .

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO GÉIS DE ALGINATO

Os géis de alginato para caracterização foram preparados a partir de uma dispersão de alginato de sódio na concentração de 2,0 % (m/v), contendo sulfato de sódio na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para auxiliar na condutividade iônica, e os sais  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{NiCl}_2$ , na proporção de 1,0 mM / g ALG, foram utilizados como agentes reticulantes.

O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi adicionado com o intuito de aumentar a condutividade iônica do gel, em vista que este gel será utilizado como eletrólito, é importante que apresente boa condutividade iônica.

A análise da estrutura dos géis formados foi realizada através de Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros são apresentados na Figura 10, para o alginato de sódio e os géis formados com os diferentes reticulantes. Na região entre  $800$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  são observadas as principais bandas do alginato nas três amostras. A banda em  $880 \text{ cm}^{-1}$  é relacionada a deformação C1-H dos resíduos de ácido manurônico e em  $946 \text{ cm}^{-1}$  ao estiramento do grupo CO dos resíduos de ácidos urônicos (LEAL et al., 2008). A banda em  $1031 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico de C-O-C do anel piranose (SAKUGAWA et al., 2004), e as bandas em  $1127$  e  $1087 \text{ cm}^{-1}$  são relacionadas ao estiramento C-O e C-O com a contribuição do estiramento vibracional C-C do anel piranose, respectivamente (PAPAGEORGIOU et al., 2010). As bandas intensas

em 1611 e 1418  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes do estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) (VAN HOOGMOED; BUSSCHER; DE VOS, 2003).. A banda intensa observada em 3440  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento dos grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) (COSTA et al., 2018). Na Tabela 2 são mostrados os números de onda das principais bandas para o alginato de sódio e os géis.

Figura 10: Espectros de infravermelho obtidos para o alginato de sódio e os respectivos géis formados com diferentes cátions divalentes.

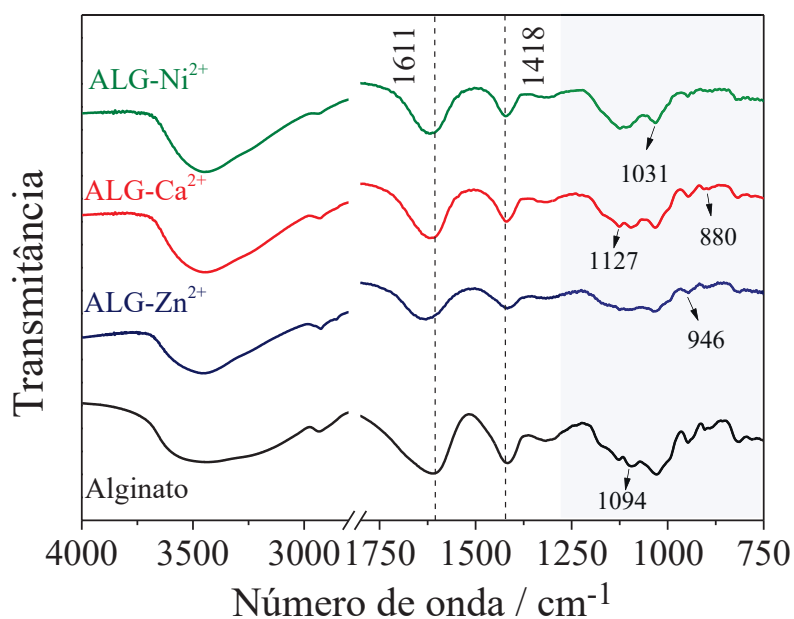


Tabela 2: Principais modos vibracionais para o alginato de sódio e os géis de alginato.

Vibração	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	Alginato	ALG- $\text{Ca}^{2+}$	ALG- $\text{Ni}^{2+}$	ALG- $\text{Zn}^{2+}$
vOH	3441	3445	3440	3444
v $\text{COO}^-$ (assim)	1611	1610	1617	1628
v $\text{COO}^-$ (sim)	1418	1419	1422	1417
CO estiramento	1131	1127	1124	1124
C-O estiramento assimétrico	1030	1033	1031	1035

Fonte: (PAPAGEORGIU et al., 2010).

As diferenças mais importantes nos espectros vibracionais dos géis de alginato ocorrem para as bandas de vibração de alongamento simétrico (1611  $\text{cm}^{-1}$ ) e assimétrico (1418  $\text{cm}^{-1}$ ) do grupo carboxilato. De acordo com a literatura, existem três tipos de ligação entre íons metálicos e grupos carboxilato (DEACON; PHILLIPS, 1980; NAKAMOTO,

2009), que são: monodentado, quelante e ligação em ponte. O padrão de ligação pode ser identificado pela comparação com o alginato de sódio, dos diferenciais dos números de onda das vibrações de alongamento do grupo  $\text{COO}^-$  simétricas e assimétricas dos diferentes complexos com os cátions, representados por  $\Delta\nu$ . Especificamente segundo Nakamoto (2009),  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}}$  menor do que  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}}$  é relacionado à coordenação do tipo quelante bidentado;  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}}$  próximo a  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}}$  relacionado à coordenação bidentada por ligação em ponte e,  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complexo}}$  maior que  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}}$  está relacionado à coordenação monodentada.

A mesma correlação foi aplicada por outros trabalhos para fornecer informações sobre a coordenação dos complexos metal-alginato (PAPAGEORGIU et al., 2010; ZHANG et al., 2020c). Na Tabela 3 são relacionados os valores das frequências assimétricas e simétricas do alginato de sódio e dos géis de alginato e a  $\Delta\nu$  para cada um deles.

Tabela 3: Frequências vibracionais assimétrica e simétrica do grupo carboxilato para os diferentes géis.

	$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$
Alginato	1611	1418	193
ALG-Ni <sup>2+</sup>	1617	1422	195
ALG-Ca <sup>2+</sup>	1610	1419	191
ALG-Zn <sup>2+</sup>	1628	1417	211

Os valores de  $\Delta\nu$  para o ALG-Ca<sup>2+</sup> e ALG-Ni<sup>2+</sup> são próximos ao do alginato de sódio o que indicaria um padrão de ligação com as cadeias de alginato do tipo bidentado e para o ALG-Zn<sup>2+</sup> monodentado. Na literatura, estudos com termogravimetria confirmaram que há apenas interação de um cátion para dois grupos carboxilatos, dessa maneira, considera-se que a ligação siga um padrão bidentado quelante e não ligação em ponte (AGULHON et al., 2012a).

Maire Du Poset et al. (2019) e Plazinski e Drach (2015) através de simulações de dinâmica molecular definiram que os íons Zn<sup>2+</sup> interagem com uronatos de modo monodentado, com dois grupos carboxilatos e também com os grupos hidroxilas, enquanto os íons Ca<sup>2+</sup> interagem apenas com os grupos carboxilatos de modo bidentado.

Com relação aos íons Ni<sup>2+</sup>, não foi encontrado em literatura modelagens para explicar essa interação. É descrito que a interação com os grupos carboxilato ocorre de maneira monodentada, onde os íons Ni<sup>2+</sup> formam um complexo com dois grupos carboxilatos e com grupos hidroxila (HASSAN, 1988; PAPAGEORGIU et al., 2010).

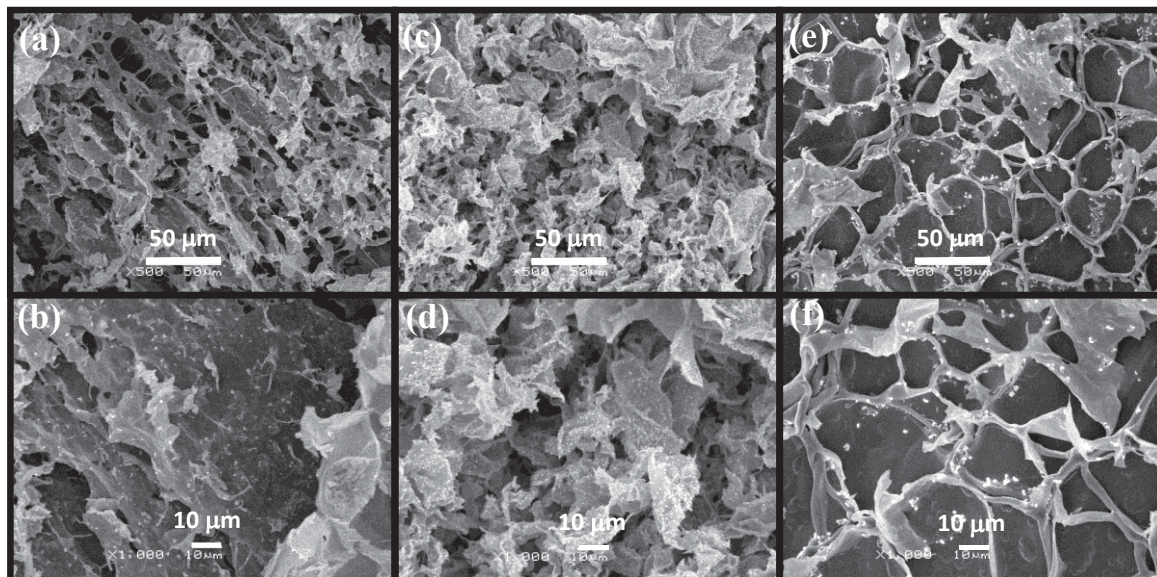
Segundo Assifaoui et al. (2015), todos os complexos de uronatos com cátions de metais de transição podem se ligar de maneira bidentada ou monodentada.

Em trabalho realizado por Agulhon et al. (2012b), onde utilizaram do método quântico baseado na teoria funcional de densidade (DFT) para estudar as formas de complexação de vários cátions bivalentes com dissacarídeos M e G, os autores demonstraram que os cátions metálicos se ligam tanto aos grupos  $\text{COO}^-$  ou aos oxigênios da hidroxila, oferecendo uma grande variedade de estruturas estáveis hidratadas ou sem água. Para todas as estruturas estudadas, a análise do orbital molecular revelou que a interação eletrostática é a que ocorre predominantemente entre os metais alcalino-terrosos e unidades de uronato do alginato, enquanto complexos dos cátions de metais de transição são formados preferencialmente devido à ligação de coordenação covalente, com ligação monodentada preferencialmente. Ainda, os autores ressaltam que FTIR não pode ser a única técnica utilizada para se definir o padrão de formação dos complexos alginato-metal, porém, através dos resultados obtidos pelo FTIR, é possível verificar que em todos os géis ocorre interações dos cátions com os grupos carboxilatos do alginato.

O processo de gelificação envolve vários fatores além da complexação do cátion com as moléculas do alginato, como entropia, hidratação de íons, acessibilidade do oxigênio do uronato para os cátions nas conformações de cadeia do alginato, interações cooperativas e interações eletrostáticas de longo alcance nas soluções de polieletrólitos, e devem ser levados em consideração na avaliação das propriedades físico-químicas desses materiais (AGULHON et al., 2012b).

A morfologia interna dos géis de alginato foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens obtidas são mostradas na Figura 11. Os três géis apresentam estrutura típica de hidrogéis com a formação de poros irregulares e interconectados. A partir das imagens de MEV, observa-se que o reticulante apresenta uma grande influência na formação da rede do gel. O gel ALG- $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 11 (e) e (f)) destaca-se por apresentar estrutura com poros maiores e mais definidos quando comparado aos outros dois géis. Enquanto o gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  mostra estrutura mais fechada, com poros menores e paredes laminares, o gel ALG- $\text{Zn}^{2+}$  também apresenta fibras em sua estrutura.

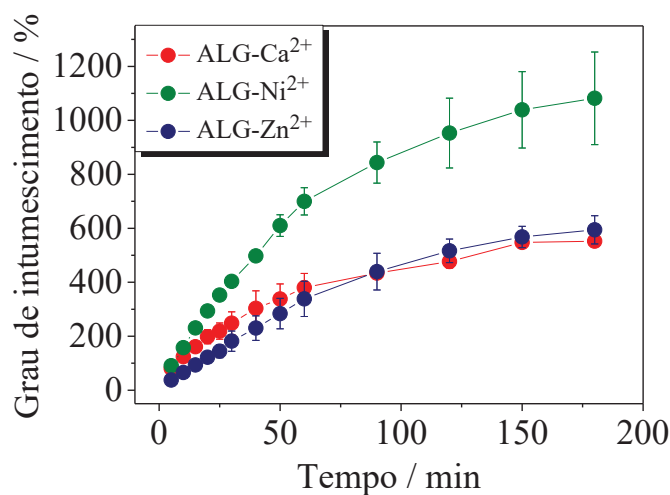
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os três géis formados com alginato e os diferentes reticulantes; (a-b) ALG-Zn<sup>2+</sup>; (c-d) ALG-Ca<sup>2+</sup>; (e-f) ALG-Ni<sup>2+</sup>.



### 5.2.1 Grau de Intumescimento

O grau de intumescimento (GI) dos géis é dependente de vários fatores como, estrutura química, massa molar, composição e grau de reticulação da matriz polimérica (PEPPAS et al., 2000). O grau de reticulação do alginato depende das propriedades dos íons de reticulação, como os cátions se ligam aos blocos do polímero, e a extensão da ligação também está relacionada ao raio iônico do cátion (ZHOU, 2019). No gráfico da Figura 12 são mostrados os comportamentos de intumescimento dos géis com os diferentes reticulantes.

Figura 12: Grau de intumescimento dos géis de alginato (% m/m) (n=3).



Os géis demonstraram diferentes graus de intumescimento, sendo que o gel ALG-Ni<sup>2+</sup> apresentou os maiores valores de intumescimento, seguido por ALG-Zn<sup>2+</sup> e ALG-Ca<sup>2+</sup> com valores de intumescimento próximos.

A habilidade em absorver essa grande quantidade de água é devido aos grupos funcionais hidrofílicos presentes no polímero, os quais são hidratados e leva ao afastamento das cadeias poliméricas, com a conseqüente formação de poros, onde a água absorvida é armazenada, fazendo o volume do gel aumentar (AHMED, 2015; HOFFMAN, 2012). Essa expansão de volume é limitada pela extensão do emaranhamento e pela força de retração dentro da cadeia reticulada. A força de retração por sua vez, é influenciada pela rigidez do polissacarídeo, a extensão da reticulação e por quaisquer interações inter ou intramoleculares adicionais. Espera-se que géis com menor extensão de reticulação, apresentem maior porosidade devido a distância entre as cadeias da rede polimérica ser maior e assim, absorvam uma maior quantidade de água (GERLACH et al., 2005).

Dessa forma, a partir dos diferentes GI, observa-se que o cátion reticulante influencia na porosidade e na força de retração da cadeia polimérica. No ALG-Ni<sup>2+</sup>, a maior capacidade de intumescimento, está relacionado à formação de poros maiores, o que está de acordo com o resultado observado nas imagens de MEV. A formação de poros maiores pode estar associada ao modo de interação com as moléculas do alginato, o que leva a menor força de retração da rede polimérica. O GI para os géis ALG-Ca<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup> foi relativamente próximo, o que indica a formação de poros de tamanhos similares, como foi observado nas imagens de MEV, onde esses dois géis apresentam uma estrutura semelhante. Apesar de apresentarem modos de interação com a cadeia de alginato diferentes, o que pode levar à diferentes forças de retrações da rede, o GI dos géis ALG-Ca<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup> pode ser relacionado a menor disponibilidade de grupos hidrofílicos no gel ALG-Zn<sup>2+</sup> (STRACCIA et al., 2014).

### 5.2.2 Viscosidade

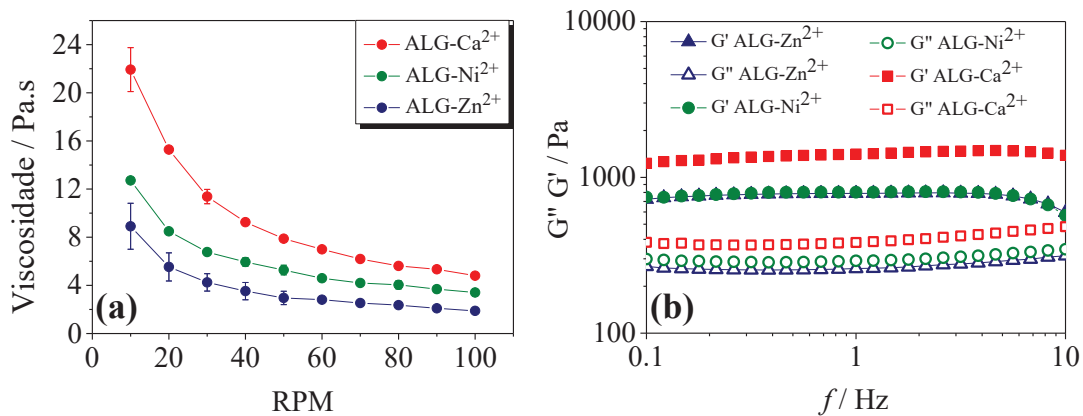
A viscosidade dos géis está relacionada com o modo de interação das cadeias de alginato com os cátions reticulantes. A viscosidade é uma expressão da resistência de um fluido ao fluxo, assim, quanto maior a viscosidade de um material, maior será sua resistência para fluir (STURGESS, 2014). Este parâmetro é de interesse para a aplicação prática de GPEs, devido ao gel atuar no supercapacitor como separador além de eletrólito, ou seja, procura-se a produção de um gel com maior viscosidade para que não tenha problemas com

vazamento, como também, possua força mecânica suficiente para evitar o contato entre os dois eletrodos.

A viscosidade dos géis foi avaliada através de um viscosímetro rotacional utilizando-se o *spindle* LV4. A determinação do *spindle* foi realizada através de testes para que o valor de torque estivesse dentro da faixa recomendada pelo fabricante (10 a 80%). Normalmente a viscosidade é avaliada em função da taxa de cisalhamento aplicada na amostra, porém, devido ao *spindle* utilizado, não foi possível se determinar a taxa de cisalhamento em função da limitação do equipamento. Dessa maneira, os valores de viscosidade foram relacionados a velocidade de rotação do *spindle*.

