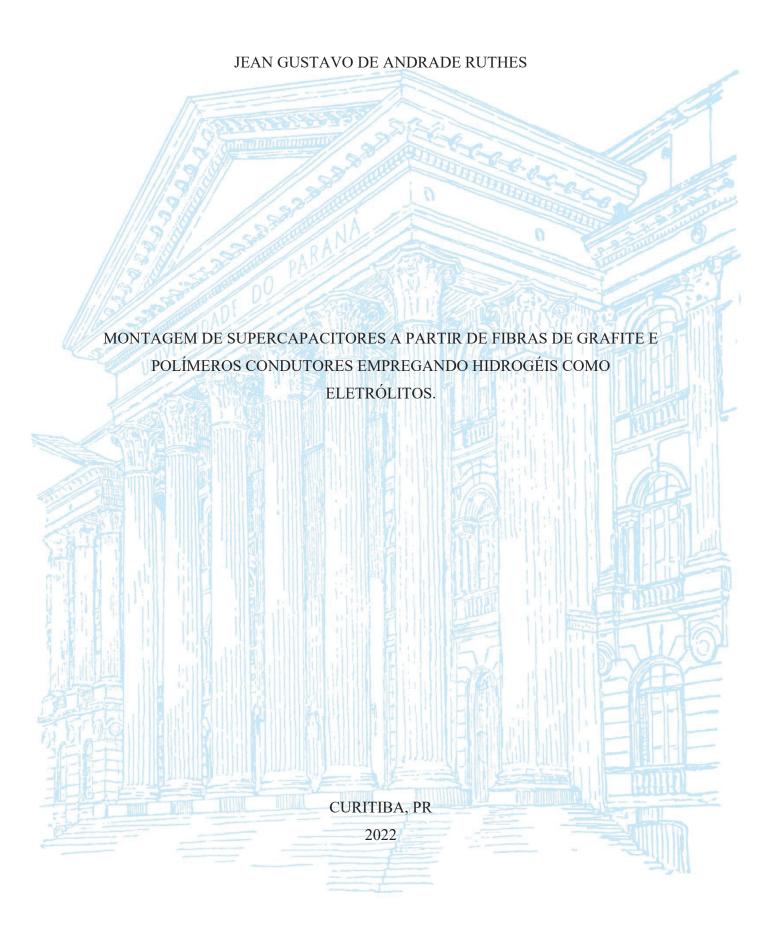
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



JEAN GUSTAVO DE ANDRADE RUTHES

MONTAGEM DE SUPERCAPACITORES A PARTIR DE FIBRAS DE GRAFITE E POLÍMEROS CONDUTORES EMPREGANDO HIDROGÉIS COMO ELETRÓLITOS.

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti M

Coorientadora: Profa. Dra. Izabel Riegel Vidotti

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

Ruthes, Jean Gustavo de Andrade Montagem de supercapacitores a partir de fibras de grafite e polímeros condutores, empregando hidrogéis como eletrólitos / Jean Gustavo de Andrade Ruthes. — Curitiba, 2022. 1 recurso on-line: PDF.

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

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata Coorientador: Izabel Riegel Vidotti

Polímeros condutores, 2. Hidrogel, 3. Eletrólitos, 4. Eletrodos, I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química, III. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti, IV. Vidotti, Izabel Riegel, V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÔ-REITORIA DE PESQUISA E PÔS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÔS-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 JEAN GUSTAVO DE ANDRADE RUTHES intituíada: Montagem de supercapacitores a partir de fibras de grafite e polimeros condutores, empregando hidrogéis como eletrólitos, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 15 de Julho de 2022.

Assinatura Eletrônica 18/07/2022 08:03:41.0 MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 18/07/2022 09:21:44.0 FREDERICO LUIS FELIPE SOARES Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 18/07/2022 08:48:08.0 SERGIO HENRIQUE PEZZIN Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 207379

Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão e cunhada, e minha noiva que sempre me apoiaram e me forneceram todo o suporte necessário para que meus sonhos se tornassem realidade.

AGRADECIMENTOS

Não seria possível a realização deste trabalho sem o apoio de um seleto grupo de pessoas. Portanto, sou eternamente grato a todos e cada por dar suporte durante esta pesquisa acadêmica.

Aos meus pais, por todo companheirismo e carinho, me dando todo o suporte para a realização dos meus sonhos. A minha mãe Lu, por toda forma de amor, carinho e segurança, nunca me deixando desistir de mim, nem por um segundo. Ao meu pai Jean Carlos que sempre esteve de prontidão dando segurança e reafirmando que eu não estava sozinho ao enfrentar os desafios da vida.

A minha noiva, Nicolle, que sempre me deu suporte e esteve presente nos momentos de insegurança e nos momentos de extrema felicidade, sendo um farol em meio a tempestade de sentimentos que a pesquisa acadêmica proporciona.

Ao meu orientador Dr. Marcio Vidotti, que sempre se mostrou disponível e acessível, me auxiliando tanto no desenvolvimento da pesquisa quanto em problemas pessoais ao longo do trabalho. Também a minha orientadora, Dra. Izabel Vidotti, que sempre esteve de prontidão para me aconselhar e me auxiliar.

Aos Dr. Juliano de Andrade e Professora Dra. Claudia Marino que desde meu início no meio acadêmico me apoiaram e me aconselharam em assuntos científicos e se tornaram grandes amigos.

Ao professor Dr. Frederico Soares, que por suas contribuições inestimáveis para elaboração e avaliação deste trabalho.

Ao professor Dr. Sergio Pezzin, por aceitar a oportunidade de ser avaliador e proporcionar conselhos e orientações únicos e excepcionais.

Agradeço a todos os amigos e colegas de GPMIn Andrei, Gustavo e Rafael por todas as conversas e discussões científicas.

Agradeço à Technische Universität Chemnitz e ao DAAD pela oportunidade do intercâmbio.

À Universidade Federal do Paraná e aos funcionários do programa de pósgraduação em Química, pela oportunidade e todo o suporte fornecido.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR (CME – UFPR), pelas imagens de MEV, MET e espectros de EDS.

Aos Institutos LACTEC por financiar e apoiar o meu projeto de pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais flexíveis e eletroativos é um grande desafio para produzir dispositivos de armazenamento de energia seguros, confiáveis e amigáveis ao meio ambiente. Entre as diversas propriedades desejadas na estruturação de dispositivos flexíveis, parâmetros como área eletroativa e síntese segura são os principais objetivos de processo. Sendo assim, o presente trabalho utiliza fio de grafite modificado eletroquimicamente com nanotubos de polipirrol via eletropolimerização utilizando moléculas template framework de alaranjado de metila em pH 2. Combinando estes eletrodos com o hidrogel quasi-sólido à base de poli(álcool vinílico) (PVA) intumescido com soluções iônicas como meio eletrolítico. Assim, possibilitando a estruturação de um Experimentos de microscopia eletrônica de protótipo de supercapacitor flexível. varredura (MEV) e transmissão (MET) indicaram que a eletropolimerização possibilitou a estruturação de nanotubos e nanopartículas de polipirrol na superfície das fibras de grafite, sem prejudicar sua flexibilidade, ao mesmo tempo em que aumentou significativamente sua condutividade devido ao incremento da área de superfície eletroativa. Além disso, o hidrogel preparado neste trabalho indicou versatilidade e um método simples de síntese através do processo de congelamento-descongelamento (freeze-thawing), sendo, posteriormente, possível moldar suas propriedades através de experimentos de intumescimento devido a seu comportamento hidrofilico. Os experimentos de intumescimento exibiram um aumento da massa próximo a 27,5% em períodos de uma hora de imersão em soluções aquosas. Os experimentos espectroscopia de impedância eletroquímica do hidrogel sugerem um material poroso com um valor de condutividade de 3,56 mS cm⁻¹. Além disso, o material quasi-sólido exibiu flexibilidade e rigidez notáveis, suportando 28,91 N mm⁻¹ antes de sofrer ruptura. Ao ser completamente seco, atingindo um estado similar a um plástico e de não-condutividade, o hidrogel manteve sua estrutura e propriedade de intumescimento, recuperando a flexibilidade e condutividade quando intumescido novamente. Tais propriedades sugerem um material com bom potencial para aplicação no desenvolvimento de armazenadores de energia do estado quasi-sólido. Portanto, a combinação do eletrodo modificado e do sistema eletrolítico quasi-sólido em um aparato pseudocapacitivo sugeriu elavada superficie de contato, atingindo valores de capacitância específica de 122,97 F g⁻¹ em densidade de corrente de 1 A g⁻¹. Também apontou valores significativos e comparáveis de energia e densidades de potência próximas a 22,77 W h kg⁻¹ e 0,580 kW kg⁻¹, respectivamente. Contudo o sistema apresentou um valor próximo à 81% de sua capacidade de retenção após 250 ciclos de uso à temperatura e pressão ambiente, porém não mostrou nenhuma modificação em sua flexibilidade. Entretanto, com a conexão em série de 3 dispositivos estruturados, foi possível armazenar energia para alimentar uma lâmpada LED de 1,9 V por cerca de 35 segundos. Tais propriedades sugerem que o protótipo desenvolvido neste trabalho possui parâmetros desejáveis para montagem de sistemas de armazenamento de energia flexíveis de estado sólido e/ou quasi-sólido com um meio eletrolítico recuperável, moldável e versátil que pode ser aplicado ao desenvolvimento de supercapacitores flexíveis seguros, confiáveis e amigáveis ao meio ambiente.

Palavras-chave: Polímeros condutores, Hidrogel, Interface, Supercapacitor, Eletrólito flexível, Eletrodo flexivel, Eletrólito *quasi-s*ólido.

ABSTRACT

The development of new flexible and electroactive materials is a major challenge to produce safe, reliable, and environmentally friendly energy storage devices. Among the various properties desired in the structuring of flexible devices, parameters such as electroactive area and safe synthesis are the main objectives. Therefore, the present work used electrochemically modified graphite wire with polypyrrole nanotubes via electropolymerization using methyl orange framework template molecules at pH 2. Combining these electrodes with quasi-solid polyvinyl alcohol (PVA) based hydrogel intumesced with ionic solutions as electrolyte medium. Thus, enabling the structuring of a flexible supercapacitor prototype. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) experiments indicated electropolymerization enabled the structuring of polypyrrole nanotubes and nanoparticles on the surface of graphite fibers, without compromising their flexibility, while significantly increasing their conductivity due to the increased electroactive surface area. Furthermore, the hydrogel prepared in this work indicated versatility and a simple method of synthesis through the freeze-thawing process, and it was subsequently possible to shape its properties through intumescence experiments due to its hydrophilic behavior. The swelling experiments exhibited a mass increase of about 27,5% over periods of one hour of immersion in aqueous solutions. The electrochemical impedance spectroscopy experiments of the hydrogel suggest a porous material with a conductivity value of 3,56 mS cm⁻¹. In addition, the *quasi-solid* material exhibited remarkable flexibility and stiffness, withstanding 28,91 N mm⁻¹ before rupture. After completely dried and reaching a plastic-like and non-conductive state, the hydrogel retained its structure and swelling property, regaining flexibility and conductivity when swollen properties suggest a material with good potential for application in the development of quasi-solid state energy stores. Therefore, the combination of electrode and the quasi-solid electrolyte system in a pseudocapacitive apparatus suggested high contact surface area, reaching specific capacitance values of 12,.97 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹. It also pointed out significant and comparable values of energy and power densities close to 22,77 W h kg⁻¹ and 0,580 kW kg⁻¹, respectively. However, the system showed a value close to 81% of its holding capacity after 250 cycles of use at ambient temperature and pressure but showed no change in its flexibility. Nevertheless, with a connection of 3 structured devices in series, it was possible to store energy to power a 1.9 V LED lamp for about 35 seconds. Such properties suggest that the prototype developed in this work possesses desirable parameters for assembling flexible solid-state and/or quasi-solid energy storage systems with a recoverable, moldable, and versatile electrolyte medium that can be applied to the development of safe, reliable, and environmentally friendly flexible supercapacitors.

Keywords: Conductive polymers, Hydrogel, Interface, Supercapacitor, Flexible electrolyte, Flexible electrode, Quasi-solid electrolyte.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Entwicklung neuer flexibler und elektroaktiver Materialien ist eine große Herausforderung für die Herstellung sicherer, zuverlässiger und umweltfreundlicher Energiespeicher. Unter den verschiedenen Eigenschaften, die bei der Strukturierung flexibler Geräte gewünscht werden, sind Parameter wie der elektroaktive Bereich und die sichere Synthese die wichtigsten Prozessziele. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit elektrochemisch modifizierte Graphitdrähte mit Polypyrrol-Nanoröhrchen durch Elektropolymerisation mit Methylorange-Gerüstmolekülen bei pH 2 verwendet. Diese Elektroden wurden mit einem quasi festen Hydrogel auf Polyvinylalkoholbasis (PVA) kombiniert, das mit ionischen Lösungen als Elektrolytmedium getränkt wurde. Dies ermöglichte Strukturierung eines flexiblen Superkondensator-Prototyps. die Experimente Rasterelektronenmikroskopie mit (SEM) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigten, dass die Elektropolymerisation die Strukturierung von Polypyrrol-Nanoröhrchen und Nanopartikeln auf der Oberfläche von Graphitfasern ermöglichte, ohne deren Flexibilität zu beeinträchtigen, und gleichzeitig deren Leitfähigkeit aufgrund der vergrößerten elektroaktiven Oberfläche deutlich erhöhte. Darüber hinaus zeigte das in dieser Arbeit hergestellte Hydrogel Vielseitigkeit und eine einfache Synthesemethode durch den Gefrier-Auftau-Prozess, und es war anschließend möglich, seine Eigenschaften durch Intumeszenz-Experimente aufgrund seines hydrophilen Verhaltens zu formen. Die Quellungsexperimente zeigten eine Massenzunahme von etwa 27,5 % bei einer einstündigen Immersion in wässrigen Lösungen. Die EIE-Experimente des Hydrogels lassen auf ein poröses Material mit einem Leitfähigkeitswert von 3,56 mS cm⁻¹ schließen. Darüber hinaus wies das quasi feste Material eine bemerkenswerte Flexibilität und Steifigkeit auf und hielt 28,91 N mm⁻¹ stand, bevor es zerbrach. Nachdem das Hydrogel vollständig getrocknet war und einen plastikähnlichen und nicht leitfähigen Zustand erreicht hatte, behielt es seine Struktur und seine Quelleigenschaften bei und gewann im gequollenen Zustand seine Flexibilität und Leitfähigkeit zurück. Die kombinierte Elektrode und das quasifeste Elektrolytsystem in einer pseudokapazitiven Vorrichtung wiesen daher eine hohe Kontaktfläche auf und erreichten spezifische Kapazitätswerte von 122,97 F g⁻¹ bei einer Stromdichte von 1 A g⁻¹ 1. Außerdem wurden signifikante und vergleichbare Werte für Energie- und Leistungsdichten von 22,77 W h kg⁻¹ bzw. 0,580 kW kg⁻¹ ermittelt. Allerdings wies das System nach 250 Betriebszyklen bei Umgebungstemperatur und -druck einen Wert von nahezu 81 % seiner Haltekapazität auf, zeigte jedoch keine Veränderung seiner Flexibilität. Durch die Reihenschaltung von 3 strukturierten Geräten konnte jedoch Energie gespeichert werden, um eine 1,9 V LED Lampe etwa 35 Sekunden lang zu betreiben. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass der in dieser Arbeit entwickelte Prototyp wünschenswerte Parameter für den Aufbau flexibler Festkörper- und/oder Quasi-Festkörper-Energiespeichersysteme mit einem rückgewinnbaren, formbaren und vielseitigen Elektrolytmedium aufweist, das für die Entwicklung sicherer, zuverlässiger und umweltfreundlicher flexibler Superkondensatoren eingesetzt werden kann.

Schlüsselwörter: Leitfähige Polymere, Hydrogel, Grenzfläche, Superkondensator, Flexibler Elektrolyt, Flexible Elektrode, Quasifester Elektrolyt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama clássico de Ragone de densidade de potência em função de
densidade de energia em diferentes tecnologias de armazenamento de energia 20
Figura 2 - Ilustrações representativas do mecanismo de armazenamento de energia dos
supercapacitores do tipo: (A) EDLC - Eletroquímico de dupla camada elétrica, (B)
Pseudocapacitor e (C) Híbrido.
Figura 3 - Classificação e materiais dos eletrodos dos três tipos de supercapacitores 25
Figura 4 - (A) Estrutura do Monômero pirrol e do polímero polipirrol, (B) Representação
do método de polimerização eletroquímica adaptada de (HRYNIEWICZ et al., 2022). 27
Figura 5 - Classificação dos tipos mais usuais de meios eletrolíticos dos supercapacitores.
Figura 6 – Ilustração de capacitor eletrolítico danificado em um circuito eletrônico 29
Figura 7 - Representação gráfica resumida do processo de formação de estruturas
genéricas de hidrogel
Figura 8 - Ilustração esquemática do processo de síntese do PVA. Devido a
instabilidade do monômero de álcool vinílico, o processo ocorre a partir da hidrólise
alcalina do Poli(acetato vinílico) em metanol. A hidrólise parcial produz os copolímeros
de álcool e acetato vinílicos, que afetam negativamente a cristalinidade do produto final
devido ao maior volume do grupo acetato. Em caso de hidrólise completa, isto é a
produzir apenas o poli(álcool vinílico), não apresentando grupo acetil que afetam a
cristanilidade do polímero.
Figura 9 - Representação das estruturas do monômero de alginato de sódio e sua cadeia
polimérica
Figura 10 - (A) Representação esquemática de dispositivo flexível com e (B)
Representação esquemática do comportamento dos portadores de carga na matriz gel
durante sua movimentação para compor as dupla camada elétrica
Figura 11 - Diagrama descritivo da ordem de apresentação e discussão dos resultados.43
Figura 12 - Fibras de Grafite (Carbono) utilizadas como eletrodo
Figura 13 - Imagens representativas de MEV dos eletrodos de fibra de grafite: (A) Puro
ampliado em 600x e (B) Puro ampliado em 6000x, (C) Modificado com nanoestruturas
de polipirrol ampliado em 3000x e (D) Modificado com nanoestruturas de polipirrol
ampliado em 6000x
Figura 14 - Imagens representativas de MET do eletrodo de (A) fio de grafite puro, (B)
fio de grafite modificado com nanotubos de polipirrol e (C) espectro de FTIR do eletrodo