Na Figura 13(a) são apresentadas as curvas de fluxo para os géis de alginato em diferentes velocidades de rotação. Se observa que para os três géis, ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade do *spindle*, comportamento característico de materiais pseudoplástico (STURGESS, 2014).

Figura 13: (a) Viscosidade dos géis de alginato em relação a velocidade de rotação do *spindle* (rpm) (n=3); (b) Dependência dos módulos elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ , respectivamente) com a frequência em uma tensão fixa de 1,0%.



O ALG-Ca<sup>2+</sup> foi o gel que apresentou maior viscosidade em todas as velocidades estudadas, seguido do ALG-Ni<sup>2+</sup> e o ALG-Zn<sup>2+</sup> com as menores viscosidades. Comparando a viscosidade dos géis com produtos de conhecimento popular, os géis possuem viscosidades semelhantes ao mel que varia valores de 2000 a 10000 mPa s e a maionese que varia entre 10000 a 20000 mPa s.

A maior viscosidade do ALG-Ca<sup>2+</sup> pode ser explicada pela interação bidentada do Ca<sup>2+</sup> com duas cadeias de guluronato, enquanto o Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> interagem de maneira monodentada. Esses dois modos de interação induzem a mobilidades diferentes da cadeia, e

dessa maneira, as cadeias dos géis ALG-Ni<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup> tendem a ter maior mobilidade do que ALG-Ca<sup>2+</sup> (HU et al., 2021).

Entretanto, o ALG-Ni<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup> apresentam diferentes viscosidades, apesar de apresentarem o mesmo modo de interação com a cadeia de alginato de acordo com a literatura (HASSAN, 1988; PAPAGEORGIOU et al., 2010; PLAZINSKI; DRACH, 2015). Segundo Maire Du Poset et al., (2019) aparentemente o modo de associação bidentada *versus* monodentada direciona o comportamento do gel em uma primeira ordem, e em menor grau, à capacidade da perda da camada de hidratação também influencia no modo de associação. Dessa maneira, a maior viscosidade do gel ALG-Ni<sup>2+</sup> pode estar associada a uma maior taxa de perda da camada de hidratação, em relação ao zinco, o que leva a interação mais forte com os grupos das moléculas de alginato.

As propriedades viscoelásticas dos géis de alginato também foram determinadas através de experimentos reológicos. As medidas de varreduras de frequência foram realizadas variando a frequência de 0,1 a 10 Hz em uma tensão fixa de 1,0%. Estes testes foram realizados nos géis de alginato para se estudar o efeito dos reticulantes nas propriedades estruturais e são mostrados na Figura 13(b). Os testes de varredura de frequência para os três géis revelam que os módulos, de armazenamento (G') e perda (G''), mostram apenas uma pequena dependência da frequência na faixa de estudo realizada. Além disso, o módulo de armazenamento G' é maior que o módulo de perda G'' para os três géis, o que é uma característica do comportamento gel (HASHEMNEJAD; KUNDU, 2019). Os módulos G' e G'' também foram medidos e o fator de perda (tan δ) foi calculado através da equação  $\tan \delta = G''/G'$ , para se avaliar a força do gel com os diferentes reticulantes. A partir do fator de perda calculado a 1 Hz, o ALG-Ca<sup>2+</sup> apresentou o maior valor de 3,69 comparado a 2,75 para o ALG-Ni<sup>2+</sup> e 3,03 para o ALG-Zn<sup>2+</sup>.

O ALG-Ca<sup>2+</sup> apresenta a maior resistência estrutural, demonstrando a formação de uma rede mais forte, enquanto os géis ALG-Ni<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup> apresentaram os menores valores, demonstrando a formação de uma rede mais fraca, decorrente do modo de interação dos cátions com as moléculas de alginato, como já discutido anteriormente.

### 5.2.3 Condutividade iônica

A condutividade iônica do eletrólito é um parâmetro importante para a definição do gel a ser empregado na construção de supercapacitores, devido a estar diretamente relacionado com a densidade de potência desses dispositivos, ou seja, quanto maior a condutividade iônica do eletrólito, mais rapidamente é a entrega dessa energia pelo

supercapacitor (KIM et al., 2015). Dessa maneira, a condutividade iônica dos géis de alginato com diferentes reticulares foram investigadas, em temperatura ambiente ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), e os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Condutividade iônica dos géis de alginato com diferentes reticulantes.

Gel	Condutividade iônica (mS/cm)
ALG-Ca <sup>2+</sup>	15,38 $\pm$ 0,61
ALG-Ni <sup>2+</sup>	15,87 $\pm$ 0,17
ALG-Zn <sup>2+</sup>	16,18 $\pm$ 0,19

A condutividade iônica do hidrogel não somente é atribuída ao Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionado, mas a todas as espécies iônicas que podem ser consideradas transportadores de carga presentes no gel. Como os géis ALG-Ca<sup>2+</sup>, ALG-Ni<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup> foram preparados com as mesmas concentrações de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e dos sais dos reticulantes, a concentração das espécies iônicas não se alterou e dessa maneira a condutividade não apresentou grandes mudanças entre os géis.

A condutividade iônica para eletrólitos polimérico gel geralmente se encontra na grandeza de  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> (HASHMI; YADAV; SINGH, 2020). Na Tabela 5 são mostrados valores de condutividade iônica encontrados em literatura, para eletrólitos géis formados com diferentes polímeros naturais e sintéticos.

Tabela 5: Valores de condutividade iônica de eletrólitos poliméricos gel encontrados em literatura.

Eletrólito gel	Condutividade iônica (mS cm <sup>-1</sup> )	Referência
PVA/KCl	38	(SUN et al., 2019a)
PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,3	(MENG et al., 2010)
Celulose/LiAc	39,8 $\pm$ 2,8	(KASPRZAK et al, 2018)
P(AM/AA)/LiClO <sub>4</sub>	40,1	(LIU et al., 2020b)
PMMA/SiO <sub>2</sub> /LiClO <sub>4</sub>	8,4	(BORAH et al., 2021)
ALG/LiClO <sub>4</sub>	8,4	(OJHA et al., 2019)
PAAM/ALG/Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,0	(LIU et al., 2019)

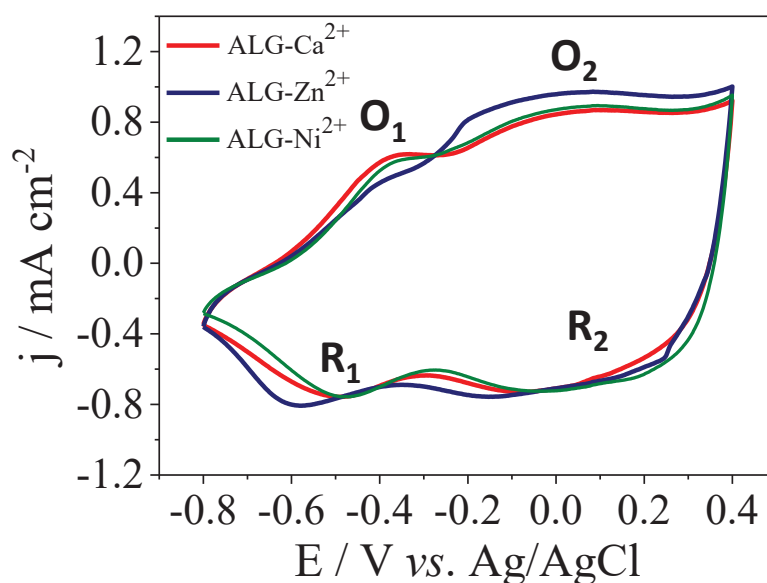
Os valores de condutividade iônica de eletrólitos géis podem variar significativamente dependendo do sal utilizado e da concentração. Os géis de alginato produzidos nesse trabalho apresentam boa condutividade e a otimização desse parâmetro será realizada nas etapas subsequentes.

### 5.2.4 Caracterização eletroquímica do sistema PPI com gel de alginato

Após a caracterização físico-química dos géis, foi realizado a caracterização eletroquímica em um sistema de três eletrodos utilizando: filme PPI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl de pseudo-referência e como contra-eletrodo, malha de aço. Esse sistema foi deixado em repouso por 24 horas antes das caracterizações eletroquímicas serem realizadas. Esse período é importante para que o eletrólito gel possa entrar em contato total com os poros internos do eletrodo e formar uma interface de carga e descarga (DAI et al., 2021).

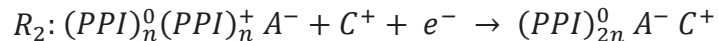
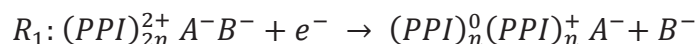
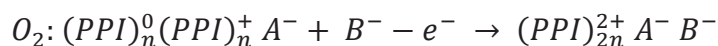
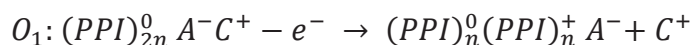
A VC foi empregada para se observar o comportamento eletroquímico do filme PPI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nos géis com diferentes reticulantes. A Figura 14 apresenta o 10º ciclo da VC na velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> para os géis de alginato.

Figura 14: Voltametrias cíclicas a 20 mV s<sup>-1</sup> do filme de polipirrol em eletrólito gel com diferentes reticulantes.



Nos voltamogramas, observa-se que o eletrodo PPI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresenta comportamento capacitivo evidenciado pelo formato *quasi*-retangular da VC, e comportamento pseudocapacitivo indicado pela formação de dois picos de oxidação e redução nos três eletrólitos géis. A malha de aço sem nenhuma modificação foi submetida a VC nos diferentes géis, e são mostradas na Figura A-2 do ANEXO 2, para se confirmar que os géis não sofrem nenhum tipo de processo redox, assim os picos nos voltamogramas acima são todos relacionados ao PPI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

O comportamento eletroquímico do PPI ainda não foi completamente elucidado, mas é estabelecido que o PPI pode exibir comportamento de troca de cátions e ânions para manter a eletroneutralidade, e os processos são controlados pelos diferentes potenciais de polarização, sendo que esse comportamento pode explicar o perfil observado nas VC nos géis de alginato. O primeiro processo de oxidação que ocorre em potenciais mais baixos ( $O_1$ ), os ânions de dopagem ficam imobilizados dentro do filme, enquanto ocorre a troca dos cátions com a solução circundante para se manter a eletroneutralidade. No segundo processo, que ocorre em potenciais mais altos ( $O_2$ ), o filme de PPI altamente oxidado, tem a inserção de ânions da solução para manter o equilíbrio de carga. Nos processos de redução ocorre a formação dos picos catódicos ( $R_2$ ), ejeção de ânion da matriz polimérica, e ( $R_1$ ) inserção de cátion da solução (ANSARI KHALKHALI; PRICE; WALLACE, 2003; WEIDLICH; MANGOLD; JÜTTNER, 2005; LI; QIU; GUO 2009). As respostas eletroquímicas podem ser explicadas pelas equações a seguir:



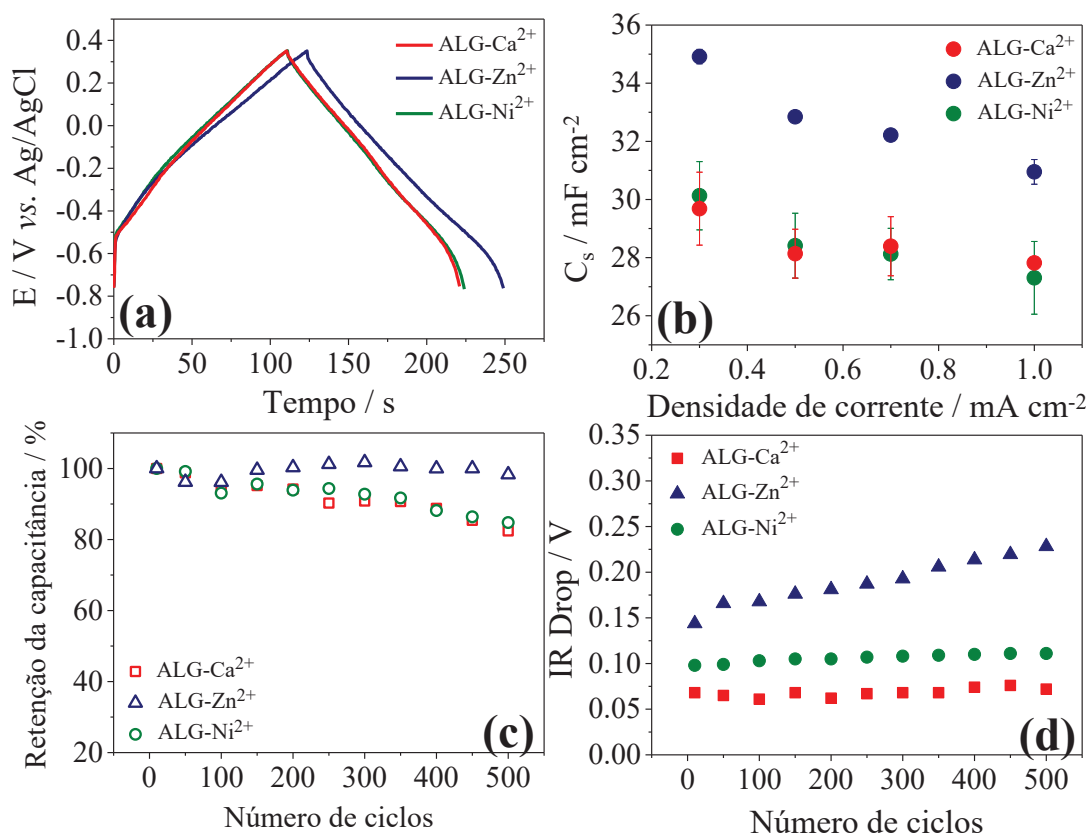
A separação dos picos de oxidação e redução ( $\Delta E_p$ ) indica a reversibilidade dos processos redox. Os valores de  $\Delta E_p$  obtidos foram 0,14, 0,15 e 0,19 V, para ALG-Ni<sup>2+</sup>, ALG-Ca<sup>2+</sup> e ALG-Zn<sup>2+</sup>, respectivamente. Isso indica que nos géis ALG-Ni<sup>2+</sup> e ALG-Ca<sup>2+</sup> a reversibilidade do processo de transferência de elétrons durante a reação redox é um pouco mais favorecido do que no ALG-Zn<sup>2+</sup>, e isso pode ser relacionado a melhor difusão dos íons nesses géis.

A capacidade de armazenamento do eletrodo PPI/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nos géis com diferentes reticulantes foi avaliada através das curvas GCD, sendo os experimentos realizados em triplicatas. A variação do potencial utilizado foi de -0,8 a 0,4 V, verificado por voltametria cíclica. Os valores de capacitância específica foram obtidos pela equação 2. Para resultados mais precisos, as capacitâncias específicas foram calculadas com o potencial ajustado para descontar a queda ôhmica, ou do inglês IR drop, a qual é relacionado com a resistência interna do material, e é observado pela súbita queda de potencial no início das curvas de descarga nos CGCD (ZHANG; PAN, 2015).

Na Figura 15(a) são mostradas as curvas GCD para uma das triplicatas dos três géis estudados e na Figura 15(b) o gráfico com as capacitâncias para as diferentes densidades de

corrente. As curvas GCD em diferentes densidades de corrente estão presentes na Figura A-3 (ANEXO 2).

Figura 15: (a) Curvas GCD dos géis de alginato na densidade de corrente de  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (b) Capacitância específica em diferentes densidades de cargas; (c) Estabilidade cíclica após 500 ciclos GCD; (d) IR-drop após 500 ciclos GCD.



O perfil das curvas GCD se mantém o mesmo para os três géis, os quais apresentam formato mais triangular, associado a sistemas com perfil capacitivo, e simétrico, sugerindo também reação eletroquímica com boa reversibilidade.

Os maiores valores de capacitância foram obtidos para o gel ALG- $\text{Zn}^{2+}$ , em todas as densidades de corrente, sendo de  $34,92 \pm 0,25 \text{ mF cm}^{-2}$  a  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ , contra  $30,13 \pm 1,17 \text{ mF cm}^{-2}$  e  $29,68 \pm 1,25 \text{ mF cm}^{-2}$  para o ALG- $\text{Ni}^{2+}$  e ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente.

A comparação dos valores de capacitância obtidos neste trabalho com dados na literatura é complexa, devido a muitos fatores estarem relacionados a esse parâmetro como já mencionados anteriormente. Para fins de comparação, estudos realizados com polímeros condutores em sistemas utilizando eletrólitos gel foram escolhidos.

Com relação a utilização de polímeros naturais no preparo de eletrólito gel, Pérez-Madrugal et al. (2016) produziram eletrólitos gel a partir dos polímeros naturais  $\kappa$ -

carragenana, alginato de sódio e gelatina, utilizados para a montagem de supercapacitores com eletrodo de filme de PEDOT, onde obtiveram valores de capacitância 78,8, 60,8 e 42,3  $F g^{-1}$ , respectivamente. Já Liu et al. (2019) produziram um hidrogel de alginato reticulado com íons  $Al^{3+}$  e copolimerizaram com poli(acrilamida), sendo o hidrogel formado intumescido com solução de sulfato de lítio. Um supercapacitor contendo como eletrodos nanotubos de carbono depositados em polipirrol e como eletrólito o hidrogel Al-Alginato/PAAm foi construído e apresentou capacitância específica de 94,7  $mF cm^{-2}$  a 0,1  $mA cm^{-2}$ .