Figura 15 - Representação dos voltamogramas dos (A) Eletrodos puro e modificad	o, (B)
Eletrodo modificado em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60 e 100 ı	
igura 16 - Representação dos espectros de impedância eletroquímica dos eletrod	los de
ibras de grafite (A) Puro e (B) Modificado com nanotubos de Polipirrol	49
gura 17 - Ilustração do fator n utilizados na simulação dos circuitos equivalentes	s 50
Figura 18 - Representação da célula eletroquímica utilizada para caracterizaçã idrogel.	
Figura 19 - (A) Espectro de Nyquist de Impedância Eletroquímica da amostra pu	ıra de
idrogel. (B) Ilustração do circuito equivalente utilizado na análise da condutiv	
igura 20 - Variação da condutividade iônica (σ) do hidrogel em diferentes temp	os de
xposição a condições ambiente: (A) Espectros de EIE analisando para cálculos o	de σ e
B) Variações relativas de σ e massa do hidrogel à temperatura ambiente	54
Figura 21 - Imagem representativa dos voltamogramamas (A) do hidrogel intume	escido
om água em diferentes velocidades de varredura (10 - 100 mV s ⁻¹) e (B) do hic	drogel
ntumescido com diferentes soluções eletrolíticas a 100 mV s ⁻¹	55
Figura 22 - Representação gráfica da propriedade do intumescimento do hidrog	gel de
VA:AS em (A) Imagem representativa da direção de intumescimento, indica	ndo a
nserção do ácido no hidrogel previamente intumescido com Alaranjado de Metila	e (B)
Experimentos de intumescimento com soluções ácida (HNO ₃ 0.1 mol L ⁻¹) e 1	neutra
Na ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹) em hidrogel previamente seco em estufa à 40 °C	57
Figura 23 - Imagem representativa do hidrogel PVA:AS completamente seco (A)	antes
le ser intumescido com H ₂ O ultrapura e (B) depois de ser intumescido com	H ₂ O
ltrapura, mudando seu aspecto visual e conduzindo corrente elétrica para ligar	r uma
âmpada de LED.	58
Figura 24 - Amostras de hidrogel PVA:AS submetidas à experimentos de A) Compr	essão
nanual e B) Tração	59
Figura 25 - Compressão manual da amostra de PVA:AS visando aval	iar o
omportamento frente a compressão: (A) Sem sofrer compressão, (B) Comprimida	e (C)
Solta após compressão	60
Figura 26 - Experimento de tração manual da amostra de hidrogel de PVA:AS con	n (A)

Limite - Ruptura da amostra em aproximadamente 13.5 cm
Figura 27 - Imagem representativa do experimento de avaliação de rigidez do hidrogel
puro: (A) Amostra em situação inicial, (B) Após o experimento e (C) Gráfico de
deslocamente vs Força da amostra de hidrogel puro
Figura 28 - Experimentos de rigidez mecânica de amostras de hidrogel de PVA:AS puro
e intumescido com Na ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ e HNO ₃ 0.1 mol L ⁻¹
Figura 29 - Diagrama esquemático de estruturação do protótipo de Supercapacitor
Flexível Quasi-Sólido: (A) Eletrodos antes da modificação, (B) Após modificação, (C)
Eletrodos modificados inseridos no hidrogel e (D) Ilustração do primeiro protótipo SFQ.
Figura 30 - Voltamogramas em diferentes velocidades de varredura do dispositivo SFQ
intumescido com: (A) Água ultrapura, (B) HNO_3 (0.1 mol L^{-1}) e (C) Na_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}) e (C) Na_2SO_4 (0.5 mol L^{-1})
1). D) Comparação das capacitâncias específicas dos dispositivos em diferentes
velocidades de varredura. 66
Figura 31 - Curvas de GCD do dispositivo SFQ intumescido com água ultrapura, HNO_3
$(0.1 \text{ mol } L^{1})$ e Na_2SO_4 $(0.5 \text{ mol } L^{1})$, com corrente específica de 1 A g^{1}
Figura 32 - (A) Curvas de GCD do dispositivo SFQ intumescido com HNO3 (0.1 mol L-
1) em diferentes correntes específicas: 1, 2.5 e 5 A $\rm g^{1}$ e (B) Comportamento de $\rm C_S$ e ESR
com a variação de corrente específica
Figura 33 - Gráfico de retenção da capacitância após 1000 de GCD do dispositivo SFQ
intumescido com HNO_3 (0.1 mol L^{-1}).
Figura 34 - Dispositivos SFQ intumescidos com $HNO_3(0.1\ mol\ L^{-1})$ conectados em série
ligando uma lâmpada de LED vermelha com tensão nominal de 1.8 V e (B) Tempo de
luminosidade de diferentes lâmpadas de LED alimentadas apenas com dispositivos SFQ
conectados em série
Figura 35 - Espectros de EDS obtidos para a caraterização do eletrodo de carbono: A)
Puro e B) Modificado com nanotubos de polipirrol.
Figura 36 – Representação dos voltamogramas de A) 50 ciclos de estabilização à 100
$\mbox{mV}~\mbox{s}^{\mbox{-}\mbox{l}}$ do fio de carbono puro, B) variação de velocidades de varredura do eletrodo de
fio de carbono puro (1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV $\rm s^{1}), C)$ 50 ciclos de estabilização
à 100 mV $\rm s^{1}$ do fio de carbono modificado com nanotubos de polipirrol e D) variação de
velocidades de varredura do eletrodo de fio de carbono modificado com nanotubos de
polipirrol (1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s ⁻¹)
Figura 37 – Experimentos de intumescimento com diferentes soluções eletrolíticas do

hidrogel A) Seco e B) Molhado	91
Figura 38 - Curvas de força versus deslocamento para cálculo da rígidez	do hidrogel
intumescido com: A) Água, B) Na ₂ SO ₄ (0.5 mol L ⁻¹) e c) HNO ₃ (0.1 mol L ⁻¹))92

LISTA DE TABELAS

Tabela	1 –	Parâmetros	reportados	de	meios	eletrolíticos	em	dispositivos
supercap	oacitore	es. Cs – capac	itância espec	ifica	$\sigma - \cos \theta$	ndutividade iĉ	nica;	E – janela de
potência	1	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••				• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	31
Tabela 2	2 - Val	ores calculado	os a partir do	s esp	ectros o	de impedância	eletr	oquímica dos
eletrodo	s puro	e modificados	5				•••••	49
Tabela 3	3 - Valo	ores de rigide	z das amostr	as de	hidroge	el de PVA:AS	intur	nescidas com
diferente	es soluç	ões	•••••				•••••	63
Tabela 4	- Resu	ıltados calcula	ados das curv	as de	GCD d	os três tipos d	e disp	ositivos SFQ.
		•••••					•••••	69
Tabela 5	5 - Parâ	metros calcul	lados do disp	ositiv	o SFQ	intumescido c	om H	NO ₃ (0.1 mol
L-1) em	diferen	tes correntes e	específicas: 1	, 2.5	e 5 A g	1	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	71
Tabela 6	6 - Co1	mparação dos	resultados (de Cs	s, E _M e	P _M obtidos no	pres	ente trabalho
compara	idos co	m a literatura	a. Eletrólitos	a K	OH – 6	mol L ⁻¹ , ^b H ₂	SO ₄ –	2 mol L ⁻¹ , c
Na ₂ SO ₄	– 1 mo	1 L ⁻¹ , ^c HNO ₃	– 0.1 mol L ⁻¹				• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	74

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Alaranjado de metila

PPI-NTs – Nanotubos de polipirrol

EDLC – Eletric Double Layer Capacitor

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de

Química Pura e Aplicada)

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PPI - Polipirrol

Q_{DL} - *Electric double-layer capacitance* (Capacitância de dupla camada elétrica)

Q_{LF} – Low-frequency capacitance (Capacitância em baixas frequências)

R_{CT} – *Resistance to charge transfer* (Resistência a transferência de carga)

VC – Voltametria cíclica

GCD – Galvanostatic Charge-Discharge

LED – *Light Emitting Diode*

E_M – Densidade de energia

P_M – Densidade de potência

C_S – Capacitância Gravimétrica Específica

W_O – Elemento de Warburg

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	
1.1. JUSTIFICATIVA	
2. ESTADO DA ARTE	
2.1. ARMAZENADORES DE ENERGIA	
2.1.1. SUPERCAPACITORES	21
2.2. MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM POL	MEROS CONDUTORES 25
2.3. ELÉTROLITOS PARA SUPERCAPACITORES	327
2.4. HIDROGÉIS COMO MEIOS ELETROLÍTICOS	S 31
2.5. SUPERCAPACITORES FLEXÍVEIS	
5.1. PARTE I – ELETRODOS	44
5.1.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS	S ELETRODOS 44
5.1.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA D	OS ELETRODOS 47
5.2. PARTE II – HIDROGEL PVA:AS	51
5.2.1. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA D	O HIDROGEL 51
5.2.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA QUALIT	ATIVA DO HIDROGEL 56
5.3. PARTE III - CONCEPÇÃO DO DISPOSITIVO	63
5.3.1. DISPOSITIVO SFQ	
5.3.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA –	SFQ65
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	75
7. REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVA

Nos últimos tempos, pesquisas focadas no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis têm se mostrado em alta, pois quando comparados aos dispositivos clássicos, usualmente estruturado em materiais de silício, os aparatos flexíveis apresentam propriedade diferentes como alta flexibilidade, são leves e podem ser elaborados em diferentes conformações (GU et al., 2019). A classe que mais tem chamado atenção é dos armazenadores de energia, se destacando os supercapacitores, sendo considerados a nova geração de dispositivos de armazenamento de energia (OLABI et al., 2022).

Atualmente, materiais à base de carbono são vastamente explorados na fabricação de eletrodos para esses dispositivos devido sua condutividade e maleabilidade, permitindo criar estruturas com as mais diferentes conformações como fibrosas, planares, cilíndricas e muitas outras (CAI et al., 2017). Estudos têm focado a funcionalização e otimização de eletrodos a partir desses materiais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, enfatizando a segurança e o desempenho. A modificação dos eletrodos empregando polímeros condutores tem sido vastamente pesquisada, pois esses materiais podem ser diretamente incorporados com materiais carbonáceos e melhorar parâmetros como a condutividade sem afetar propriedades mecânicas, como a flexibilidade, possibilitando o aumento no desenvolvimento de dispositivos flexíveis (CAI et al., 2013; KAUSAR, 2017; MENG et al., 2017).

Estudo de eletrólitos de estado sólido ou *quasi*-sólido tem seu interesse destacado no científico para o desenvolvimento de supercapacitores. A substituição de meios eletrolíticos líquidos apresenta uma melhora na segurança, armazenamento e no funcionamento dos supercapacitores, além de serem mais estáveis termicamente, possuírem maior janela de potencial de estabilidade eletroquímica e evitam reações químicas de ocorrer dentro dos dispositivos. Pesquisadores têm focado sua atenção no uso de hidrogéis como eletrólitos, devido sua alta viscosidade e versatilidade, possibilitando o aumento da capacidade energética e do tempo de vida dos dispositivos, minimizando falhas no funcionamento (CHANG et al., 2022; CHI et al., 2021; JUDEZ et al., 2019; SHARMA et al., 2017).

Os hidrogéis são bastante versáteis no uso como meio *quasi*-sólido eletrolítico, possuindo características como: estabilidade eletroquímica na janela de potencial de

funcionamento de armazenadores de energia, fácil produção e podendo ter suas propriedades físicas e físico-químicas alteradas por intumescimento (TANG et al., 2020; ZHANG et al., 2020). A adição de soluções eletrolíticas na matriz do gel pode melhorar simultaneamente suas propriedades condutoras e mecânicas, possibilitando a estruturação de um supercapacitor flexível com toda a segurança de um eletrólito *quasi*-sólido pode oferecer (CHAN et al., 2021; LI et al., 2021; MENG et al., 2010).

Portanto, o presente trabalho estuda a estruturação de um supercapacitor flexível de estado *quasi*-sólido combinando eletrodos flexíveis com fibras condutivas de carbonografite modificadas com nanotubos de polipirrol. Utilizando como meio eletrolítico *quasi*-sólido hidrogel à base de PVA combinado com alginato de sódio, elaborando um prototótipo de armazenador de energia flexível, átoxico e não apresentando riscos severos durante operação. O estudo principal foca no desenvolvimento dos diferentes componentes do dispositivo, caracterizando cada material e posteriormente a sua aplicação final, em um protótipo flexível, de fácil estruturação e com propriedades de armazenamento de energia. Os materiais utilizados neste trabalho foram selecionados visando o impacto ambiental, apresentando baixo risco em caso de falha e descarte.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. ARMAZENADORES DE ENERGIA

O constante avanço nas áreas da tecnologia proporcionaram um crescimento notável na produção de dispositivos armazenadores de energia. Estes aparatos podem ser classificados de acordo com a velocidade de entrega da energia armazenada, sendo elas:

Longo Prazo – Baterias.

Curto Prazo – Capacitores e Supercapacitores.

A seleção do dispositivo depende dos fatores de aplicação como: quantidade de carga que será armazenada/liberada de curto ou longo prazo, dimensões, tempo de armazenagem, eficiência energética, portabilidade, impacto ambiente e o custo (ARGYROU; CHRISTODOULIDES; KALOGIROU, 2018).

Baterias concedem maior estabilidade energética ao circuito eletrônico devido ao movimento mais lento de seus portadores de cargas, apresentando tempos de resposta podendo superar 10 horas de funcionamento. Consequentemente estes dispositivos detém menores valores de corrente elétrica, contudo possuem maiores valores de capacidade energética. Por essas razões são caracterizados como de aparatos de longo-prazo (HAO,

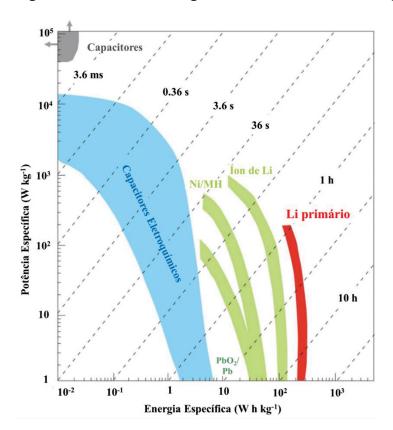
2013; KUI YAO et al., 2011).

Em contrapartida, os capacitores e supercapacitores diferenciam das baterias ao possuírem portadores de carga mais velozes, com tempos de resposta inferiores a 5 ms (ARGYROU; CHRISTODOULIDES; KALOGIROU, 2018). Essas propriedades concedem aos capacitores alta eficiência energética e longo ciclo de vida, porém possuem menores valores de capacidade energética, indicando sua caracterização como dispositivo de curto-prazo (ARGYROU; CHRISTODOULIDES; KALOGIROU, 2018; BENOY et al., 2022).

A diferença entre curto e longo prazo pode ser elucidada em termos de densidades de energia e potência. Densidade de energia refere-se à energia por volume, isto é, relação entre massa de um corpo e a energia que ele armazena. Já densidade de potência refere-se à relação entre quantidade de energia liberada por volume, ou massa (MIRZAEIAN et al., 2019).

O Diagrama de Ragone apresentado na Figura 1 ilustra a relação entre as densidades de energia e potência entre as principais tecnologias de armazenamento de energia. É notável a maior densidade de energia das baterias, reforçando seu uso em situações de longos períodos, enquanto capacitores apresentam maiores densidades de potências. Nota-se também a região dos capacitores eletroquímicos, isto é, os supercapacitores, que possuem densidades de energia e potência intermediários. Por tais propriedades, eles têm sido o foco de pesquisa científica de armazenadores de energia.

Figura 1 - Diagrama clássico de Ragone de densidade de potência em função de



densidade de energia em diferentes tecnologias de armazenamento de energia.

Fonte: Adaptado de (SIMON; GOGOTSI, 2009).

2.1.1. SUPERCAPACITORES

Supercapacitores, ou *supercaps*, são sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos com funcionamento baseado em cargas direta e fisicamente, não precisando efetuar reações químicas para operar. De forma simplificada, são dispositivos estruturados a partir de dois eletrodos com elevada área superficial, eletricamente isolados por uma membrana semipermeável, denominada separador (CONWAY, 1999; OLABI et al., 2021).

Os eletrodos e o separador são embebidos em solução eletrolítica que permite o fluxo de corrente iônica/elétrica entre os eletrodos. Quando carregados, as cargas do meio eletrolítico se adsorvem na superfície dos eletrodos criando a "Dupla Camada Elétrica" com espessuras próximas à 1 – 2 nm (sigla inglesa EDL – *Electric Double Layer*) (CONWAY, 1999; OLABI et al., 2022; STOLLER et al., 2008).

A combinação da fina EDL com eletrodos de alta área superficial (com valores reportados próximos à 3000 m² g-¹) proporciona maiores valores de capacitâncias quando

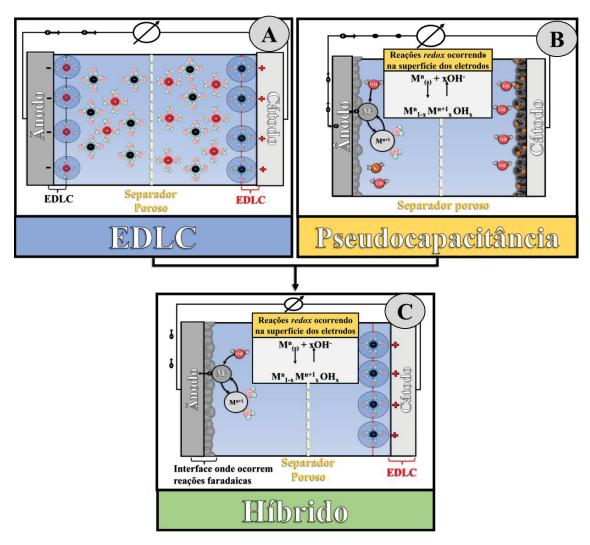
comparados aos capacitores eletrostáticos comuns. Outro ponto de destaque dos supercapacitores é a possibilidade de modificação da superfície dos eletrodos, ampliando ainda mais a área superficial e melhorando o armazenamento de energia.

Os *supercaps* podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de funcionamento, com os dispositivos subdivididos em:

- ❖ EDLC Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica.
- Pseudocapacitores.
- Híbrido.

A Figura 2 apresenta ilustrativamente o mecanismo de operação de cada tecnologia de supercapacitor.

Figura 2 - Ilustrações representativas do mecanismo de armazenamento de energia dos supercapacitores do tipo: (A) EDLC - Eletroquímico de dupla camada elétrica, (B) Pseudocapacitor e (C) Híbrido.



Fonte: O Autor, 2022.

Nos dispositivos do tipo EDLC ilustrados na Figura 2(A), a formação da dupla camada elétrica ocorre nas superfícies dos eletrodos com alinhamento ordenado dos portadores de carga na interface eletrodo-eletrólito durante a polarização, permitindo a troca de cargas elétricas e mantendo a concentração do meio eletrolítico inalterada durantes os ciclos de carga/descarga do dispositivo, assim possibilitando um armazenamento de forma não-faradaíca (KHOMENKO; FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2005; ZHOU et al., 2018). Portanto, os eletrodos utilizados na fabricação desses dispositivos além de ser quimicamente estáveis, devem possuir elevada área superfícial eletroativa para atingir maiores valores de capacitância. Atualmente, eletrodos à base de carbono têm sido vastamente utilizados na fabricação desses dispositivos, concedendo

elevada área superficial por suas diferentes conformações (grafite, carbono-poroso, cilindros e fibras), além de longos ciclos de vida e baixo custo de fabricação (ZHOU et al., 2018).