Eletrólitos formados com polímeros sintéticos também são relatados por Obeidat (2017) que construíram pseudocapacitor com eletrodo de filme de polipirrol e eletrólito gel formado por líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ( $BMIBF_4$ ) misturado em poli(vinilideno fluoretohexafluoropropileno) P(VdF-HFP) e obtiveram capacitância de 31,84  $mF cm^{-2}$  a 3  $mA cm^{-2}$ . Hashmi e colaboradores (2005) construíram um supercapacitor com eletrodos de polipirrol e como eletrólito, gel polimérico de poli metil metacrilato (PMMA), propileno carbonato e carbonato de etileno, onde adicionaram sais de perclorato de diferentes cátions. Os valores de capacitância das células ficaram entre 15,3 a 22,5  $mF cm^{-2}$ , sendo que os autores compararam essa capacitância como equivalente a capacitância específica de um eletrodo de polipirrol de 120 a 178  $F g^{-1}$ . Huang et al. (2018) obtiveram capacitância específica de 17,14  $mF cm^{-2}$  a 0,2  $mA cm^{-2}$  utilizando PVA/ $H_2SO_4$  como eletrólito e nanorods de PPI, em sistema formado com dois eletrodos.

Apesar dos fatores de normalização e as condições experimentais de cada trabalho serem muito particulares, essa breve comparação permite verificar que o sistema formado neste trabalho apresenta desempenho comparável com os dados encontrados em literatura.

A durabilidade dos sistemas formados com o filme de PPI e os diferentes géis de alginato foi testado através de 500 ciclos GCD consecutivos na densidade de corrente de 1,0  $mA cm^{-2}$  e são mostrados na Figura 15(c). Os três géis demonstram comportamento semelhante nos primeiros 100 ciclos, com o decaimento exponencial da capacidade de retenção da capacitância. Nos ciclos subsequentes, ocorre uma estabilização da capacitância, sendo que os melhores valores obtidos foram para o gel ALG- $Zn^{2+}$  com retenção de 92% da capacitância inicial, seguido do ALG- $Ni^{2+}$  e ALG- $Ca^{2+}$ , com 84 e 82%, respectivamente. Apesar de apresentar melhor retenção da capacitância inicial, o sistema com o gel ALG- $Zn^{2+}$  mostra maior queda ôhmica ao longo dos ciclos GCD, como observado no gráfico da Figura 15(d). Essa queda ôhmica indica uma maior resistência do sistema ao longo dos ciclos. Para os géis ALG- $Ca^{2+}$  e ALG- $Ni^{2+}$  os valores de queda ôhmica permanecem constantes ao longo dos ciclos GCD, demonstrando maior estabilidade desse sistema.

Os três géis apresentaram boa resposta eletroquímica com o filme de PPI e bons valores de capacitância, demonstrando que as propriedades físico-químicas distintas não tiveram grande impacto na performance como eletrólito gel. Era esperado que os géis com maior viscosidade e menor grau de intumescimento apresentassem maior dificuldade nos processos difusionais devido a maior dificuldade de transporte de massa. Porém, apesar das diferentes características físico-químicas, o filme de polipirrol apresentou resposta eletroquímica semelhante nos três géis de alginato estudados. Dessa maneira, a escolha para o estudo posterior levou em consideração os melhores valores de viscosidade do gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , parâmetro de interesse, considerando-se que além de atuar como eletrólito, o gel atuará como separador no dispositivo montado.

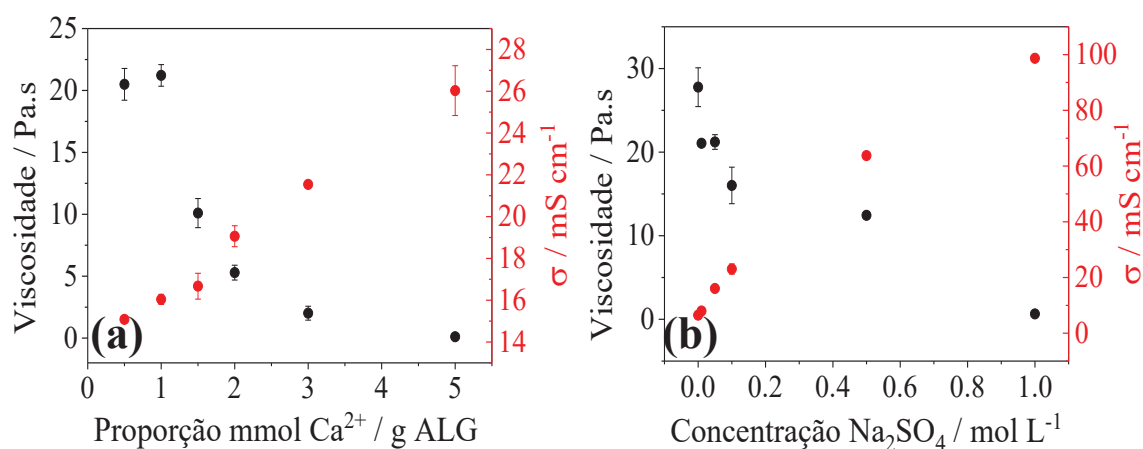
### 5.3 INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DO AGENTE RETICULANTE E CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO

Após o estudo da formação do gel de alginato com diferentes cátions reticulantes e da caracterização eletroquímica, foi realizado o estudo de como a concentração do cátion reticulante, nesse caso apenas o  $\text{Ca}^{2+}$ , e a concentração do sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , influenciam na viscosidade aparente e na condutividade iônica do gel, parâmetros de interesse que já foram discutidos anteriormente.

Primeiramente, foi realizado o estudo de como a variação da proporção do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  em relação a massa de alginato afeta a viscosidade e a condutividade do gel. Para isso manteve-se a concentração fixa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . As proporções de  $\text{Ca}^{2+}$  variaram de 0,5 a 5,0 mmol por grama de alginato. Em seguida, a influência da concentração de sulfato de sódio também foi avaliada. Para isso, o gel de alginato com a proporção 1,0 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$  / g ALG foi utilizado e variou-se a concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0,0 a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 16(a) são mostrados os valores de condutividade e viscosidade obtidos para os géis com diferentes concentrações do cátion reticulante. Os valores de viscosidade aparente e condutividade com diferentes concentrações de sulfato de sódio são mostrados na Figura 16(b).

Figura 16: (a) Condutividade iônica e viscosidade à 10 rpm em função da proporção do cátion reticulante; (b) Viscosidade à 10 rpm e condutividade iônica em função da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Temperatura  $\sim 20^\circ\text{C}$ .



Normalmente, um aumento na concentração de cátions divalentes resulta em um aumento da taxa de reticulação e maior viscosidade, elasticidade e estabilidade do gel (BENNACEF et al., 2021). Como observado na Figura 16(a), com o aumento da concentração de 0,5 mmol para 1,0 mmol, ocorreu aumento no valor de viscosidade, associados a maior taxa de gelificação do gel. Porém, com o gradual aumento a partir de 1,5 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$  / g ALG ocorre a diminuição da viscosidade. A alta concentração de cátions divalentes induzem a um excesso de cargas positivas que diminuem a capacidade de empacotamento lateral dos dímeros, segregando as cadeias do alginato e levam a desintegração do gel. Isso é atribuído ao excesso de cátions divalentes que acabam neutralizando os íons negativos dos grupos carboxilatos livres das moléculas de alginato e assim, interrompem a associação entre os dímeros (HU et al., 2021).

Quanto a condutividade iônica, devido ao aumento da concentração de íons, como esperado, há um incremento na condutividade iônica dos géis com o aumento da proporção de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . O gel que demonstrou a melhor relação entre condutividade e viscosidade foi ALG- $\text{Ca}^{2+}$ /1,0mM. Assim, os estudos prosseguiram com este material para se averiguar qual seria o efeito da concentração do sulfato de sódio nos parâmetros estudados.

Os valores de viscosidade aparente e condutividade com diferentes concentrações de sulfato de sódio (0,0 a 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ ) são mostrados na Figura 16(b). Como esperado, com o aumento da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ocorreu o aumento da condutividade iônica dos géis, que pode ser atribuído ao aumento da quantidade de íons dissociados no eletrólito. Quando a quantidade de sal é aumentada no eletrólito, o número de íons livres a partir do sal dissociado também aumenta, e conseqüentemente aumenta a condutividade iônica do meio.

Em relação à viscosidade, esta diminui quando se adicionam sais de cátions monovalente, pois o polímero em solução se contrai com o aumento da força iônica, ao contrário do que ocorre quando se adicionam cátions polivalentes, como o cálcio, onde a viscosidade aumenta até certa proporção. O processo de gelificação e consequentemente a viscosidade são afetados pela força iônica da solução. Força iônica baixa do meio permite a formação do gel, mas quando há um alto nível de sais monovalentes, estes tendem a competir com os cátions divalentes pelos grupos carboxilatos do alginato, resultando em um sistema mais instável e fraco (BENNACEF et al., 2021).

A influência da concentração de NaCl foi relatada em trabalho de van Leusden et al., (2017) os quais observaram uma alteração estrutural em microbeads de alginato expostos a alta concentração de NaCl. Esta modificação é atribuída a uma diminuição das interações eletrostáticas atrativas do sistema, com o aumento do tamanho dos poros dos *beads*, decorrente do deslocamento dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  pelos íons do sal. A extensão da desestruturação da rede aumentou com a maior quantidade de concentração do sal. Efeito semelhante foi observado com o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , onde com a maior concentração do sal a viscosidade diminuiu de maneira significativa.

O gel de alginato definido para se prosseguir os estudos com o supercapacitor foi na proporção de 1,0 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$  / g ALG e a concentração de 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Este gel apresentou bom valor de viscosidade, fator necessário para a futura aplicação, com valores de condutividade próximo aos reportados por literatura como já discutido anteriormente.

#### 5.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE E CONDUTIVIDADE IÔNICA DO GEL DE ALGINATO

A temperatura é um fator importante na determinação da viscosidade e condutividade dos géis, principalmente considerando que os dispositivos supercapacitores não atuam somente em temperatura ambiente. Dessa forma, é necessário conhecer o comportamento dessas propriedades físico-químicas com relação a temperatura. Para os estudos de condutividade iônica e viscosidade em diferentes temperaturas, somente o gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  na proporção de 1,0 mmol de  $\text{Ca}^{2+}$  / g ALG e concentração de 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi utilizado.

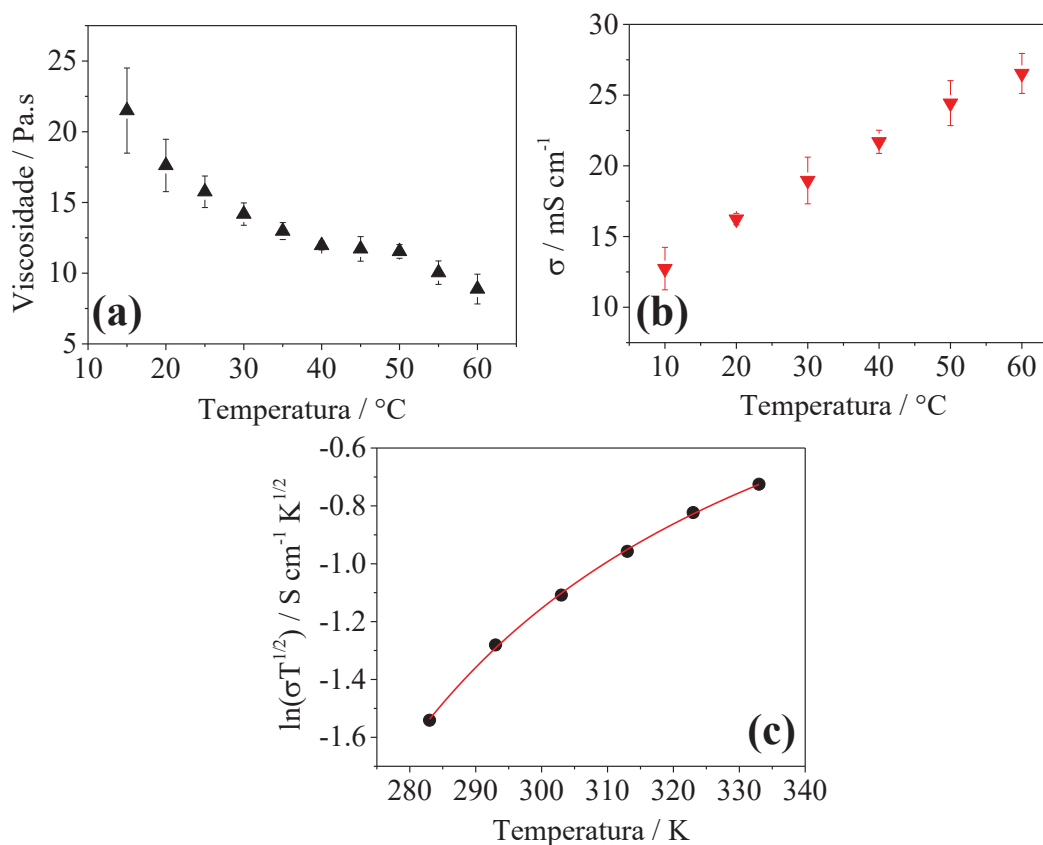
A viscosidade do gel foi avaliada utilizando um reômetro rotacional, variando-se a temperatura de 15 a 60°C, na velocidade de rotação do *spindle* em 10 rpm. Foi realizada uma rampa de aquecimento e os resultados mostrados foram obtidos em triplicatas.

A condutividade do gel foi avaliada através da EIE na faixa de temperatura de 10 a 60°C. Para isso, um sistema de dois eletrodos de malha de aço, com área de 1,76 cm<sup>2</sup> cada, e distância fixa entre os eletrodos de 8 mm foi utilizado. O aquecimento foi realizado em banho termostático com circulação externa. Nesse sistema foram realizadas medidas de EIE, na faixa de temperatura de 10 a 60°C, as quais são apresentadas no ANEXO 2, Figura A4. A condutividade iônica foi calculada através da Equação 3, onde  $R_s$  é intersecção da curva na parte real relacionada com a resistência do eletrólito gel,  $L$  (cm) é a distância entre os eletrodos, e  $A$  é a área do eletrodo (LIU et al., 2020a).

$$\sigma = \frac{L}{AR_s} \quad (\text{Equação 3})$$

Os resultados obtidos para viscosidade e condutividade iônica na faixa de temperatura de 10 a 60°C são mostrados na Figura 17.

Figura 17: (a) Relação da viscosidade do gel com a temperatura; (b) Dependência da condutividade do gel com a temperatura; (c) VTF plot da dependência da condutividade do gel com a temperatura.



A viscosidade do gel diminuiu com o aumento da temperatura como observado na Figura 17(a). O efeito da temperatura sobre a viscosidade do alginato pode ser explicado pelo aumento do movimento térmico das cadeias poliméricas, como também, dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , o que leva a um enfraquecimento das interações eletrostáticas e assim aumentam as mobilidades das cadeias poliméricas (SERP et al., 2002; VISCUSI; GORRASI, 2021). Esse processo é reversível, porém quando soluções de alginato são mantidas por longos períodos em temperaturas acima de  $50^\circ\text{C}$ , o processo de despolimerização pode ocorrer, levando a permanente perda de viscosidade e massa molecular do polímero (QIN et al., 2007; KAPLAN et al., 1998).

O estudo da dependência da condutividade iônica com a temperatura também foi realizado e é apresentado na Figura 17(b). Pode ser observado que a condutividade iônica do gel aumenta com a temperatura, de  $12,8 \text{ mS cm}^{-1}$  para  $27,3 \text{ mS cm}^{-1}$ , e isso indica que o gel polimérico é termicamente ativado.

O mecanismo de condutividade em eletrólitos poliméricos ainda não é completamente compreendido, porém a partir da dependência da condutividade com a temperatura, modelos empíricos podem ser aplicados para estudar o transporte iônico no eletrólito gel. De acordo com Ratner; Johansson; Shriver (2000) e Aziz et al., (2018) a dependência da condutividade com a temperatura geralmente segue os modelos de Arrhenius e Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). No modelo de Arrhenius, o plot de  $\ln \sigma$  versus  $1000/T$  é normalmente linear e indica que o mecanismo de condução ocorre via mecanismo de salto desacoplado do movimento segmentar da cadeia polimérica. No comportamento segundo o modelo VTF, a relação entre temperatura e condutividade não é linear o que indica que o mecanismo de condução envolve salto de íons acoplados ao movimento segmentar do polímero. A equação VTF é principalmente aplicada para condutividade iônica em sistemas amorfos, enquanto a equação de Arrhenius é geralmente aplicada em sistemas cristalinos (GOHEL; KANCHAN, 2019).

O ajuste dos dados utilizando o modelo de Arrhenius para a dependência da condutividade iônica com a temperatura é mostrado na Figura A5 do ANEXO 2, e apresentou comportamento não linear. Os resultados são melhores descritos pelo modelo VTF (Figura 17(c)), que se ajusta bem aos dados experimentais ( $R^2 > 0,999$ ), e segue Equação 4:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp \left[ \frac{-B}{k(T - T_0)} \right] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial, B energia de pseudoativação relacionada ao movimento segmentar do polímero, k é a constante de Boltzmann e  $T_0$  é a temperatura de

referência na qual a entropia configuracional do polímero se torna zero e está próxima da temperatura de transição vítrea ( $\sim T_g - 50^\circ\text{C}$ ) (AZIZ et al., 2018).

Com base no modelo VTF, o comportamento não linear da condutividade iônica com a temperatura indica que o mecanismo de condução não envolve apenas o aumento da dissociação dos sais presentes no gel, mas também o movimento segmentar das cadeias do polímero. O modelo do volume livre pode ser usado para entender a correlação entre o transporte de íons e mobilidade. Quando a temperatura aumenta, a mobilidade das cadeias poliméricas aumenta, o que contribui para um aumento do volume livre no sistema e promove ainda mais o movimento iônico translacional e consequentemente a condutividade do eletrólito (PRAJAPATI; GUPTA, 2011). Portanto, através do volume livre produzido, os íons ou moléculas solvatadas podem mover-se mais facilmente. Além disso, o aumento da temperatura resulta na diminuição da viscosidade do eletrólito como também foi observado nesse estudo, o que beneficia a aceleração da migração e difusão de íons entre o eletrólito e a superfície do eletrodo, aumentando assim a capacidade de armazenamento de energia no supercapacitor em altas temperaturas (AZIZ et al., 2014; LIU et al., 2021).

## 5.5 COMPARAÇÃO DA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO POLIPIRROL EM ELETRÓLITO AQUOSO E GEL

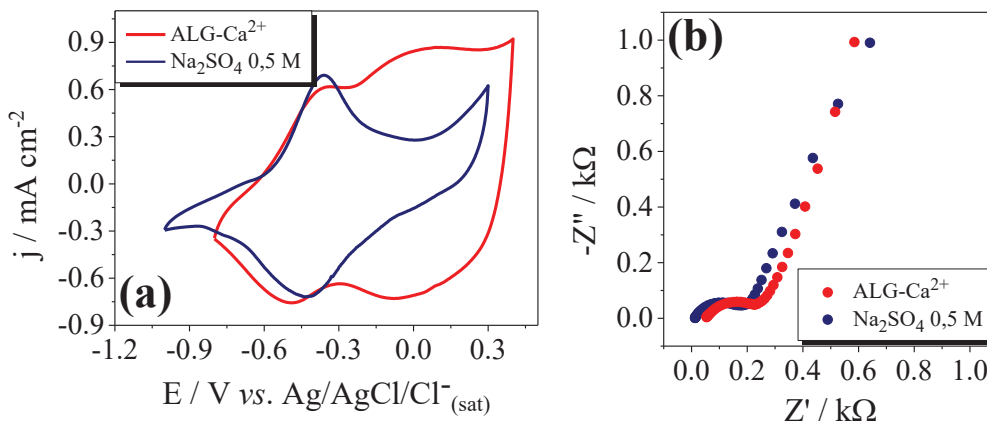
Para melhor compreensão do sistema polipirrol e eletrólito gel, as caracterizações eletroquímicas do filme de PPI em eletrólito gel foram comparadas com as caracterizações realizadas em sistema aquoso, utilizando como eletrólito sulfato de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Como eletrólito gel foi utilizado o gel de alginato contendo sulfato de sódio na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para auxiliar na condutividade iônica, e cloreto de cálcio na proporção de  $1,0 \text{ mmol / g ALG}$  como agente reticulante.

O sulfato de sódio foi utilizado como eletrólito devido a apresentar boa condutividade iônica e por ser um eletrólito neutro não corrosivo (LI et al., 2019). Sua utilização como eletrólito para supercapacitores já é bem relatada em literatura, como exemplo, no relato de Demarconnay, Raymundo-Piñero e Béguin (2010), que para construção de supercapacitor simétrico a base de carbono ativo, utilizaram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e por Zhao et al., (2013) na concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , em dispositivo formado com nanofibras de carbono.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em célula eletroquímica com três eletrodos para os dois eletrólitos, como descrito anteriormente. Na Figura 18(a) são mostrados o  $10^\circ$  voltamograma obtido utilizando o eletrodo PPI/ $\text{NO}_3^-$  no eletrólito gel ALG-

$\text{Ca}^{2+}$  em comparação ao eletrólito aquoso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e na Figura 17(b) o diagrama de Nyquist para os dois eletrólitos.

Figura 18: (a) Voltametrias cíclicas a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em eletrólito aquoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e em eletrólito gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  para o eletrodo PPI/ $\text{NO}_3^-$ ; (b) Diagrama de Nyquist para o filme de PPI em eletrólito aquoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$ .



Primeiramente observa-se na Figura 18(a) a mudança do perfil voltamétrico com a formação de dois processos de oxidação e redução distintos no eletrólito gel, como também o perfil mais capacitivo do voltamograma no eletrólito gel. Como já discutido anteriormente, no eletrólito gel ocorre a troca de cátions e ânions para se manter a eletroneutralidade do filme. Em contraste, no eletrólito aquoso, apenas um pico de oxidação é observado. Isso pode ser decorrente dos processos de troca iônica estarem ocorrendo em potenciais muito próximos, dessa maneira sobrepondo-se, devido a maior condutividade do meio e melhor difusão dos íons no filme polimérico. Como também, as diferentes espécies presentes no eletrólito gel podem estar relacionadas aos diferentes perfis voltamétricos. A troca iônica na interface polipirrol/eletrólito não depende apenas do contra-íon incorporado durante o processo de polimerização, mas também da natureza dos íons presentes na solução eletrolítica (GABRIELLI et al., 2007). Dessa maneira, a presença de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), adicionados através do sal do reticulante, os quais são ânions pequenos e móveis, podem ser facilmente trocados nos processos redox (ANSARI KHALKHALI; PRICE; WALLACE, 2003).

As medidas de EIE foram realizadas no eletrólito gel para melhor compreensão do efeito do eletrólito nos processos de transferência de carga e interfaciais. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 18(b) em comparação aos resultados obtidos no eletrólito aquoso para o eletrodo modificado. Nos dois eletrólitos a resposta típica de EIE de um polímero condutor é observada, com a formação de um semicírculo na região de alta

frequência e uma reta inclinada na região de baixa frequência (WOLFART et al., 2017). Os valores dos parâmetros do EIE obtidos a partir dos diagramas de Nyquist foram ajustados pelo circuito equivalente já apresentado na Figura 8(c), e os dados obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores dos parâmetros ajustados a partir dos dados da EIE para os dois eletrólitos utilizados.

<b>Amostra</b>	<b>Qdl / 10<sup>-4</sup> F s n<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup></b>	<b>ndl</b>	<b>Qlf / 10<sup>-3</sup> F s n<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup></b>	<b>nlf</b>	<b>Rs / Ω</b>	<b>Rct / Ω</b>
<b>Aquoso</b>	4,29	0,71	14,08	0,77	12,06	191,5
<b>ALG-Ca<sup>2+</sup></b>	3,86	0,62	11,30	0,79	51,21	219,8

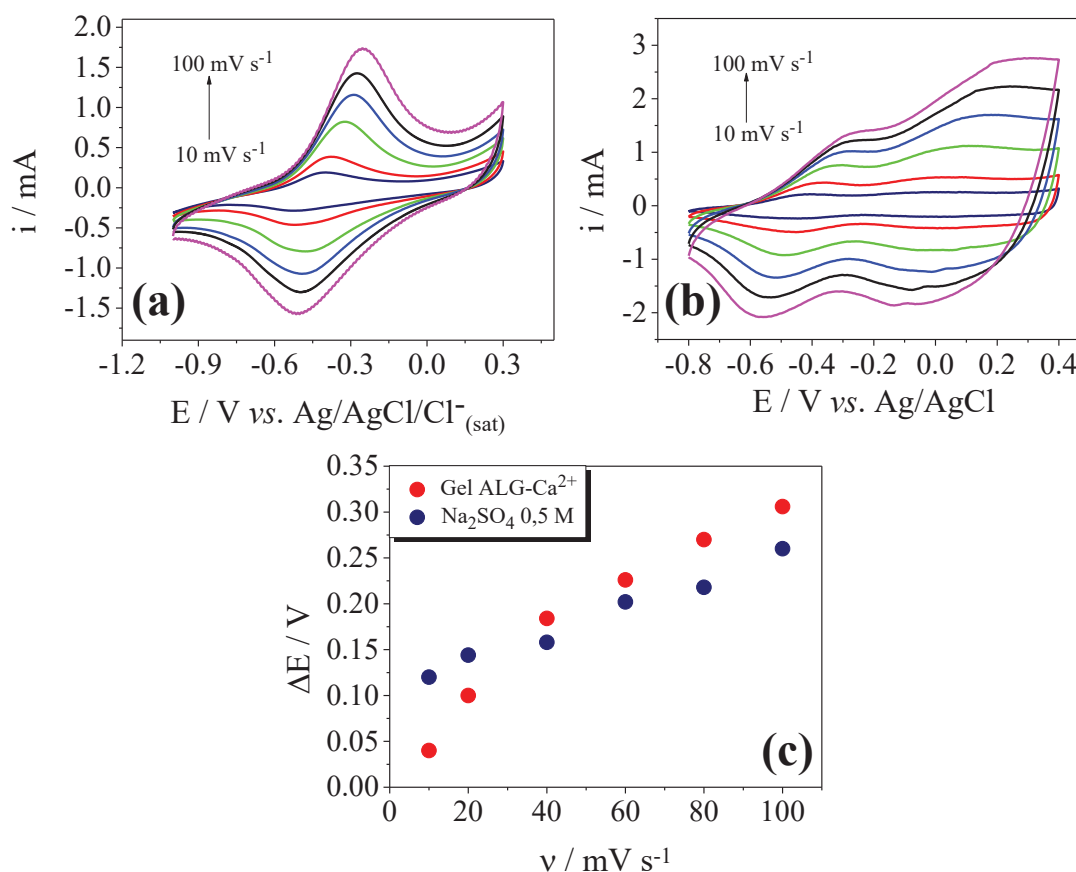
Como discutido anteriormente, os valores de Rs são relacionados às resistências das conexões elétricas, do material depositado e do eletrólito. O maior valor de Rs para o eletrólito ALG-Ca<sup>2+</sup>, indica uma maior resistência do meio, e está associado a maior viscosidade do gel, como também a menor condutividade iônica que apresenta. Estas características também podem ser associadas aos valores de Rct, que apresentam um acréscimo no eletrólito gel, indicando uma maior dificuldade na transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, possivelmente pela movimentação mais lenta dos íons no eletrólito gel.

Os valores de Qdl não apresentam grandes diferenças entre os eletrólitos, demonstrando que o eletrólito gel apresenta bom contato na interface eletrólito/eletrodo para a formação da dupla camada elétrica. Também não há alterações significativas na região de baixas frequências, Qlf e nlf, indicando que os processos de intercalação de carga no filme polimérico ocorrem de maneira similar no eletrólito gel, possivelmente devido ao tempo de imersão do eletrodo no meio.

Foram também realizadas VC em diferentes velocidades de varredura nos dois eletrólitos as quais são mostrados na Figura 19(a) e Figura 19(b). Observa-se em ambos os eletrólitos, que com o aumento da velocidade de varredura ocorre o deslocamento dos potenciais de oxidação e redução para maiores valores de potencial, como também o aumento da densidade de corrente. O deslocamento de potenciais é devido a maior dificuldade de difusão dos íons para contrabalancear as cargas do polímero nos processos redox. Como em velocidades mais altas o potencial varia mais rapidamente, não há tempo suficiente para que essas cargas difundam pelo polímero para manter a neutralidade dele, e dessa maneira, maiores valores de potencial são necessários para que ocorra o processo redox, o que é observado pelo deslocamento dos picos. Dessa forma, quanto maior a

separação entre os picos de oxidação e redução, mais difícil é o processo de difusão no filme polimérico. Os valores de  $\Delta E_p$  para o primeiro pico de oxidação, dos dois eletrólitos são apresentados na Figura 18(c).

Figura 19: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura ( $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) em (a) eletrólito aquoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) eletrólito gel  $\text{ALG-Ca}^{2+}$ ; (c) Variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura.

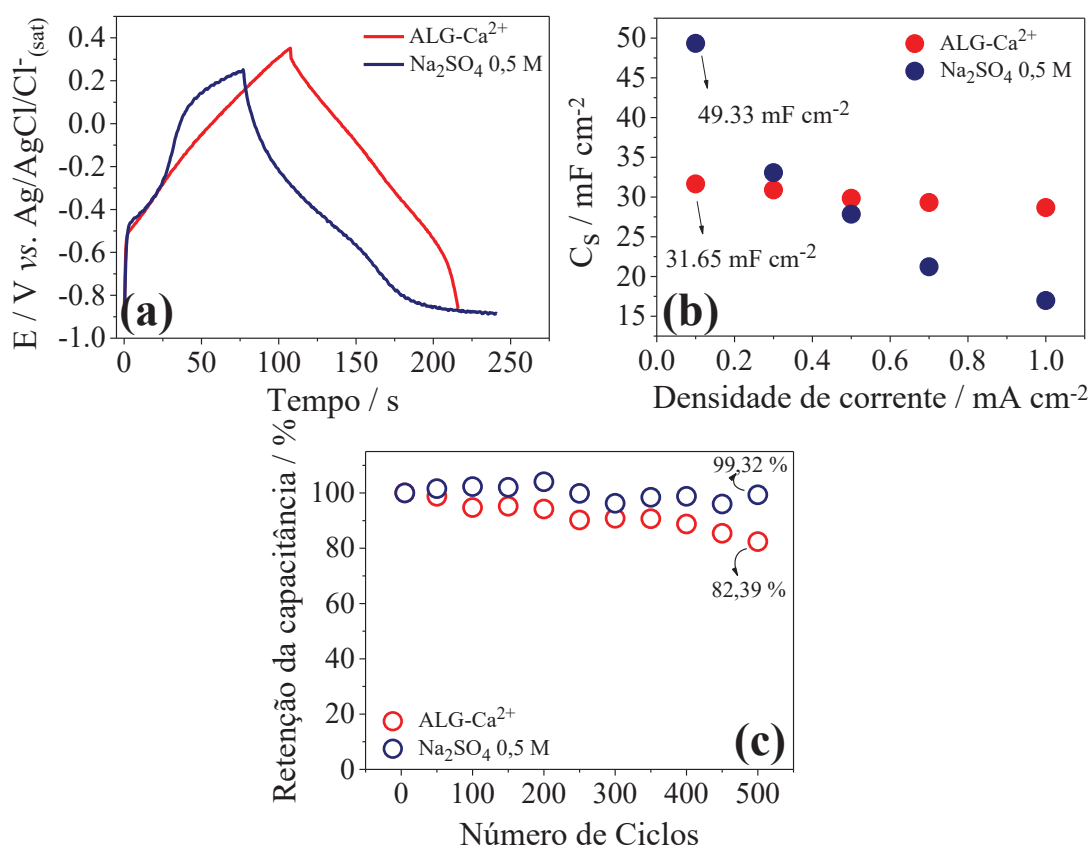


Através da  $\Delta E_p$  em diferentes velocidades de varredura (Figura 19(c)), observa-se que a difusão dos íons é ligeiramente favorecida no eletrólito aquoso, devido a menor variação dos valores de  $\Delta E_p$  com o aumento da velocidade de varredura. Porém, a variação do potencial para o eletrólito gel  $\text{ALG-Ca}^{2+}$  não é muito maior, indicando uma boa difusão dos íons nos processos redox do polímero. O bom desempenho no eletrólito gel, pode ser decorrente do tempo de contato mantido entre o gel e eletrodos de 24 horas, permitindo uma boa permeação do eletrólito na matriz do polímero.

A capacidade de armazenamento de carga do filme  $\text{PPI/NO}_3^-$  no eletrólito gel também foi verificada através de curvas GCD em diferentes densidades de corrente. A Figura 20(a) apresenta as curvas GCD para o eletrólito aquoso e eletrólito gel e na Figura

20(b), os valores de capacitância específica são apresentados para as diferentes densidades de corrente, os quais foram pela Equação 2, descontando-se a queda ôhmica. As curvas GCD em diferentes densidades de corrente estão presentes na Figura A6 (ANEXO 2).

Figura 20: (a) Curvas GCD a  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$  para eletrodo PPI/ $\text{NO}_3^-$  com densidade de carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  em eletrólito aquoso e eletrólito gel; (b) capacitâncias específicas calculadas através das curvas GCD nos dois eletrólitos; (c) Capacidade de retenção após 500 ciclos GCD na densidade de corrente de  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ .



O formato das curvas GCD pode ser relacionado com o mecanismo de armazenamento de carga do material. No eletrólito aquoso o filme de PPI apresenta perfil de curva GCD característico para um pseudocapacitor, enquanto no eletrólito gel, o perfil mais capacitivo, evidenciado pelo formato mais triangular, é observado. A queda ôhmica presente no eletrólito gel é decorrente da maior resistência desse material, devido a maior viscosidade.

Normalmente, com o aumento da densidade de corrente nas curvas GCD, é comum ocorrer a diminuição dos valores de  $C_s$ , devido a etapa de descarga ser forçada a ocorrer em taxas mais elevadas, diminuindo assim a difusão de íons do eletrólito na região de interface ativa do material. No eletrólito gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , observa-se que essa diminuição de  $C_s$  não é tão evidente como no eletrólito aquoso, isso pode ser devido aos íons não conseguirem

difundir para o seio da solução, e assim permanecerem mais próximos da interface eletrodo/eletrólito. Com relação aos valores de  $C_s$ , para o eletrólito gel o valor obtido foi de  $31,65 \text{ mF cm}^{-2}$  a  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , contra  $49,33 \text{ mF cm}^{-2}$  a  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  em eletrólito aquoso.