Diferentemente dos EDLC, os pseudocapacitores apresentados na Figura 2(B), também chamados de capacitores faradaicos, armazenam energia a partir de reações redox rápidas e reversíveis nos eletrodos (ALIPOORI et al., 2020; CONWAY, 1999; ZHONG et al., 2015). Esse processo faradaico implica na transferência de carga através da dupla camada elétrica gerada na interface eletrodo/eletrólito, resultando na passagem de corrente faradaíca no supercapacitor. Consequentemente, as reações ocorrendo no dispositivo amplificam as propriedades de armazenamento energético, aumentando a densidade de energia, capacitância específica e a janela de potencial de operação dos pseudocapacitores, comparados aos de EDLC (ZHANG et al., 2009). Os materiais mais comuns para fabricação de pseudocapacitores são óxidos metálicos e polímeros condutores, entretanto, as reações faradaicas estressam mecanicamente os eletrodos durantes os ciclos de carga/descarga, afetando o tempo de vida dos dispositivos, tornandoos mais caro e com densidade potência limitada à valores menores que os supercapacitores EDLC, pois os materiais utilizados na fabricação não são tão condutores quanto os materiais carbonáceos e impedem o transporte rápido de elétrons (WANG et al., 2010; ZHOU et al., 2018).

O supercapacitor do tipo híbrido, ou assimétrico (diferentes materiais), combina tecnologias de EDLC e pseudocapacitores. Sendo estruturados com eletrodos de materiais com diferentes janelas de potencial de funcionamento, um separador e meio eletrolítico, como ilustrado na Figura 2(C) (HONG; LEE; KIM, 2002). O mecanismo de funcionamento consiste na ocorrência simultânea da formação da dupla camada elétrica (eletrodo com maior densidade de potência) e reações faradaícas (no eletrodo de maior densidade de energia) (ZHOU et al., 2018).

Portanto, a construção de um supercapacitor deve ser focada na aplicação final, levando em conta todos os parâmetros de armazenamento de energia durante a seleção do tipo de dispositivo e materiais dos eletrodos, avaliando densidades de energia e potência, tempo de vida, potencial de operação, risco ao meio ambiente, custo de produção e manutenção (MOHD ABDAH et al., 2020; PERSHAANAA et al., 2022; ZHOU et al., 2018). A Figura 3 ilustrada abaixo apresenta de forma resumida os principais tipos de materiais dos eletrodos utilizados na fabricação de cada tipo supercapacitor.

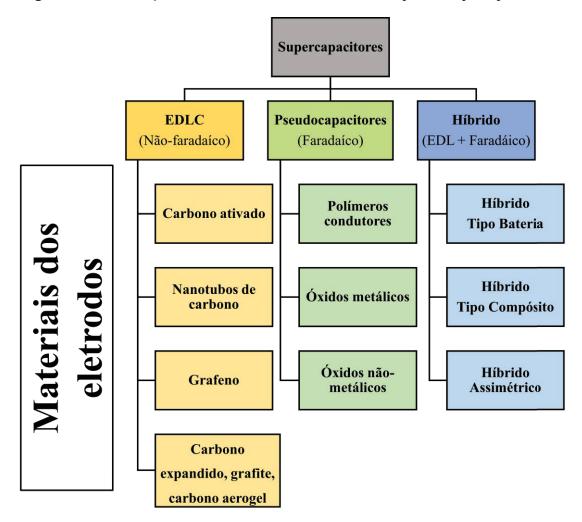


Figura 3 - Classificação e materiais dos eletrodos dos três tipos de supercapacitores.

Fonte: Adaptado de (PERSHAANAA et al., 2022).

As diferentes conformações dos eletrodos de carbono possibilitam a fabricação de dispositivos variados, desde eletrodos rígidos até eletrodos flexíveis. Tecido e fibras de grafite têm sido explorada na aplicação de dispositivos flexíveis por sua versatilidade na funcionalizam com outros compostos. Assim, os dispositivos podem ser aplicados nas mais variadas áreas, entre elas os dispositivos vestíveis, explorando a bionercia e biocompatibilidade dos eletrodos de carbono.

Os eletrodos desses dispositivos também podem passar por processos físicoquímicos para melhorar suas propriedades elétricas, como tratamentos térmicos e modificações com outros materiais.

2.2. MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM POLÍMEROS CONDUTORES.

A área superficial dos eletrodos influencia diretamente os valores de capacitância dos armazenadores de energia, como os supercapacitores. A Figura 3 indica o uso majoritário de materiais de carbono na fabricação de supercapacitores por possuírem: estabilidade eletroquímica, porosidade abundante e grande área superficial (DING et al., 2020; YANG, 2021). A estabilidade química dos materiais utilizados na modificação de eletrodos de carbono, tem sido foco da atenção de pesquisadores por melhorar as propriedades eletroativas e de armazenamento de energia.

A modificação, ou funcionalização, dos eletrodos emprega diversos materiais e metodologias, especialmente os metais e polímeros condutores que participam ativamente nos processos de transferência de carga, isto é: na composição da dupla camada elétrica, melhorando os valores de capacitância gravimétrica e volumétrica (ELSHAHAWY et al., 2017; WANG et al., 2010; YANG, 2021).

O material e a melhor metodologia devem ser selecionados levando em conta a estruturação e as condições de aplicação do dispositivo final, assim dependendo diretamente das interações que podem ocorrer por adsorção, ligação covalente ou eletrostática do material com substrato do eletrodo (MANDAL et al., 2019).

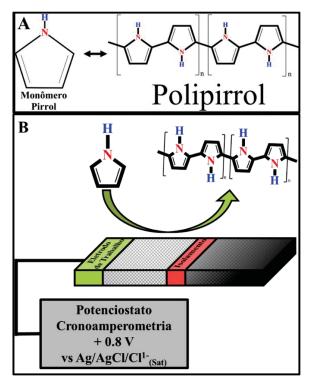
Levando em conta tais parâmetros, os polímeros condutores têm chamado a atenção de pesquisadores por amplificarem propriedades elétricas de eletrodos como condutividade elétrica, também por sua versatilidade que possibilita propriedades físico-químicas sejam modificadas, melhorando características pseudocapacitivas em supercapacitores. Nestas aplicações se destacam: o politiofeno (PTh), a polianilina (PANI), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), e o mais explorado deles, o polipirrol (PPI) que possuí diferentes metodologias de síntese e estruturação (CHEN et al., 2010; KAŁUŻA et al., 2019; LI et al., 2009; WANG et al., 2022a).

O destaque do polipirrol se deve a diferentes métodos de modificação de eletrodos de armazenadores de energia, como a polimerização química (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; LI et al., 2022), por fase vapor (WU; KUO; DUH, 2021), interfacial (DALLAS et al., 2007) e eletropolimerização (DU et al., 2012; HRYNIEWICZ et al., 2022). Dentre as metodologias, a eletrodeposição se destaca na modificação de eletrodos por possibilitar a deposição de filmes finos de PPI sem precisar de um preparo prévio do eletrodo. Também por vantagens experimentais como menor tempo de síntese, boa reprodutibilidade e maior controle de massa através do controle de carga do material depositado (KAŁUŻA et al., 2019).

A Figura 4 ilustra o monômero pirrol e o polímero polipirrol, onde é possível

observar a presença de ligações π conjugadas responsáveis pela condutividade elétrica do material e possibilitando o processo de dopagem com cátions e ânions (FIROZ BABU; SIVA SUBRAMANIAN; ANBU KULANDAINATHAN, 2013). A Figura 4 também ilustra metodologia de eletropolimerização em Fig. 4(B) – A eletropolimerização similar a utilizada no presente trabalho, adaptada de (HRYNIEWICZ et al., 2022).

Figura 4 - (A) Estrutura do Monômero pirrol e do polímero polipirrol, (B) Representação do método de polimerização eletroquímica adaptada de (HRYNIEWICZ et al., 2022).



Fonte: Fig. 4(A) - O Autor, 2022.

Devido a versatilidade e simplicidade desta metodologia, é possível a estruturação de eletrodos funcionalizados satisfazendo as condições do dispositivo final, sendo necessário apenas explorar os meios eletrolíticos que sinergizem com os eletrodos modificados.

2.3. ELÉTROLITOS PARA SUPERCAPACITORES

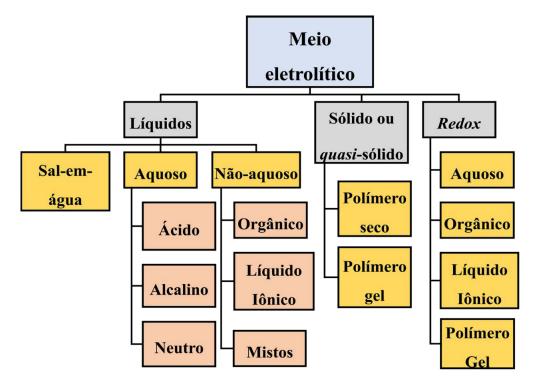
A estruturação de um supercapacitor depende diretamente das interações entre os materiais utilizados em sua fabricação, portanto é necessário o uso de um meio eletrolítico que facilite o movimento dos portadores de cargas. Desta forma possibilitam

a formação de um interface eletrodo/eletrólito estável e favorecem o armazenamento de energia destes dispositivos (XU, 2004).

Idealmente, o meio eletrólítico destes dispositivos deve apresentar: elevada janela de potencial, baixa resistividade, baixa viscosidade, alta estabilidade eletroquímica e baixa toxicidade, portanto a escolha do eletrólito é um fator chave de segurança e desempenho na construção de um dispositivo (MIRZAEIAN et al., 2017).