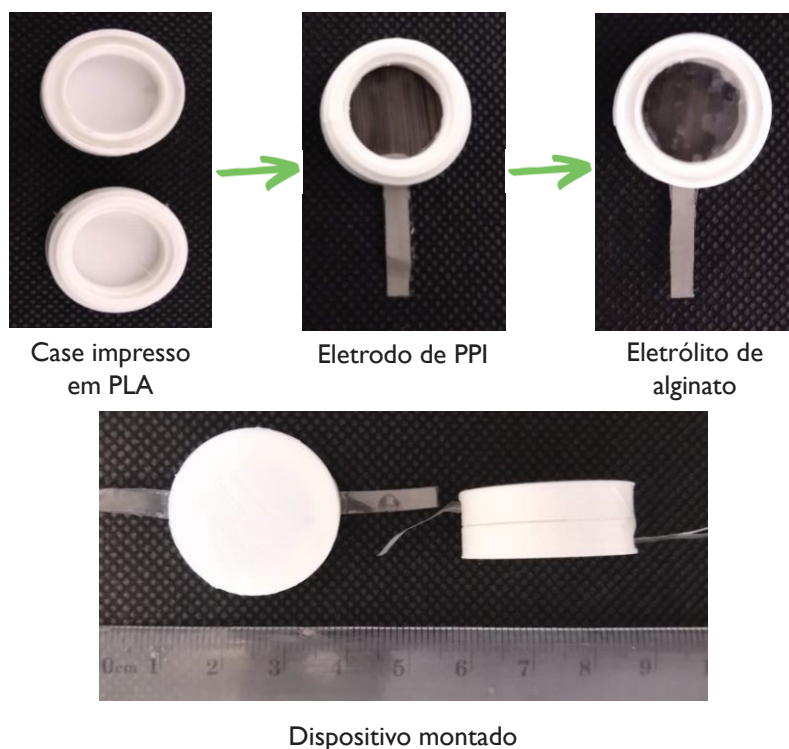
A retenção da capacitância do filme de polipirrol foi avaliada nos dois eletrólitos através de 500 ciclos de curvas GCD (Figura 20(c)) na densidade de corrente de  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , onde no eletrólito aquoso o valor de 99,32% foi obtido em comparação ao valor de 82,39% obtido para o eletrólito gel. A menor retenção da capacitância do PPI no gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  pode estar relacionado a maior capacitância obtida nesta densidade de corrente neste eletrólito, forçando o material a sofrer processos de carga e descarga mais longos, prejudicando as propriedades interfaciais, também causando a irreversibilidade dos processos redox.

Os resultados demonstram que o eletrólito gel possui desempenho semelhante ao tradicional eletrólito aquoso, além de apresentar as vantagens de não apresentar riscos de vazamento. Dessa maneira, o eletrólito gel de alginato foi empregado para a construção de um supercapacitor simétrico utilizando os filmes de PPI como material ativo, o qual será discutido no próximo tópico.

## 5.6 SUPERCAPACITOR SIMÉTRICO

Para se avaliar a aplicação prática do gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , um supercapacitor simétrico na arquitetura *coin cell* foi construído. Para isso, foi impresso em 3D utilizando PLA um suporte em formato circular para acomodar o sistema. O eletrodo de PPI foi preparado com controle de carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  em um eletrodo de malha de aço cortado em formato circular e possuindo área de  $1,76 \text{ cm}^2$ , sendo a área delimitada a apenas uma face da malha e a outra recoberta com fita adesiva. Então o supercapacitor foi construído com dois eletrodos de malha de aço revestidos com PPI de igual massa de filme e área. Os eletrodos foram adicionados dentro do sistema e por fim o gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  foi colocado entre os dois eletrodos para atuar como eletrólito e também separador. O dispositivo então foi fechado e selado com cola epóxi Araldite®. Cada etapa de construção do supercapacitor é mostrada na Figura 21.

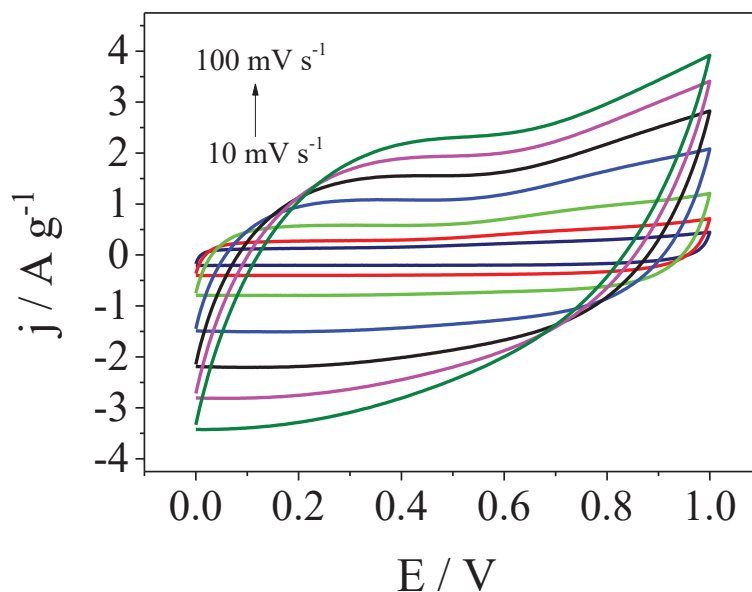
Figura 21: Etapas da construção do supercapacitor simétrico.



As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um sistema de dois eletrodos, no qual o contra-eletrodo é curto circuitado com o eletrodo de referência para controlar o potencial aplicado entre os dois eletrodos.

O dispositivo foi caracterizado inicialmente por VC em diferentes velocidades de varredura, mostradas na Figura 22. O dispositivo demonstrou boa performance eletroquímica na janela de potencial de 1,0 V, sem que houvesse processos de evolução do eletrólito ou degradação do material do eletrodo. Além disso, é observado nas VCs que com o aumento da velocidade de varredura ocorre o aumento da corrente capacitiva, evidenciando o bom comportamento capacitivo do dispositivo.

Figura 22: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura.

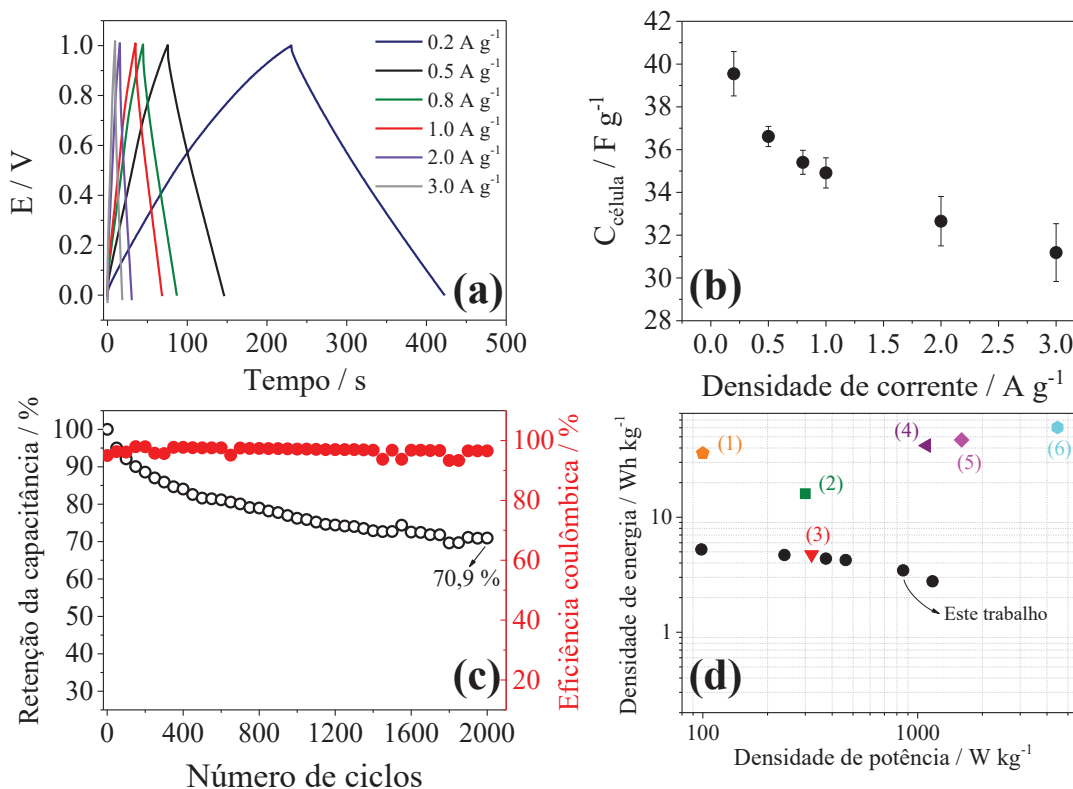


A capacidade de armazenamento do dispositivo foi averiguada através das curvas GCD em diferentes densidades de corrente e são mostradas na Figura 23(a). O perfil linear e simétrico é associado a um comportamento de carregamento capacitivo e é observado em todas as densidades de corrente. Os valores de capacitância específica do dispositivo foram obtidos através da Equação 5 a partir das curvas GCD. Devido a maior área dos eletrodos, a normalização dos valores de capacitância pode ser realizada através da massa do material dos eletrodos para o supercapacitor simétrico.

$$C_{s,cel} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $I$  é a corrente aplicada,  $\Delta t$  o tempo de descarga,  $\Delta V$  a janela de potencial descontando-se a queda ôhmica e  $m$  é referente a massa do material ativo dos dois eletrodos. Para se obter os valores de capacitância específica do material, a Equação 5 é multiplicada por um fator de 4. Na Figura 23(b) são demonstrados os valores de capacitância específica para as diferentes densidades de corrente. Os dados foram obtidos em triplicata e observa-se que a máxima capacitância do dispositivo foi de  $39,5 \pm 1,04 \text{ F g}^{-1}$  a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  e a capacitância específica para um eletrodo foi de  $158,19 \pm 4,14 \text{ F g}^{-1}$  a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ . Os dados são comparados com outros trabalhos da literatura na Tabela 7.

Figura 23: (a) Curvas GCD em diferentes densidades de corrente para o dispositivo supercapacitor; (b) Capacitância da célula em diferentes densidades de corrente; (c) Retenção da capacitância e eficiência coulômbica após 2000 ciclos GCD; (d) Gráfico de Ragone do dispositivo comparado com trabalhos da literatura: (1) PENG, et al., 2021; (2) KHOH, HONG, 2014; (3) DOS REIS et al., 2021; (4) WANG et al., 2021; (5) WANG, HUANG, CHOI, 2021; (6) WANG et al., 2022.



A durabilidade do supercapacitor foi avaliada através de 2000 ciclos consecutivos de curvas GCD em uma densidade de corrente de 1,0 A g<sup>-1</sup> e é mostrado na Figura 23(c). O dispositivo obteve retenção de 70,9% da capacitância inicial, valor satisfatório considerando-se que o eletrodo é formado apenas pelo filme de PPI, sem nenhuma modificação adicional para se aumentar a estabilidade.

Ainda, através dos dados obtidos pelas curvas GCD, foi calculada a eficiência coulômbica do sistema durante os 2000 ciclos. Este é um parâmetro associado com o comportamento de carga e descarga dos supercapacitores e é definido como a razão entre o tempo de descarga e o tempo de carga quando a densidade de corrente é constante. Foi calculado a partir da Equação 6, onde  $t_c$  é o tempo de carga e  $t_d$  é o tempo de descarga (RAJKUMAR et al., 2015). A eficiência coulômbica foi próxima a 97 % durante os 2000 ciclos indicando uma boa reversibilidade do sistema e que reações paralelas não passaram a ocorrer ao longo dos ciclos.

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Para a comparação da performance do dispositivo com outros relatados em literatura, o diagrama de Ragone foi utilizado. Essa ferramenta é usada para comparar a performance de dispositivos de armazenamento de energia, sejam eles da mesma classe ou não. Para isso foram determinadas as densidades de energia (DE) e potência (DP) através das Equações 7 e 8.

$$DE = \frac{C \Delta V^2}{2 \times 3,6} \quad (\text{Equação 7})$$

$$DP = \frac{DE \times 3600}{\Delta t} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde C é a capacitância do dispositivo, calculada pela Equação 3,  $\Delta V$  é referente a janela de potencial (V), considerando a queda ôhmica, e  $\Delta t$  é o tempo de descarga.

Conforme mostrado no diagrama de Ragone exposto na Figura 23(d), o dispositivo apresenta diminuição da DE conforme aumenta a DP. A máxima densidade de energia obtida foi de 5,25 Wh kg<sup>-1</sup> na densidade de corrente de 0,2 A g<sup>-1</sup>, e a maior densidade de potência foi 1173 W kg<sup>-1</sup> a 3,0 A g<sup>-1</sup>. Trabalhos em literatura com sistemas experimentais similares, ou seja, utilizando géis de polímeros naturais e sintéticos como eletrólitos, e polímeros condutores como materiais ativos, são comparados com os resultados obtidos neste trabalho na Tabela 7. Os dados de DE e DP destes artigos de comparação também foram inseridos no diagrama de Ragone para melhor visualização.

Tabela 7: Comparação dos resultados obtidos com trabalhos na literatura que utilizam eletrólitos géis e eletrodos de polímero condutor.

Eletrólito	Eletrodo	Capacitância	DE (W h kg <sup>-1</sup> )	DP (W kg <sup>-1</sup> )	Durabilidade	Ref.
PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PPI/Grafeno aerogel	134 F g <sup>-1</sup> a 1,0 A g <sup>-1</sup>	60,3	4474,3	84 % após 10000 ciclos	(WANG et al., 2022)
PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PPI/CA <sup>a</sup>	172,5 mF cm <sup>-2</sup>	4,73	320,8	60% após 1000 ciclos	(DOS REIS et al., 2021)
PVA/LiCl	MRI/PRI <sup>b</sup>	-	16,0	300,0	75% após 2000 ciclos	(KHOH; HONG, 2014)
PVA/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub> @PPy//CA <sup>c</sup>	63 F g <sup>-1</sup> a 1,0 A g <sup>-1</sup>	42	1100	-	(WANG et al., 2021)

PVA/KOH	PPy@CoCH/CC <sup>d</sup>	37 F g <sup>-1</sup> a 1 A g <sup>-1</sup>	47	1600	88% após 5000 ciclos	(WANG; HUANG; CHOI, 2021)
QTS/ALG	PANI nanofios	234,6 F g <sup>-1</sup> a 5 mV s <sup>-1</sup> *	-	-	95,3% após 1000 ciclos	(ZHAO et al., 2018)
QTS/ALG	PANI nanofios	405 F g <sup>-1</sup> a 0,25 A g <sup>-1</sup> *	36,0	100	74,9 % após 1000 ciclos	(PENG et al., 2022)
ALG-Ca <sup>2+</sup>	Filme PPI	39,5 F g <sup>-1</sup> a 0,2 A g <sup>-1</sup>	5,25	1173	70,9% após 2000 ciclos	Este trabalho

<sup>a</sup>Carbono ativado recoberto com PPI

<sup>b</sup>Assimétrico: MRI(MnO<sub>2</sub>/óxido grafeno reduzido/ITO) / PRI(óxido de grafeno reduzido/PPI/ITO)

<sup>c</sup>Assimétrico: MnO<sub>2</sub>@PPI eletrodo positivo: Carbono ativado eletrodo negativo

<sup>d</sup>Hidróxido de carbonato de cobalto decorado com PPI em tecido de carbono

\* Capacitância específica para um eletrodo.

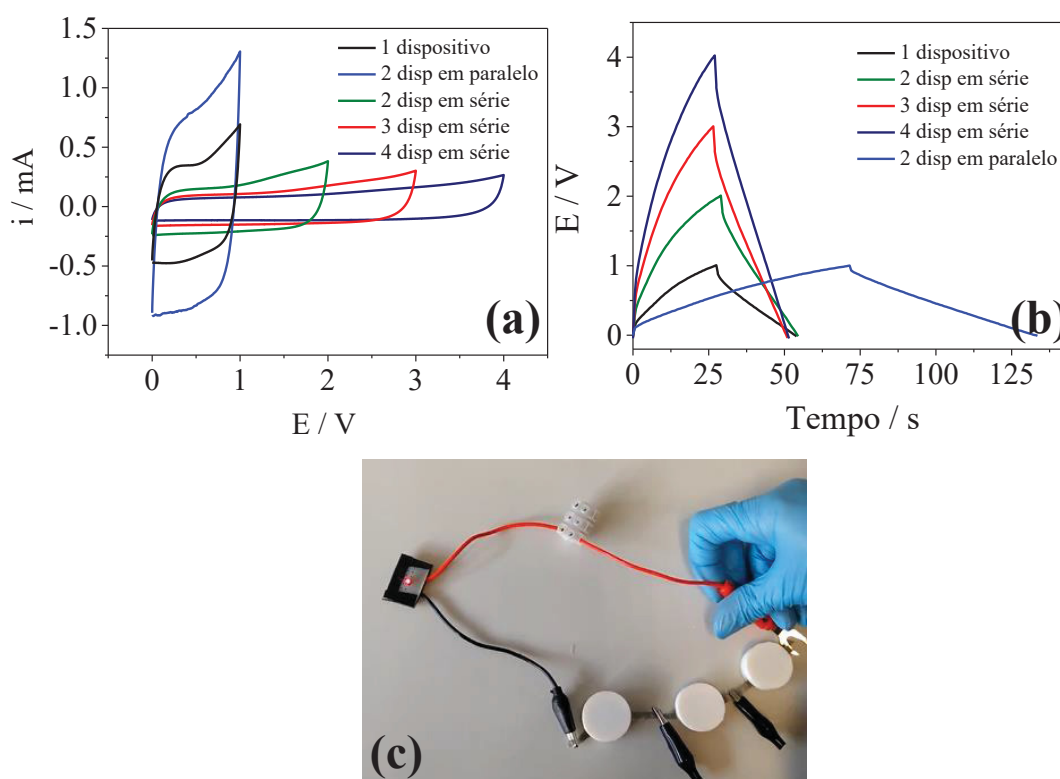
A comparação dos resultados obtidos com o dispositivo desenvolvido neste trabalho com os dados encontrados na literatura é complexa, como já descrito, devido a diversidade dos materiais utilizados para a construção dos eletrodos e os diferentes materiais usados na produção de eletrólitos géis. Poucos ainda são os relatos de dispositivos montados com eletrólitos provenientes de fontes naturais, sendo o PVA o polímero mais relatado na construção de pseudocapacitores e EDLCs. Os dados de literatura propostos para comparação incluem SCs formados com polímeros condutores, incluindo compósitos e nanoestruturas, e eletrólitos géis naturais e sintéticos. Como observado na Tabela 7, a performance eletroquímica de alguns trabalhos relatados é superior, de acordo com o material utilizado, mas o dispositivo montado nesse trabalho apresenta bons resultados, principalmente com relação a durabilidade e capacitância específica, considerando-se que o eletrodo é composto por apenas filme de PPI, sem nenhuma modificação adicional para aumentar a sua estabilidade ou capacitância.

Com relação a aplicação prática do dispositivo supercapacitor, a pequena janela de potencial (1,0 V) e a capacitância são fatores limitantes. Para superar este problema, os dispositivos podem ser integrados para aumentar a capacidade de energia e potência através de conexões em série e paralelo. Os dispositivos foram conectados em série e em paralelo e VC e curvas GCD a 1,0 A g<sup>-1</sup> foram realizadas para se avaliar o sistema.

Na Figura 24(a) são mostrados os voltamogramas para os dispositivos nas diferentes conexões. Quando conectados em série, a janela de potencial aumenta linearmente com o número de supercapacitores ligados, como mostrado nas curvas GCD da Figura 24(b)

e em acordo com as VC. Por outro lado, a capacitância específica pode ser aumentada conectando os SCs em paralelo. Conforme mostrado na Figura 24(b), o tempo de descarga é superior quando dois dispositivos estão conectados em paralelo, como também, a corrente aumenta, como observado nas voltametrias cíclicas. O perfil das curvas GCD permanece o mesmo, sugerindo que os dispositivos conectados funcionam de forma estável e sem degradação.

Figura 24: (a) Voltametrias cíclicas a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  dos dispositivos ligados em série e paralelo; (b) Curvas GCD dos dispositivos nas configurações em série e paralelo; (c) LED ligado por três dispositivos ligados em série.

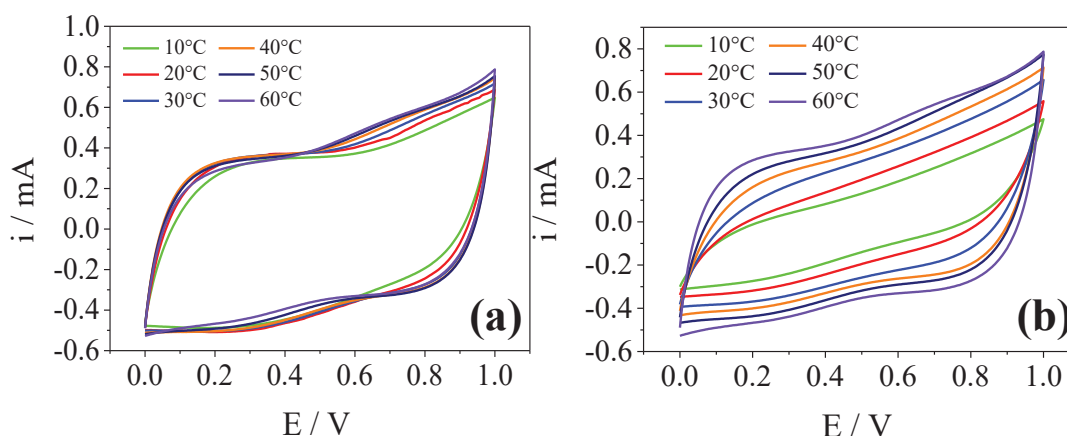


A previsão da capacitância e voltagem dos dispositivos após a integração é fundamental para a aplicação prática, para projetar e integrar os supercapacitores de forma apropriada de acordo com o requerimento de uso específico. Dessa forma, para demonstrar o potencial de aplicação do supercapacitor simétrico, três dispositivos foram conectados em série, para aumentar a janela de potencial, e carregados a  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  até  $3,0 \text{ V}$ . Posteriormente, o circuito foi conectado a um LED vermelho ( $3,0 \text{ V}$ ) como mostrado na Figura 24(c), e manteve a luz acesa com boa intensidade durante 15 segundos.

### 5.6.1 Efeito da temperatura na resposta eletroquímica do dispositivo

A performance eletroquímica do dispositivo foi também avaliada em diferentes temperaturas. É importante se avaliar esse parâmetro uma vez que a operação prática pode expor os SCs a condições de trabalho adversas como climas frios ou altas temperaturas. Devido a isso, o dispositivo foi testado na faixa de temperatura de 10 a 60°C, realizando-se o aquecimento de 10 a 60°C e posteriormente o resfriamento de 60 a 10°C, utilizando apenas um dispositivo supercapacitor. Voltametrias cíclicas foram inicialmente realizadas para se avaliar a resposta eletroquímica do sistema e são mostradas na Figura 25.

Figura 25: Voltametrias cíclicas na velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> (a) Aquecimento de 10 a 60°C; (b) Resfriamento de 60 a 10°C.



O dispositivo simétrico demonstrou bom desempenho capacitivo quando aquecido na faixa de aumento da temperatura de 10 a 60°C, como observado pelo perfil *quasi*-retangular das VCs. Com o aumento da temperatura, ocorre um pequeno acréscimo da corrente total do sistema. Isso indica que a capacitância aumenta à medida que a temperatura aumenta em decorrência da maior mobilidade de cargas no eletrólito gel, associado à menor viscosidade do gel e maior condutividade iônica.

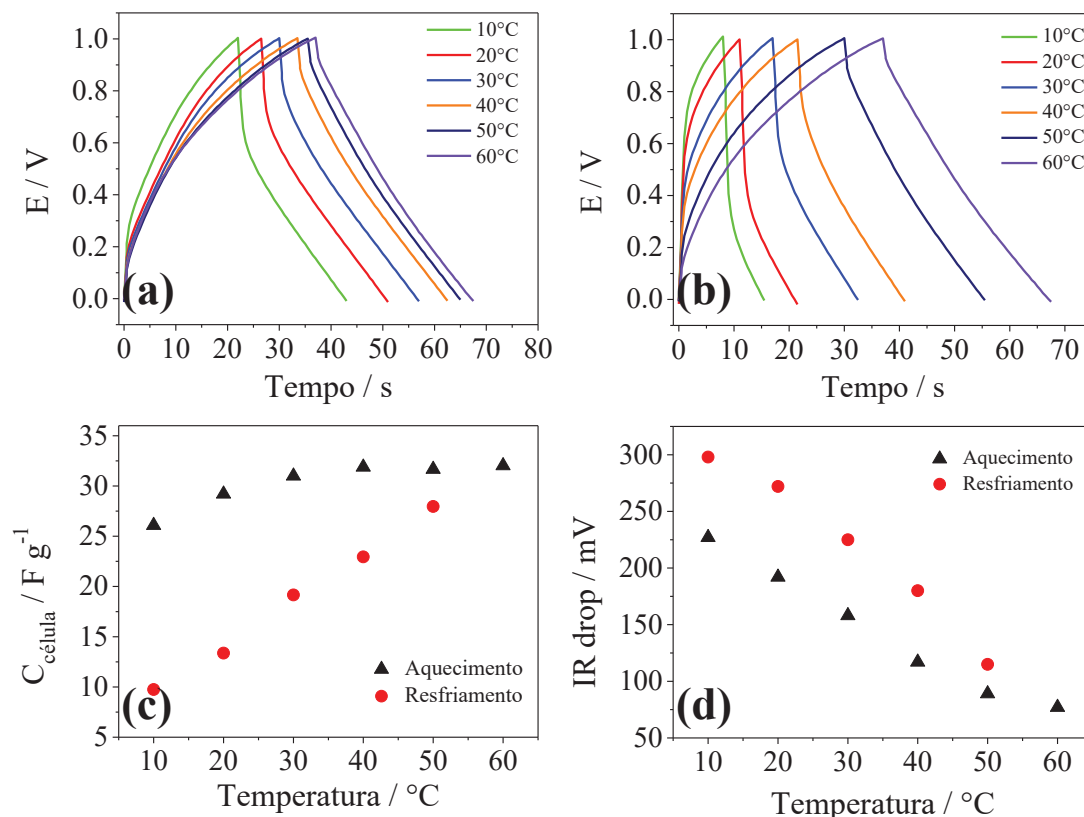
Porém, quando a temperatura foi diminuída, o sistema demonstra uma perda na eletroatividade do filme de polipirrol, evidenciado pela diminuição da corrente total nas VCs. A perda na eletroatividade pode ser relacionada com o tempo de exposição do sistema a temperaturas mais elevadas. Em trabalho realizado por Khalkhali; Wallace (2004), a eletroatividade de filme de PPI dopado com Cl<sup>-</sup> foi avaliada em eletrólito aquoso na faixa de temperaturas de 0 a 70°C. Os autores observaram que com o aumento da temperatura, os picos redox reduziram gradualmente e que a eletroatividade diminuiu irreversivelmente em temperaturas superiores a 50°C. Efeito semelhante foi descrito por Qi et al., (2021), onde em

eletrólito de hidróxido de sódio realizaram EIE em diferentes temperaturas e observaram que acima de 50°C ocorre a degradação da atividade eletroativa do PPI, observada pelo aumento do valor de  $R_{ct}$ .

A capacidade de armazenamento também foi avaliada nas diferentes temperaturas. Foram realizadas curvas GCD na densidade de corrente de 1,0 A g<sup>-1</sup> realizando-se o aquecimento do sistema de 10 a 60°C (Figura 26(a)) e posteriormente resfriando-se o sistema de 60 a 10°C (Figura 26(b)). Conforme observado nas curvas GCD apresentadas na Figura 25(a), com o aumento da temperatura, o tempo de carga e descarga aumenta e o perfil triangular das curvas GCD se mantém o mesmo entre todas as temperaturas. Os valores de capacitância da célula em relação a temperatura de operação foram calculados pela Equação 5, e os resultados obtidos são mostrados na Figura 26(c). Com o aumento da temperatura ocorre um pequeno aumento da capacitância de 26,08 para 32,02 F g<sup>-1</sup>, enquanto que é evidente a perda da capacidade de armazenamento do material quando exposto a temperaturas mais elevadas, pelos baixos valores de capacitância obtidos (9,75 F g<sup>-1</sup> a 10°C) quando o dispositivo foi resfriado.

Os maiores valores de capacitância podem ser associados a menor viscosidade e maior condutividade iônica do gel, o que possibilita o eletrólito acessar mais sítios ou poros do material do eletrodo, contribuindo para a maior a capacitância de dupla camada elétrica e também a maior intercalação de cargas. Da mesma maneira, que o observado nas VCs, quando o sistema foi resfriado também ocorre a perda de eletroatividade nas curvas GCD pela diminuição no tempo de carga e descarga do dispositivo, como também pelos menores valores de capacitância obtidos.

Figura 26: Curvas GCD a  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  para (a) Aquecimento de 10 a  $60^\circ\text{C}$ ; (b) Resfriamento de 60 a  $10^\circ\text{C}$ ; (c) Valores de capacitância; (c) Queda ôhmica.

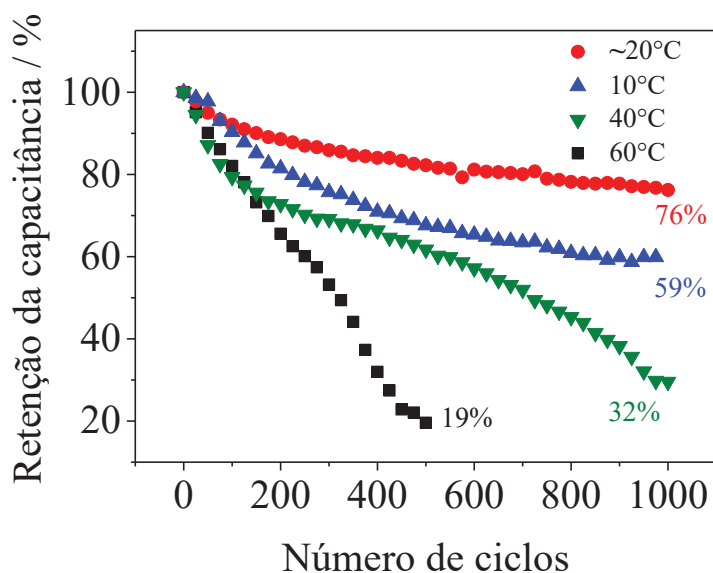


Ainda, a partir das curvas GCDs, outras informações foram retiradas como os valores de queda ôhmica, mostrados na Figura 26(d). Como observado, a queda ôhmica diminui com o aumento da temperatura, o que demonstra que a resistência interna do SC diminui à medida que a temperatura aumenta. Este fenômeno é relacionado principalmente ao aumento da condutividade e diminuição da viscosidade do eletrólito gel, resultado condizente com o obtido no estudo da dependência da viscosidade e condutividade iônica do gel com a temperatura. Com a diminuição da temperatura, efeito contrário é observado, onde ocorre o aumento da queda ôhmica novamente.

Para se avaliar qual o efeito da temperatura na durabilidade do supercapacitor, 1000 ciclos GCD na densidade de corrente de  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  foram realizados nas temperaturas de 10, 40 e  $60^\circ\text{C}$ , e comparados com a durabilidade anteriormente testada em temperatura ambiente ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), e são mostrados na Figura 27. O dispositivo demonstrou boa estabilidade cíclica na temperatura ambiente ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) e de  $10^\circ\text{C}$ , com valores de retenção de capacitância de 76 % e 59%, respectivamente. Porém, nas temperaturas mais altas testadas de 40 e  $60^\circ\text{C}$ , a retenção de capacitância foi de 32% após 1000 ciclos GCD para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e de apenas 19% após apenas 500 ciclos GCD para  $60^\circ\text{C}$ .

A menor capacidade de retenção à temperatura de 10°C em relação à temperatura ambiente pode ser relacionado a menor condutividade e maior viscosidade do eletrólito gel o que diminui a difusão dos íons e consequentemente a formação da dupla camada elétrica e a intercalação das cargas, sendo que estas podem ficar presas nos poros do polímero. A diminuição da capacidade de retenção nas temperaturas mais elevadas pode ser relacionada com a perda da eletroatividade do filme de polipirrol quando exposto por longos períodos às temperaturas mais elevadas, resultado coerente com os obtidos através das técnicas de VC e GCD.

Figura 27: Durabilidade do dispositivo após 1000 ciclos GCD a  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  para as temperaturas de 10°C, 40°C, 60°C em comparação com a durabilidade em temperatura ambiente.



Poucos são os trabalhos publicados com estudo de temperatura em supercapacitores em sistemas com eletrólito gel e principalmente utilizando polímeros condutores. São listados alguns trabalhos de SCs formados com eletrólitos géis e polipirrol como material do eletrodo, que realizaram estudos da dependência da resposta eletroquímica com a temperatura.

Em trabalho realizado por Guo et al., (2016), um supercapacitor foi montado com fibras de nanotubos de carbono e PPI como material de eletrodo e PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito. O SC montado foi submetido a uma variação de temperatura de -27 a 61°C, onde demonstrou aumento de capacitância com o aumento da temperatura e não observaram perda de capacitância quando resfriado o dispositivo, mostrando desempenho capacitivo confiável sob mudança de temperatura.

Já no trabalho realizado por Liu et al., (2021), eletrodos de tecido de carbono decorados com PPI foram usados para montar um SC, utilizando PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como eletrólito. Estudaram a performance eletroquímica variando a temperatura de 0 a 60°C onde o SC demonstrou aumento da capacitância específica de 53,91 mF cm<sup>-2</sup> para 75,08 mF cm<sup>-2</sup> a 0,5 mA e diminuição da resistência interna em 71,4% quando a temperatura de operação aumentou de 0 para 60°C, resultados em consonância com os obtidos neste trabalho. Porém nos testes de durabilidade, na temperatura de 0°C o dispositivo manteve a capacidade de retenção de 102% da capacitância inicial após 5000 ciclos GCD. Os autores atribuíram o fenômeno à baixa viscosidade do eletrólito e taxa de mobilidade iônica. Enquanto isso, com o processo contínuo de carga e descarga, a migração de íons dentro do supercapacitor acelera, o que melhora a capacitância. Em temperaturas mais elevadas, de 40 e 60°C, entanto, os autores também observaram diminuição da capacitância específica, para 87,1% e 81,4%, respectivamente. Apesar de os valores mais elevados de capacidade de retenção que os obtidos neste trabalho, o comportamento de perda de capacitância após vários ciclos também foi observado em temperaturas mais elevadas. Os autores atribuíram a menor capacidade de retenção em temperaturas mais altas a quebra das longas cadeias de PPI e o envelhecimento do eletrólito gel de PVA.

A perda de estabilidade cíclica em temperaturas mais altas (40°C) também foi observada por Weng et al., (2015), que utilizou filmes de PPI eletrodepositados em eletrodos de carbono ativado (CA). Os autores associaram a perda de retenção de capacitância nos eletrodos PPI/CA à incompatibilidade no coeficiente de expansão térmica entre o PPI e CA. O filme de PPI depositado eletroquimicamente tem um coeficiente de expansão térmica negativo, enquanto o carbono sólido tem coeficiente positivo. Esse descompasso na expansão térmica induziria então a uma tensão ao longo da interface PPI/CA, e a magnitude dessa tensão aumenta com o aumento da temperatura (LIN, 1999). Além disso, esse estresse é sobreposto pelo decorrente das variações volumétricas associadas aos processos de carga e descarga. A soma dessas tensões excede a força de ligação interfacial entre o PPI e a superfície de carbono, ocorrendo a delaminação e criando espaços vazios no eletrodo, como os autores observaram em imagens de MEV dos eletrodos após ciclagem em 40°C. Efeito semelhante também poderia estar ocorrendo entre o PPI e o substrato usado nesse trabalho, a malha de aço, que também apresenta coeficiente de expansão térmica positivo e poderia colaborar com o estresse mecânico causado no filme de PPI ao longo dos ciclos.