A Figura 5 sumariza os tipos mais usuais de meios eletrolíticos e indica alguns exemplos utilizados.

Figura 5 - Classificação dos tipos mais usuais de meios eletrolíticos dos supercapacitores.



Fonte: Adaptado de (PAL et al., 2019).

Atualmente, os eletrólitos líquidos são muito utilizados no desenvolvimento dos armazenadores de energia por sua facilidade ao estruturar dispositivos que maximizam o contato da interface eletrodo-eletrólito. Os eletrólitos aquosos possuem elevada condutividade elétrica e capacitância, mas possuem baixa densidade de energia e estabilidade durante os ciclos de vida dos dispositivos (KIM et al., 2015; XIONG et al., 2018).

Em contrapartida, eletrólitos orgânicos, líquidos iônicos (IL) e mistos podem operar em maiores janelas de potencial, concendendo maiores densidades de energia aos dispositivos, contudo apresentam menores valores de condutividade iônica, dificultando

a interação eletrodo/eletrólito (ARMAND et al., 2009).

Apesar da facilidade de manuseio dos eletrólitos líquidos, esta classe também requer um controle melhor na estruturação do dispositivo final focando a segurança. As falhas mecânicas dos dispositivos com eletrólitos aquosos podem possibilitar o escape de solução do dispositivo devido a elevada volatilidade dos compostos orgânicos, podendo prejudicar o circuito em que estão inseridos ao escoar sobre a superfície da placa lógica em que estão conectados, danificando outros componentes eletrônicos e afetando negativamente o funcionamento do sistema (SCHRANGER; BARZEGAR; ABBAS, 2020). A Figura 6 ilustrada abaixo representa a falha de um capacitor eletrolítico danificando a placa lógica, e os principais problemas das falhas dos dispositivos.

Falha mecânica

Liberação do meio eletrolítico

Corrosão

Inutilização do dispositivo

Figura 6 – Ilustração de capacitor eletrolítico danificado em um circuito eletrônico.

Fonte: Retirado de https://imgur.com/gallery/8SRYW, acesso em 23/05/2022 às 15:31.

Já em outro estado físico e produzidos baseados em polímeros, os eletrólitos sólidos têm se destacado no desenvolvimento de novos armazenadores de energia para alimentar dispositivos eletrônicos portáteis, vestíveis e flexíveis (PAL et al., 2019).

Estes materiais possuem propridades atratativas como: elevada condutividade

iônica e maiores janelas de potencial, também são menos inflamáveis, possuem menor toxicidade e menor corrosividade, isto é, menos agressivos. Tais propriedades concendem mais segurança a estruturação de dispositivos como supercapacitores, minimizando problemas causados por falhas mecânicas, como vazamentos (YUE et al., 2016). São divididos em dois grandes tipos: eletrólito sólido polimérico (polímero seco – ESP) que apresenta excelente resistência mecânica, flexibilidade e elevados tempos de vida, porém baixos valores de condutividade iônica. O eletrólito tipo gel polimérico (eletrolíto gel polímerico – EGP) que devido a presença de fase líquida em sua matriz, é denonimado como eletrólito de estado *quasi*-sólido (ŁATOSZYŃSKA et al., 2015).

Entre os eletrólitos *quasi*-sólidos se destacam os hidrogéis por sua condutividade iônica e flexibilidade proporcionada pelo uso de soluções aquosas plastificante que modificam a matriz polimérica por inchamento, aumentando o volume de espaço livre na estrutura, modificando as propriedades do EGP (FONG et al., 2018; MARIA et al., 2008).

Contudo, sofrem com uma faixa de temperatura de funcionamento baixa devido a presença da fase líquida, usualmente soluções aquosas, e baixa resistência mecânica. Entretanto, se destacam no desenvolvimento de dispositivos por sua versatilidade ao permitir que suas propriedades sejam modificadas de forma simples como o intumescimento, melhorando condutividade, elasticidade, flexibilidade e resistência mecânica (JIANG et al., 2018; PAL et al., 2019).

A Tabela 1 apresentada abaixo relaciona meios eletrolíticos reportados na literatura para estruturação de dispositivos supercapacitores, apontando as diferenças préviamente mencionadas nos valores de condutividade e janela de potencial de funcionamento entre os diferentes tipos de eletrólitos. Também se destacam os bons resultados dos hidrogéis, que serão melhor discutidos e apresentados a seguir.

Tabela 1 – Parâmetros reportados de meios eletrolíticos em dispositivos supercapacitores. Cs – capacitância específica; σ – condutividade iônica; E – janela de potêncial.

Tipo de Eletrólito	Composição	σ mS cm ⁻¹	Cs F g ⁻¹	E V	Referência
Líquido Aquoso	H ₂ SO ₄ (1 mol L ⁻¹)	730,0	385	0,0 - 1,0	(CHEN et al., 2014)
Líquido Aquoso	KOH (6 mol L ⁻¹)	540,0	306	0,0 – 1,8	(TAN et al., 2016)
Líquido Orgânico	Et ₄ N ⁺ ·BF ₄ PC (1 mol L ⁻¹)	10,6	250	0,0-2,0	(PADMANATH AN et al., 2015)
Líquido Orgânico	TEABF ₄ ACN (1 mol L ⁻¹)	-	211	0,0 - 2,5	(SONG et al., 2015)
Líquido Iônico	BMP-DCA (Puro)	-	235	0,0 – 3,3	(HUANG et al., 2015)
Líquido Iônico	EMIMBF ₄ (Puro)	-	140	0,0 – 3,5	(CHEN et al., 2014)
Sólido Polimérico	PVDF com IL encapsulado	2,0	76	-2,2 - 2,2	(PANDEY; HASHMI, 2013)
<i>Quasi</i> -Sólido Hidrogel	PVA/H ₃ PO ₄	27,3	103	0,0 - 1,2	(SEOK JANG et al., 2016)
<i>Quasi</i> -Sólido Hidrogel	PVA/H ₂ SO ₄ Na ₂ MoO ₄	31,1	543	0,0 - 1,0	(FAN et al., 2016)
<i>Quasi-</i> Sólido Hidrogel	PVA/H ₃ PO ₄ [EMIMBF ₄]	39,3	271	0,0 – 1,2	(SEOK JANG et al., 2016)

Fonte: Adaptado de (MIRZAEIAN et al., 2017)

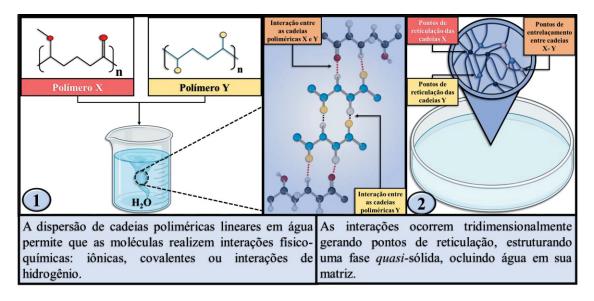
2.4. HIDROGÉIS COMO MEIOS ELETROLÍTICOS

Hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais formados por interações entre cadeias polímericas por interações covalentes, iônicas ou interações de hidrogênio. A existência de interações inter e intramoleculares confere propriedades mecânicas ao material, gerando uma estrutura *quasi*-sólida ocluindo solução aquosa em sua matriz (ADELNIA et al., 2022; KIM; MIN, 2021).

A Figura 7 ilustrada abaixo representa resumidamente o processo de formação de estruturas genéricas de hidrogel.

Figura 7 - Representação gráfica resumida do processo de formação de estruturas

genéricas de hidrogel.

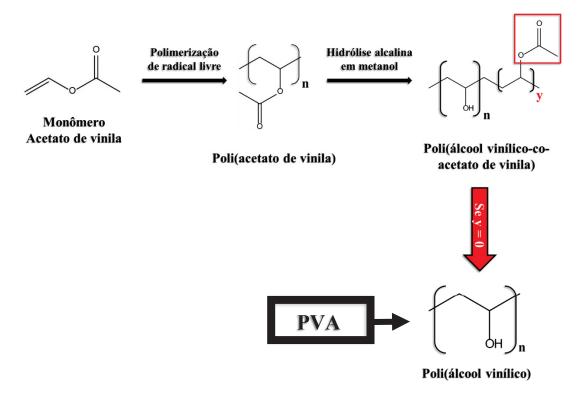


Fonte: O Autor, 2022.

No desenvolvimento de meio eletrolíticos de hidrogel são utilizados vários materiais polímericos na fabricação como: ácido poli-acrílico (PAA), poli(etil-óxido) (PEO), poliacrilato de potássio (PAAK), polieter(eter-cetona) (PEEK), polimetil-metaacrilato (PMMA), poli(vinilideno fluoreto-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) e o mais explorado e estudado, o álcool polivinílico (PVA).

No desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia, o PVA ilustrado na Figura 8, se destaca como precursor de hidrogéis para meios eletrolíticos por sua excelente estabilidade química, atoxicidade, viscosidade variável (diretamente relacionada à massa molar) e ser biodegradável. Trata-se de um polímero de cadeia linear que possui grupamentos hidroxila, possibilitando interações de hidrogênio com moléculas de água e permitindo a oclusão de volume de soluções aquosas na matriz dos hidrogéis, consequentemente modificando a condutividade iônica (ADELNIA et al., 2022; CHOUDHURY; SAMPATH; SHUKLA, 2009; GOODSHIP; JACOBS, 2009).

Figura 8 - Ilustração esquemática do processo de síntese do PVA. Devido à instabilidade do monômero de álcool vinílico, o processo ocorre a partir da hidrólise alcalina do Poli(acetato vinílico) em metanol. A hidrólise parcial produz os copolímeros de álcool e acetato vinílicos, que afetam negativamente a cristalinidade do produto final devido ao maior volume do grupo acetato. Em caso de hidrólise completa, se produz apenas o poli(álcool vinílico), não apresentando grupo acetil, que afeta a cristanilidade do polímero.



Fonte: Adaptado de (ADELNIA et al., 2022).

Além das propriedades mencionadas, outro fator de destaque do PVA é a sua versatilidade para a síntese de hidrogéis, destacando o processo "crosslink", termo em inglês associado a interações cruzadas entre as cadeias poliméricas da matriz do hidrogel. Assim, é possível preparar hidrogéis de PVA de diversas formas como fotopolimerização e foto-crosslinked (BAI et al., 2022), crosslinking químico (MANSUR et al., 2009) e por freezing-thawing (crosslink-físico) (F-T, do inglês: congelamento-descongelamento) (GOTOVTSEV et al., 2019; HU et al., 2022; WANG et al., 2022b; WU et al., 2021a).

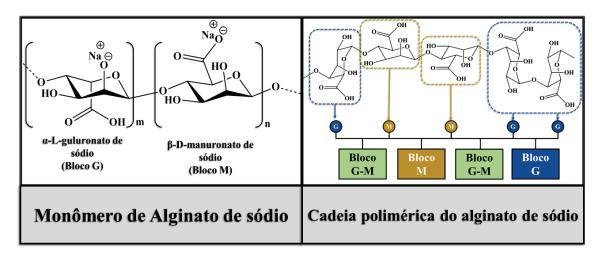
Entre as variadas possibilidades de preparo, o método criogênico F-T recebe grande destaque por possibilitar que o PVA efetue *crosslinking* físico com diferentes polímeros, produzindo hidrogéis de forma simples e com boas propriedades mecânicas, evitando o uso de componentes químicos tóxicos e nocivos (MOSCOSO-LONDOÑO et al., 2013). Esta técnica se baseia na dissolução completa do PVA em água, criando uma

dispersão que será inserida em molde e congelada à -20 °C por horas e descongelada em temperatura ambiente (DI et al., 2021; ZHUANG et al., 2017). O procedimento de congelamento-descongelamento pode ser repetido por diversos ciclos, melhorando as propriedades mecânica do hidrogel ao aumentar a separação das fases sólido-líquido, cristalinização e gelificação, assim aumentado a resistência mecânica e flexibilidade (TANG et al., 2020; YOKOYAMA et al., 1986).

Contudo, as propriedades mecânicas dos hidrogéis a base de PVA podem ser melhoradas adicionando um segundo polímero no processo de síntese e permitindo interações cruzadas entre ambos, gerando um material ainda mais resistente mecânicamente. Entre os diversos polímeros existentes, destaca-se um polímero linear de ocorrência natural, o alginato por sua biocompatibilidade, ser biodegradável, atoxico, elevada abundância e baixo custo, possibilitando seu uso em diferentes aplicações, como biomateriais, sensores e também em dispositivos de armazenamento de energia (KIM; MIN, 2021; LEE; MOONEY, 2012; ZHANG; ZHAO, 2020).

Estruturalmente, o alginato é um políssacarídeo formado por dois monômeros de β -D-manuronila e α -L-guluronila conectados entre si por ligações glicosídicas dos carbonos 1 e 4, como ilustrado na Figura 9 abaixo.

Figura 9 - Representação das estruturas do monômero de alginato de sódio e sua cadeia polimérica.



Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2019).

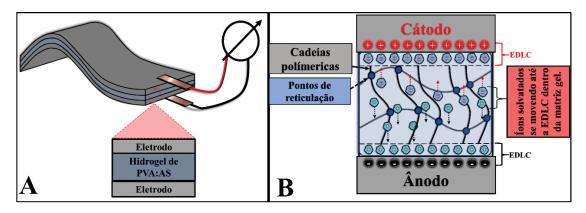
A formação de gel do alginato possui grandes vantagens, entre elas destaca-se o menor tempo de formação do hidrogel, em relação a outros compostos. A gelificação occorre devido a alocação de íons de divalentes (como cálcio – Ca²⁺) nas cavidades negativas entre as cadeias poliméricas por interações iônicas com o guluronato, porém,

esta rápida formação de gel tende a produzir materiais frágeis e quebradiços (FUNDUEANU et al., 1999; LEE; MOONEY, 2012).

Desta forma, esse composto é possível candidato para o combinação com PVA na formação de hidrogéis, devido às interações de hidrogênio entre a estrutura do PVA e os grupos funcionais carboxila do alginato, permitindo a produção de uma material com propriedades mecânicas e flexíveis melhores, além de efetuar intumescimento com soluções eletrolíticas mantendo o estado *quasi*-sólido do gel e aumentando sua condutividade iônica (LI et al., 2018).

A Figura 10 ilustra esquematicamente um dispositivo de armazenamento de energia com meio eletrolítico *quasi*-sólido de hidrogel de PVA e alginato, e também ilustra esquematicamente como os portadores de carga se movimentam na matriz gelatinosa.

Figura 10 - (A) Representação esquemática de dispositivo flexível com e (B) Representação esquemática do comportamento dos portadores de carga na matriz gel durante sua movimentação para compor as dupla camada elétrica.



Fonte: O Autor, 2022.

Combinando os polímeros, é possível sintetizar um material de baixo custo, biodegradável, átoxico, flexível e condutivo com alto potencial de aplicação como meio eletrolítico no desenvolvimento de supercapacitores flexíveis mais seguros e com melhor performance.

2.5. SUPERCAPACITORES FLEXÍVEIS

Nos dias atuais, a demanda por supercapacitores flexíveis, de baixo custo e

compactos para aplicações em diferentes cenários e circuitos como carros elétricos, aparelhos eletrônicos flexíveis. Classicamente, a estruturação destes dispositivos consiste da união de eletrodos e eletrólitos flexíveis sinergicamente, somando propriedades de ambos e proporcionando a estruturação de um dispositivo seguro e com bom desempenho (GAO et al., 2021; KHORATE; KADAM, 2022).

Comumente, os eletrodos são preparados com substratos flexíveis modificados com compostos que aumentam sua condutividade e facilitam os processos de troca de carga e ampliam área superficial, como polímeros condutores. Os diversos eletrodos são combinados com eletrólitos de estado sólido e/ou *quasi*-sólido para a elaboração dos supercapacitores flexíveis.

Wu e colaboradores (2019) elaboraram um supercapacitor flexível reciclável utilizando como eletrodo compósito de PVDF-AB-PEG-PANI e utilizando hidrogel ácido de PVA (15% m/m H₂O) preparado com 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. O dispositivo indicou um valor de capacitância volumétrica próximo a 89,04 F cm⁻³, com retenção de 72,5% capacitância após 5000 ciclos de uso, e também retendo 97,1% da capacitância após 4 ciclos de reciclagem e re-uso (WU et al., 2019).

Cai e colaboradores (2013) apresentaram microsupercapacitores flexíveis e entrelaçáveis de fios de compósitos de PANI incorporados com nanotubos de carbono de múltiplas camadas alinhadas. O meio eletrolítico selecionado pelos pesquisadores foi o hidrogel de PVA (10% m/m H₂O) e H₃PO₄ (2.5% m/m H₂O), que foi depositado na superfície dos eletrodos. Após a deposição do meio eletrolítico, os eletrodos foram torcidos em pares formando os supercapacitores. Operando em janela de potencial de 0.8V e indicando valores de capacitância específica 274 F g⁻¹, o grande destaque foram as propriedades mecânicas apresentadas pelo dispositivo durante operação, sendo altamente flexível, tramável e leve somado ao bom valor de capacitância espécifica (CAI et al., 2013).

Explorando a modificação de substratos flexíveis com polímeros condutores, Wei e colaboradores (2017) modificaram fibras de algodão com nanotubos de polipirrol no desenvolvimento de um supercapacitor de estado sólido. Utilizando a polimerização química, os pesquisadores obtiveram estruturas interconectadas do polímero, aumentando a área eletroativa dos eletrodos e possibilitando maior superfície de contato com o eletrólito de hidrogel PVA (10% m/m H₂O) e H₂SO₄ (10% m/m H₂O). A combinação destes materiais possibilitou a estruturação de um supercapacitor de estado sólido flexível atingindo valores de capacitância específica de 74,0 mF cm⁻² e densidade de energia de

7,5 µWh cm⁻², além de um dispositivo com potencial uso em aparelhos eletrônicos vestíveis da indústria têxtil (WEI et al., 2017).

Também investigado a modificação de substratos flexíveis, Sun e colaboradores (2016) avaliaram a estruturação de supercapacitor de estado sólido flexível e elástico. Utilizando como substratato dos eletrodos fibras elásticas de uretano modificadas com nanotubos de carbono decorados com polipirrol. O meio eletrolítico selecionado foi o de hidrogel de PVA (10% m/m H₂O) e H₃PO₄ (10% m/m H₂O) por seu processo rápido e prático de síntese F-T, onde os eletrodos modificados foram mergulhados na solução de gel e deixados secar até atingir o estado sólido. Os cientistas obtiveram um dispositivo altamente flexível atingindo capacitância específica de 69 mF cm⁻², também, quando submetido a tração, não sofreu alterações em sua capacitância superficial específica mesmo com alongamento de 80% do comprimento, sugerindo possível aplicação na fabricação de largar escala de aparatos eletrônicos flexíveis e vestíveis (SUN et al., 2016).