A questão da expansão térmica negativa observada no trabalho de Weng et al., (2015), pode ser usada para se compreender a perda de eletroatividade em longos ciclos de

carga e descarga, considerando-se que o PPI se contrai e se torna mais compacto em temperaturas mais altas, a difusão de íons dentro do filme de PPI encontra maior resistência por causa do menor volume livre, e esse processo juntamente ao estresse volumétrico causado pelos processos de inserção e saída de cargas levaria à redução da eletroatividade (WENG et al., 2015).

Dessa maneira, o aumento inicial na capacitância observado nos trabalhos da literatura e neste, pode ser explicado pela maior condutividade iônica do eletrólito e maior taxa de transferência de carga decorrente do aumento da temperatura. Porém, quando exposto a temperaturas mais elevadas por longo período, a perda de eletroatividade é observada e mais estudos são necessários para se ter a completa compreensão do que ocorre com o filme de PPI ou mesmo no eletrólito gel de alginato.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através das caracterizações eletroquímicas, demonstram que a deposição de carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  apresentou os melhores valores de capacitância específica e de transferência de carga para aplicação em supercapacitores.

Os géis de alginato formados a partir dos reticulantes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  apresentaram propriedades físico-químicas diferentes, relacionadas ao modo de interação dos cátions com as moléculas de alginato. As principais diferenças foram relacionadas ao grau de intumescimento, o qual o ALG- $\text{Ni}^{2+}$  apresentou maior GI, e viscosidade e reologia, que o ALG- $\text{Ca}^{2+}$  teve demonstrou apresentar uma rede mais forte. Com relação à resposta eletroquímica, o filme de polipirrol apresentou boa resposta nos três géis, com bons parâmetros de capacitância específica e durabilidade, sendo resultados promissores para a aplicação dos géis em supercapacitores.

Ainda, o estudo de diferentes concentrações de reticulante e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  demonstrou que a maior quantidade de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  levam a saturação dos grupos carboxílicos e separação dos dímeros, levando diminuição da viscosidade do gel. Com relação ao  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , observa-se que com o aumento da concentração de cátions monovalentes leva a diminuição da viscosidade devido ao aumento da força iônica do meio, porém, devido ao aumento dos carregadores de carga disponíveis, aumento considerável na condutividade iônica foi observado.

O estudo da dependência da viscosidade e condutividade com a temperatura demonstrou perfil que segue o modelo VTF, em que a condutividade do gel está relacionada com o movimento segmentar do polímero.

A comparação da resposta eletroquímica do filme de PPI em eletrólito aquoso e gel de alginato mostrou ser diferente nos dois meios, o que foi relacionado aos processos de troca iônica que ocorrem na matriz polimérica e a difusão dos íons nos dois meios.

O dispositivo supercapacitor simétrico foi construído na arquitetura *coin cell* com eletrodos de filme de polipirrol e o gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$ , o qual demonstrou melhor viscosidade, parâmetro de interesse na construção do supercapacitor. O dispositivo demonstrou ter boas propriedades capacitivas de até  $159,0 \text{ F g}^{-1}$  em  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ , com retenção de capacitância de 70,9 % após 2000 ciclos de GCD. O dispositivo foi ligado em paralelo e em série, demonstrando ter capacidade para aumentar energia potencial e capacitância, sendo usado com sucesso no acendimento de um LED.

Ainda, nos estudos realizados em diferentes temperaturas, evidenciou-se que o SC possui boas propriedades capacitivas na faixa de temperatura de 10 a  $60^\circ\text{C}$ , porém que a

exposição prolongada pode levar a degradação do material do eletrodo, diminuindo assim a capacitância do dispositivo.

Os resultados obtidos nesse trabalho demonstram o potencial de aplicação de um material seguro, não-tóxico, biodegradável o qual é proveniente de uma fonte natural e renovável, para utilização como eletrólito gel em supercapacitores, demonstrando ter bom desempenho.

## REFERÊNCIAS

AGULHON, P. et al. Structural regime identification in ionotropic alginate gels: Influence of the cation nature and alginate structure. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 1, p. 215–220, 2012a.

AGULHON, P. et al. Structure of alginate gels: Interaction of diuronate units with divalent cations from density functional calculations. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 6, p. 1899–1907, 2012b.

AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015.

ALIPOORI, S. et al. Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges. **Journal of Energy Storage**, v. 27, n. August 2019, p. 101072, 2020.

ANSARI KHALKHALI, R.; PRICE, W. E.; WALLACE, G. G. Quartz crystal microbalance studies of the effect of solution temperature on the ion-exchange properties of polypyrrole conducting electroactive polymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 56, n. 3, p. 141–146, 2003.

ASSIFAOU, A. et al. Structural behaviour differences in low methoxy pectin solutions in the presence of divalent cations ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ): A process driven by the binding mechanism of the cation with the galacturonate unit. **Soft Matter**, v. 11, n. 3, p. 551–560, 2015.

AZIZ, M. F. et al. Dye-sensitized solar cells with PVA-KI-EC-PC gel electrolytes. **Optical and Quantum Electronics**, v. 46, n. 1, p. 133–141, 2014.

AZIZ, S. B. et al. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 1, p. 1–17, 2018.

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014.

BASHIR, S. et al. Synthesis and characterization of hybrid poly (N, N-dimethylacrylamide) composite hydrogel electrolytes and their performance in supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 332, p. 135438, 2020.

BENNACEF, C. et al. Advances on alginate use for spherification to encapsulate biomolecules. **Food Hydrocolloids**, v. 118, n. March, 2021.

BORAH, S.; SARMAH, J. K.; DEKA, M. Understanding uptake kinetics and ion dynamics in microporous polymer gel electrolytes reinforced with  $\text{SiO}_2$  nanofibers. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 273, n. March, 2021.

BULL, H. **Bull 1982.Pdf**, 1982.

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

CHEN, T.; DAI, L. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 28, p. 10756–10775, 2014.

CHEN, W. et al. Hydrothermal synthesis of graphene-MnO<sub>2</sub>-polyaniline composite and its electrochemical performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 7, p. 6816–6822, 2016.

COLEMAN, R. J. et al. Phosphorylation of alginate: Synthesis, characterization, and evaluation of in vitro mineralization capacity. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 889–897, 2011.

COSTA, M. J. et al. Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 442–448, 2018.

DAI, H. et al. Polymer gel electrolytes for flexible supercapacitors: Recent progress, challenges, and perspectives. **Energy Storage Materials**, v. 34, n. June 2020, p. 320–355, 2021.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Deacon G Phillips R. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227–250, 1980.

DEMARCONNAY, L.; RAYMUNDO-PIÑERO, E.; BÉGUIN, F. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 v by using a neutral aqueous solution. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 10, p. 1275–1278, 2010.

DOS REIS, G. S. et al. Flexible supercapacitors of biomass-based activated carbon-polypyrrole on eggshell membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021.

DUBAL, D. P. et al. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 7, p. 1777–1790, 2015.

FERLONI, P.; MASTRAGOSTINO, M.; MENEGHELLO, L. Impedance analysis of electronically conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 1, p. 27–33, 1996.

FERNANDO, I. P. S. et al. Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications. **Chemical Engineering Journal**, p. 123823, 2019.

GABRIELLI, C. et al. Ac-electrogravimetry study of ionic exchanges on a polypyrrole modified electrode in various electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 9, p. 2196–2201, 2007.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan - a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1–14, 2006.

GERLACH, G. et al. Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 111–112, n. SUPPL., p. 555–561, 2005.

GIERSZEWSKA, M.; OSTROWSKA-CZUBENKO, J.; CHRZANOWSKA, E. pH-responsive chitosan/alginate polyelectrolyte complex membranes reinforced by tripolyphosphate. **European Polymer Journal**, v. 101, p. 282–290, 2018.

GOHEL, K.; KANCHAN, D. K. Effect of PC:DEC plasticizers on structural and electrical properties of PVDF-HFP:PMMA based gel polymer electrolyte system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 12260–12268, 2019.

GUO, F. M. et al. High performance of stretchable carbon nanotube–polypyrrole fiber supercapacitors under dynamic deformation and temperature variation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 23, p. 9311–9318, 2016.

HAN, L. et al. A flexible, high-voltage and safe zwitterionic natural polymer hydrogel electrolyte for high-energy-density zinc-ion hybrid supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, n. November, p. 123733, 2020.

HASHEMNEJAD, S. M.; KUNDU, S. Rheological properties and failure of alginate hydrogels with ionic and covalent crosslinks. **Soft Matter**, v. 15, n. 39, p. 7852–7862, 2019.

HASHMI, S. A.; YADAV, N.; SINGH, M. K. Polymer Electrolytes for Supercapacitor and Challenges. **Polymer Electrolytes**, p. 231–297, 2020.

HASSAN, A. Transformation on Polyelectrolytes of. v. 24, n. 3, p. 281–283, 1988.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. SUPPL., p. 18–23, 2012.

HU, C. et al. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 578–588, 2021.

HUANG, Y. et al. A Wearable Supercapacitor Engaged with Gold Leaf Gilding Cloth Toward Enhanced Practicability. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 25, p. 21297–21305, 2018.

IQBAL, M. Z.; ZAKAR, S.; HAIDER, S. S. Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, p. 113793, 2020.

ISIKLI, S.; RYAN, K. M. Recent advances in solid-state polymer electrolytes and innovative ionic liquids based polymer electrolyte systems. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2020.

JOHANSON, U. et al. Comparative study of the behavior of anions in polypyrrole films. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 7–8, p. 1523–1528, 2005.

KASPRZAK, D.; STEPNIAK, I.; GALIŃSKI, M. Electrodes and hydrogel electrolytes based on cellulose: fabrication and characterization as EDLC components. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 10, p. 3035–3047, 2018.

KHALKHALI, R. A.; WALLACE, G. G. Effect of solution temperature on electroactivity of polypyrrole using cyclic voltammetry technique. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 13, n. 6, p. 463–470, 2004.

KHOH, W. H.; HONG, J. D. Solid-state asymmetric supercapacitor based on manganese dioxide/reduced-graphene oxide and polypyrrole/reduced-graphene oxide in a gel electrolyte. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 456, n. 1, p. 26–34, 2014.

KIM, B. K. et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1–25, 2015.

KÜHBECK, D. et al. Evaluation of the nitroaldol reaction in the presence of metal ion-crosslinked alginates. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 2306–2315, 2015.

LEAL, D. et al. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 2, p. 308–316, 2008.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012.

LI, Z. et al. High-energy quasi-solid-state supercapacitors enabled by carbon nanofoam from biowaste and high-voltage inorganic gel electrolyte. **Carbon**, v. 149, p. 273–280, 2019.

LIBICH, J. et al. Supercapacitors: Properties and applications. **Journal of Energy Storage**, v. 17, n. March, p. 224–227, 2018.

LIN, J. S. **Effect of polypyrrole deposition of carbon fiber on the thermal expansion of carbon fiber-epoxy composites** **Journal of Polymer Research**, 1999.

LIU, J. H. et al. Thermal effect on the pseudocapacitive behavior of high-performance flexible supercapacitors based on polypyrrole-decorated carbon cloth electrodes. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 28, p. 12435–12447, 2021.

LIU, T. et al. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. **Nano Letters**, v. 14, n. 5, p. 2522–2527, 2014.

LIU, T. et al. Highly compressible lignin hydrogel electrolytes via double-crosslinked strategy for superior foldable supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 449, n. September, p. 227532, 2020a.

LIU, Y. et al. Highly Strong and Tough Double-Crosslinked Hydrogel Electrolyte for Flexible Supercapacitors. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 4, p. 1007–1015, 2020b.

LIU, Z. et al. A soft yet device-level dynamically super-tough supercapacitor enabled by an energy-dissipative dual-crosslinked hydrogel electrolyte. **Nano Energy**, v. 58, n. November 2018, p. 732–742, 2019.

LLORENS-GÁMEZ, M.; SALES, B.; SERRANO-ARCA, Á. Physical and biological properties of alginate/carbon nanofibers hydrogel films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 499–507, 2020.

- MA, S. et al. Structural hydrogels. **Polymer**, v. 98, p. 516–535, 2016.
- MACFARLANE, D. R. et al. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 2, 2016.
- MAHINROOSTA, M. et al. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 42–55, 2018.
- MAIRE DU POSET, A. et al. Tuning the Structure of Galacturonate Hydrogels: External Gelation by Ca, Zn, or Fe Cationic Cross-Linkers. **Biomacromolecules**, v. 20, n. 7, p. 2864–2872, 2019.
- MARCHESI, L. F. et al. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 864–870, 2015.
- MARK A. RATNER; PATRIK JOHANSSON, AND; DUWARD F. SHRIVER. Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling. **Mrs Bulletin**, p. 31–37, 2000.
- MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.
- MENG, C. et al. Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4025–4031, 2010.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. 6. ed. New Jersey: Wiley, 2009.
- OJHA, M. et al. Lithium titanate/pyrenecarboxylic acid decorated carbon nanotubes hybrid - Alginate gel supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 309, p. 253–263, 2019.
- PAL, B. et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 10, p. 3807–3835, 2019.
- PAPAGEORGIOU, S. K. et al. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 4, p. 469–473, 2010.
- PENG, K. et al. Preparation of chitosan/sodium alginate conductive hydrogels with high salt contents and their application in flexible supercapacitors. **Carbohydrate Polymers**, v. 278, n. November 2021, p. 118927, 2022.
- PEPPAS, N. A. et al. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 50, n. 1, p. 27–46, 2000.
- PÉREZ-MADRIGAL, M. M. et al. Towards sustainable solid-state supercapacitors: Electroactive conducting polymers combined with biohydrogels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 5, p. 1792–1805, 2016.
- PLAZINSKI, W.; DRACH, M. Binding of bivalent metal cations by  $\alpha$ -l-gulonate: Insights

from the DFT-MD simulations. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 3987–3994, 2015.

PRAJAPATI, G. K.; GUPTA, P. N. Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVAPEGA12O3MI (M=Na, K, Ag) complex polymer electrolytes. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 15–16, p. 3108–3113, 2011.

QI, K. et al. Insight into effect of electrolyte temperature on electroactivity degradation of conducting polypyrrole in NaOH. **Polymer Degradation and Stability**, v. 189, p. 109593, 2021.

RAJESH, M. et al. Supercapacitive studies on electropolymerized natural organic phosphate doped polypyrrole thin films. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 373–383, 2016.

RAJKUMAR, M. et al. Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 6, p. 527–544, 2015.

RAZA, W. et al. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, v. 52, n. August, p. 441–473, 2018.

SAKUGAWA, K. et al. Simplified method for estimation of composition of alginates by FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 3, p. 1372–1377, 2004.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. **Electrolyte materials for supercapacitors**. [s.l.: s.n.].

SERP, D. et al. Low-temperature electron microscopy for the study of polysaccharide ultrastructures in hydrogels. II. Effect of temperature on the structure of Ca<sup>2+</sup>-alginate beads. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 79, n. 3, p. 253–259, 2002.

SHI, Z. et al. Electroconductive natural polymer-based hydrogels. **Biomaterials**, v. 111, p. 40–54, 2016.

STADLER, P. Isotropic metallic transport in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 254, n. June, p. 106–113, 2019.

STRACCIA, M. C. et al. Crosslinker effects on functional properties of alginate/N-succinylchitosan based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, n. 1, p. 321–330, 2014.

STURGESS, J. Fluids. **A Surgeon's Guide to Anaesthesia and Peri-Operative Care**, p. 273–276, 2014.

SUN, K. et al. A Single Robust Hydrogel Film Based Integrated Flexible Supercapacitor. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 1, p. 165–173, 2019a.

SUN, M. et al. A simple method to calculate the degree of polymerization of alginate oligosaccharides and low molecular weight alginates. **Carbohydrate Research**, v. 486, p. 107856, 2019b.

TAMM, J. et al. Electrochemical properties of polypyrrole/sulphate films. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 19, p. 2929–2934, 1997.

TAMM, J. et al. Electrochemical properties of cation sensitive polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 1, p. 25–31, 1998.

VAN HOOGMOED, C. G.; BUSSCHER, H. J.; DE VOS, P. Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate-PLL capsules with varying compositions. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 67, n. 1, p. 172–178, 2003.

VAN LEUSDEN, P. et al. Permeation of probe molecules into alginate microbeads: Effect of salt and processing. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 255–261, 2017.

VARAPRASAD, K. et al. Alginate-based composite materials for wound dressing application: A mini review. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. 116025, 2020.

VISCUSI, GI.; GORRASI, G. Facile preparation of layered double hydroxide (LDH)-alginate beads as sustainable system for the triggered release of diclofenac: Effect of pH and temperature on release rate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 271–281, 2021.

WANG, B. et al. A stretchable and hydrophobic polypyrrole/knitted cotton fabric electrode for all-solid-state supercapacitor with excellent strain capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 794–804, 2019a.

WANG, C. et al. MnO<sub>2</sub>@polypyrrole composite with hollow microsphere structure for electrode material of supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 901, n. October, p. 115780, 2021.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.

WANG, J. et al. Rationally Designed Self-Healing Hydrogel Electrolyte toward a Smart and Sustainable Supercapacitor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 33, p. 27745–27753, 2017a.

WANG, J. et al. PAMPS/MMT composite hydrogel electrolyte for solid-state supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 596–601, 2017b.

WANG, L. et al. Polypyrrole-based hybrid nanostructures grown on textile for wearable supercapacitors. **Nano Research**, v. 12, n. 5, p. 1129–1137, 2019b.

WANG, Q. et al. Facile synthesis of polypyrrole/graphene composite aerogel with Alizarin Red S as reactive dopant for high-performance flexible supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 517, n. October 2021, p. 230737, 2022.

WANG, Y.; HUANG, H.; CHOI, W. M. Polypyrrole decorated cobalt carbonate hydroxide on carbon cloth for high performance flexible supercapacitor electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, p. 161171, 2021.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

WANG, Z. et al. Hydrogel Electrolytes for Flexible Aqueous Energy Storage Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 48, p. 1–30, 2018.

WEI, H. et al. Electropolymerized Polypyrrole Nanocoatings on Carbon Paper for Electrochemical Energy Storage. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 1, p. 119–126, 2015.

WEIDLICH, C.; MANGOLD, K. M.; JÜTTNER, K. Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 5, p. 741–745, 2001.

WEIDLICH, C.; MANGOLD, K. M.; JÜTTNER, K. EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 7–8, p. 1547–1552, 2005.

WENG, Y. T. et al. Titanium carbide nanocube core induced interfacial growth of crystalline polypyrrole/polyvinyl alcohol lamellar shell for wide-temperature range supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 1118–1125, 2015.

WOLFART, F. et al. Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 901–910, 2016.

WOLFART, F. et al. Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 260–269, 2017.

XIA, L. et al. Electrolytes for electrochemical energy storage. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 4, p. 584–618, 2017.

XU, J. et al. Fabric electrodes coated with polypyrrole nanorods for flexible supercapacitor application prepared via a reactive self-degraded template. **Organic Electronics**, v. 26, p. 292–299, 2015.

YANG, H. et al. Biopolymer-based carboxylated chitosan hydrogel film crosslinked by HCl as gel polymer electrolyte for all-solid-state supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 426, n. March, p. 47–54, 2019.

ZHANG, J. et al. Progress in electrolytes for beyond-lithium-ion batteries. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 44, p. 237–257, 2020a.

ZHANG, M. et al. Polypyrrole film based flexible supercapacitor: mechanistic insight into influence of acid dopants on electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 357, 2020b.

ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors performance evaluation. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 1–19, 2015.

ZHANG, X. et al. Strontium ion substituted alginate-based hydrogel fibers and its coordination binding model. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 16, p. 1–9, 2020c.

ZHAO, J. et al. Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance

supercapacitor electrode materials. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 26, n. 3, p. 237–242, 2016.

ZHAO, J. et al. Preparation of the polyelectrolyte complex hydrogel of biopolymers via a semi-dissolution acidification sol-gel transition method and its application in solid-state supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 378, n. October 2017, p. 603–609, 2018.

ZHAO, L. et al. Carbon nanofibers with radially grown graphene sheets derived from electrospinning for aqueous supercapacitors with high working voltage and energy density. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 4902–4909, 2013.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

ZHOU, D. et al. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. **Chem**, v. 5, n. 9, p. 2326–2352, 2019.

ZHU, Y. S. et al. Natural macromolecule based carboxymethyl cellulose as a gel polymer electrolyte with adjustable porosity for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 288, p. 368–375, 2015.

## ANEXO 1

### Disciplinas cursadas:

Química Analítica Avançada – Créditos 4 (Conceito B)

Eletroquímica e Interfaces – Créditos 4 (Conceito A)

Físico-química Avançada – Créditos 4 (Conceito A)

Métodos Espectroquímicos de Análise – Créditos 4 (Conceito A)

Prática à Docência – Créditos 1 (Conceito A)

Prática à Docência – (Conceito A)

Seminários 1 – Créditos 1 (Conceito A)

Seminários 2 – Créditos 1 (Conceito A)

### Publicações:

LORENZEN, ANA LUIZA; SILVA, RAFAEL J.; KLOBUKOSKI, VANESSA ; SOARES, FREDERICO L. F.; FORNARI, MAYARA R.; MANGRICH, ANTÔNIO S.; VIDOTTI, MARCIO. Ultrasonic-Assisted Synthesis of Nanosized Graphite Obtained from Biomass and Its Assembly in Polyaniline-Composite Material for Energy Storage. **Energy & Fuels**, v. 36, p. 7130-7139, 2022.

ALVARENGA, G. DE et al. Recent trends of micro and nanostructured conducting polymers in health and environmental applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 879, 2020.

DE ALVARENGA, G.; BACH-TOLEDO, L.; KLOBUKOSKI, V.; DELLER, A.; RUTHES, J. G.; SILVA, R. J.; PAULA, J. I.; VIDOTTI, M.; HRYNIEWICZ, B. M. Overview of Electroactive Polymers: Types and Their Applications. In: Inamuddin; Mohd Imran Ahamed; Rajender Boddula; Adil A. Gobouri. (Org.). **Electroactive Polymeric Materials**. 1ed. CRC Press, 2022, v., p. 27-48.

HRYNIEWICZ, B. M.; DE ALVARENGA, G.; DELLER, A.; BACH-TOLEDO, L.; PESQUEIRA, C.; KLOBUKOSKI, V.; VIDOTTI, M. Nanostructured Platforms Based on **Conducting Polymers for Sensing. Reference Module in Biomedical Sciences**. 1 ed.: Elsevier, 2021, v, p. 0-

## ANEXO 2 – Figuras Complementares

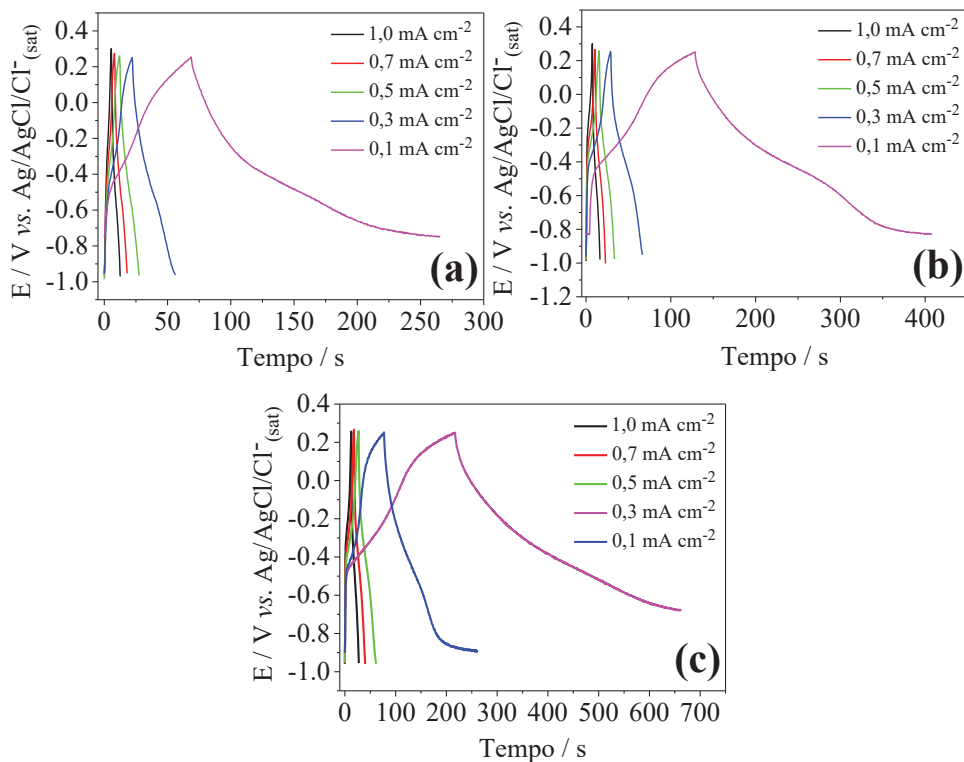


Figura A 1: Curvas GCD para (a)  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (b)  $250 \text{ mC cm}^{-2}$ ; (c)  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  em diferentes densidades de corrente.

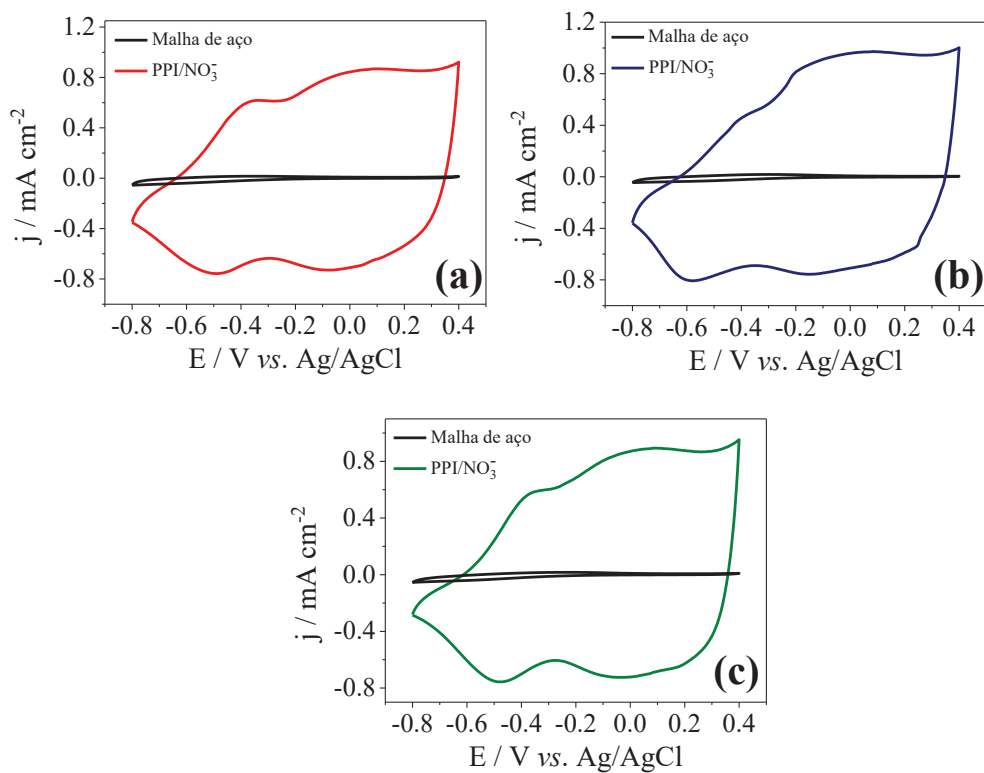


Figura A 2: Voltametrias cíclicas de malha de aço e eletrodo  $\text{PPI/NO}_3^-$  em (a)  $\text{ALG-Ca}^{2+}$ ; (b)  $\text{ALG-Ni}^{2+}$ ; (c)  $\text{ALG-Zn}^{2+}$ .

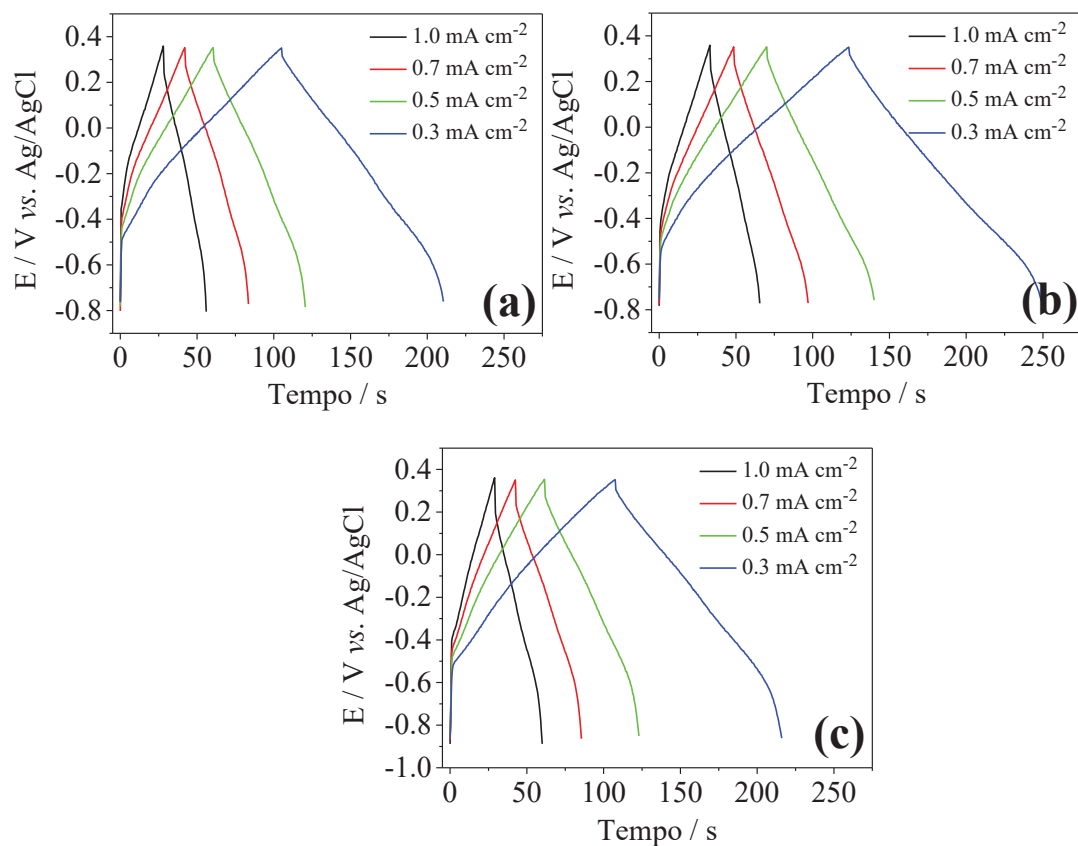


Figura A 3: Curvas GCD para (a) ALG- $\text{Ni}^{2+}$ ; (b) ALG- $\text{Zn}^{2+}$ ; (c) gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  em diferentes densidades de corrente.

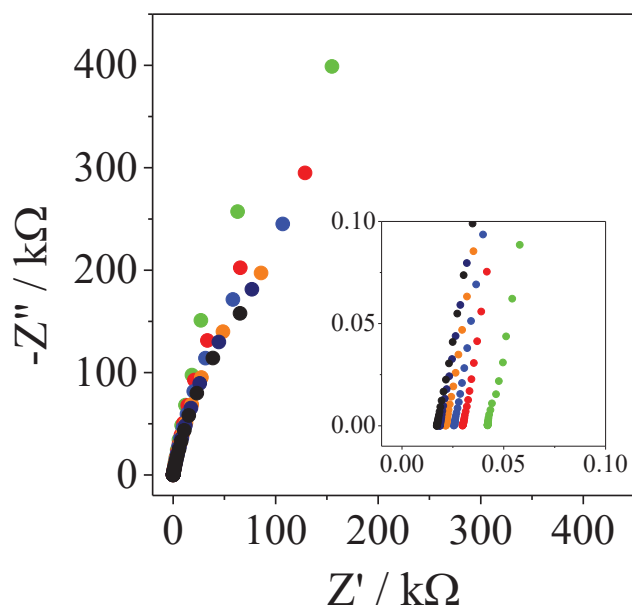


Figura A 4: EIE do eletrólito gel em diferentes temperaturas.

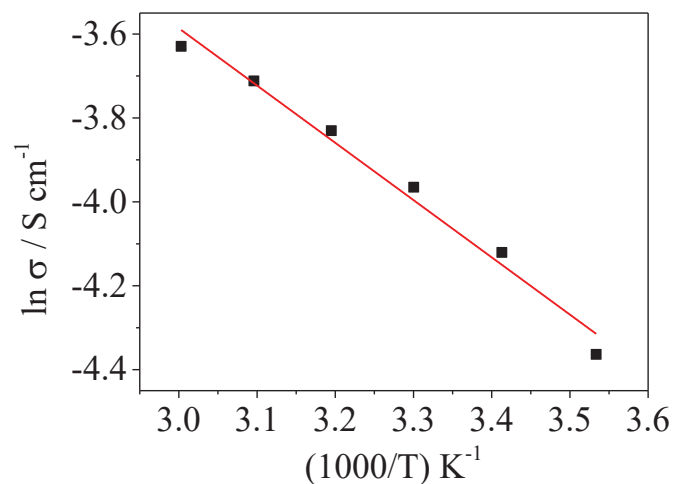


Figura A 5: Dependência da condutividade com a temperatura segundo o modelo de Arrhenius.

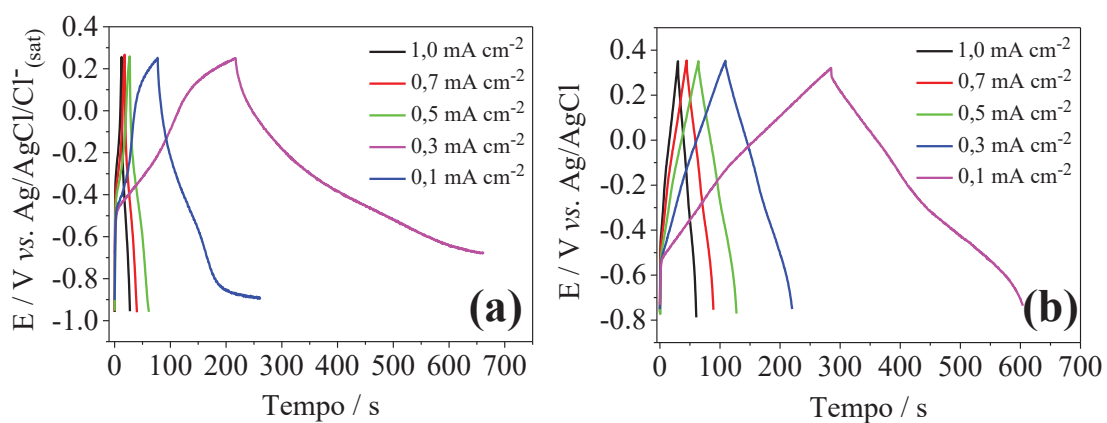


Figura A 6: Curvas GCD para (a) eletrólito aquoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>; (b) gel ALG- $\text{Ca}^{2+}$  em diferentes densidades de corrente.