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo unir as excelentes propriedades eletroquímicas do polímero condutor polipirrol modificando fibras de grafite condutivas, assim fabricando eletrodos flexíveis funcionais para estruração de um protótipo de supercapacitor *quasi-sólido*. E como meio eletrolítico, é abordado também as influências mecânica e eletroquímica do alginato no clássico hidrogel de PVA, muito reportado na literatura. Assim, o principal objetivo do trabalho consiste em estruturar um ou mais protótipos de supercapacitor *quasi-*sólido capaz de alimentar uma lâmpada de LED vermelha de 1,8V apenas com a energia armazenada.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um protótipo de dispositivo supercapacitivo de estado *quasi*-sólido flexível utilizando eletrodos de fibras de grafite (fios e tecido) modificados com nanotubos de polipirrol, e hidrogel à base de PVA reticulado com alginato de sódio como meio eletrolítico.

3.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Por se tratar do desenvolvimento de um dispositivo (produto), têm-se como objetivos específicos as caracterizações dos diferentes componentes, visando a otimização e seleção dos melhores parâmetros de funcionamento na sequência:

- ❖ Caracterização eletroquímica e superficial da fibra de grafite pura em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.
- Modificação das fibras de grafite com nanotubos de polipirrol por meio de cronoamperometria.
- ❖ Caracterização eletroquímica e superficial dos eletrodos modificados em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.
- Síntese do meio eletrolítico quasi-sólido de hidrogel de PVA reticulado com alginato de sódio.
- ❖ Avaliação do comportamento eletroquímico e intumescimento de soluções aquosas eletrolíticas (HNO₃ − 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ − 0,5 mol L⁻¹) na matriz do hidrogel.
- Avaliação qualitativa das propriedades mecânicas do hidrogel em condições ambiente de temperatura e pressão.
- ❖ Estruturação do protótipo de supercapacitor e caracterizações eletroquímicas de funcionamento.
- ❖ Ligar uma lâmpada de LED vermelho de 1,8 V apenas com energia armazenada no protótipo elaborado neste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

Poli(álcool vinílico) (PVA, MM 146.000 – 186.000 g mol⁻¹, 99%+ hidrolisado, Sigma-Aldrich), alginato de sódio (AS, viscosidade média ≥ 2,000 cP, Sigma-Aldrich), ácido nítrico (HNO₃, 68% m/m, Sigma-Aldrich), alaranjado de metila (AM, 85%, ACS), nitrato de potássio (KNO₃, 99% P.A, Sigma-Aldrich), sulfato de sódio (Na₂SO₄, 99% P.A, Sigma-Aldrich), tecido de carbono-grafite (CarbonScout, GmbH) foram utilizados sem passar por etapas de purificação. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (MilliQ – Elga System).

4.2. CARACTERIZAÇÕES E INSTRUMENTAÇÃO

Experimentos de modificação e caracterização eletroquímica (tanto dos eletrodos como do hidrogel) foram efetuados com o uso dos potenciostatos AUTOLAB PSTAT204 e Gamry Reference 3000 do laboratório de Corrosão e Eletroquímica dos Institutos LACTEC, utilizando uma rede de platina (1 cm²) como contra-eletrodo e eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl¹- (3 mol L-¹). Isoladamente, para caracterização do hidrogel, foram utilizados dois eletrodos de malha de aço inoxidável (1 cm²) atuando como eletrodo indicador e contra-eletrodo.

A modificação da morfologia dos eletrodos foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o equipamento TESCAN VEGA3 LMU, dos Institutos LACTEC. A caracterização das nanoestruturas depositadas na superfície dos eletrodos ocorreu por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) usando um JEOL JEM 1200EX-II, e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando um Bruker Vertex 70 no Departamento de Química (DQUI-UFPR) da Universidade Federal do Paraná.

Experimentos qualitativos de resistência mecânica de compressão foram efetuados utilizando o equipamento Instro ElectroPuls E1000TM, do grupo de pesquisa *Mess- und Sensortechnik* (MST) da Universidade Chemnitz, Alemanha.

4.3. MODIFICAÇÃO DOS ELETRODOS - ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE POLIPIRROL

A síntese de nanotubos de polipirrol ocorreu utilizando cronoamperometria, aplicando AM como como *template framework* para formação das nanoestruturas.

A solução foi preparada partindo da adição de 100 mmol L⁻¹ do monômero pirrol em 5 mmol L⁻¹ de AM, e 8 mmol L⁻¹ de KNO₃, então a mistura seguiu para homogeneização em banho de ultrassom por 5 minutos. Posteriormente, foi adicionado 650 μL de solução 1 mol L⁻¹ de HNO₃ para atingir o pH 2, que já foi reportado como melhor condição reacional para estruturação de nanotubos (HRYNIEWICZ et al., 2019).

4.4. PREPARO DO HIDROGEL DE PVA:AS

O hidrogel à base de PVA for preparado por meio do método *freezing-thawing* (JIANG et al., 2018).

A proporção mássica utilizada de PVA:AS foi 10:1, dissolvidos em 200 partes de água. Para a preparação de 20 mL de hidrogel em um béquer foram misturados e dissolvidos 1 g de PVA, e 0,1 g de AS em 20 mL de água ultrapura. A dispersão foi aquecida até 80°C e então agitada por 3 horas. Após este período, a dispersão foi inseriada em moldes e resfriada até atingir temperatura ambiente e então congelada à -18 °C por 20 horas. Após, o material foi descongelado à temperatura ambiente e re-congelado à -18 °C por mais 20 horas. Após essas etapas, o hidrogel foi descongelado e seco em temperatura ambiente por 5 horas, estando pronto para experimentos de intumescimento em diferentes soluções eletrolíticas e caracterização eletroquímica.

4.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada em meio a solução de 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. Para investigar a influência e estabilidade eletroquímica das nanoestruturas depositadas, inicialmente foram efetuados experimentos de voltametria cíclica (VC) em uma janela de potencial partindo de -1,0 V até 0,5 V em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 100 mV s⁻¹). Também, foram efetuados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), contra o potencial de circuito aberto (ECA), variando a frequência de 10 kHz a 10 mHz.

4.6. CARACTERIZAÇÃODO INTUMESCIMENTO DO HIDROGEL PVA: AS

Após a síntese, amostras de hidrogel foram intumescidas em diferentes soluções eletrolíticas, observando a variação mássica com o auxílio de uma balança analítica. As amostras eram pesadas e submersas em intervalos de 5 minutos por uma hora em soluções eletrolíticas de: KCl (10% m/v), Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), HNO₃ (0,1 mol L⁻¹) e H₃PO₄ (0,1 mol L⁻¹).

4.7. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HIDROGEL PVA: AS

Para avaliar a condutividade iônica (σ) do material, experimentos de EIE foram realizados em um sistema de célula de 2-eletrodos, variando a frequência de 100 kHz a 100 mHz contra o ECA em temperatura ambiente. A análise dos espectros permitiu o cálculo da condutividade iônica utilizando a equação indicada abaixo (AZAHAR et al., 2021; RUANO et al., 2021).

$$\sigma = \frac{T}{A} \times \frac{1}{R_s}$$

Onde T representa a espessura do material (1 cm), R_s é a resistência do *bulk*, diretamente extraído do espectro, e A relacionado a área exposta dos eletrodos (contra e indicador).

A estabilidade eletroquímica do hidrogel foi caracterizada por experimentos de CV após ser intumescido com soluções de água deionizada, 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, e 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃. Experimentos de VC possibilitaram a investigação da estabilidade eletroquímica do material em uma janela de potencial de – 0,8 V a + 0,8 V, utilizando sistema de célula de 3-eletrodos com 2 redes de aço inoxidável como eletrodos contra e indicador (ambos com área de 0,785 cm²) em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s⁻¹).

4.8. CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DO HIDROGEL PVA:AS

Devido a estrutura *quasi*-sólida e a aplicação final do material, amostras de hidrogel foram submetidas a experimentos mecânicos qualitativos com o intuito de estimar parâmetros como: flexibilidade, resistência a compressão e torção, ruptura e efeito de autocura. Para a avaliação de flexibilidade, torção e ruptura, amostras foram avaliadas com o auxílio de uma régua e e imagens fotográficas.

Para analisar a resistência à compressão, amostras cilíndricas com raio e altura de 10 mm foram preparadas e submetidas a ciclos de compressão-descompressão em um

Instron © ElectroPuls E1000TM. A tensão mecânica das amostras ocorreu a partir de deslocamento linear (compressão) de 8 mm e foi mantido por 1 minuto em um total de 5 ciclos, medindo a força exercida pelas amostras contra o sensor do equipamento.

4.9. ESTRUTURAÇÃO DE PROTÓTIPO DE SUPERCAPACITOR FLEXÍVEL E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

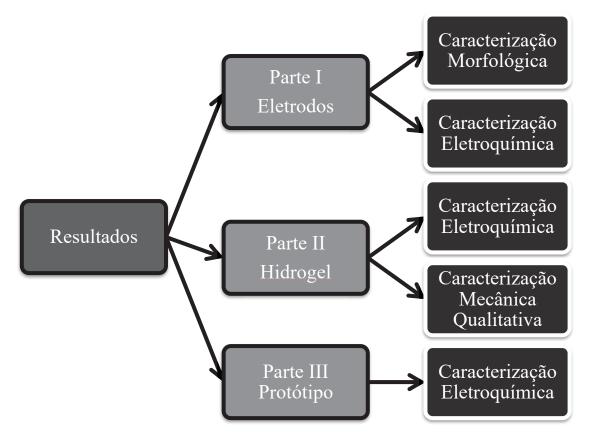
Durante a metodologia de síntese do hidrogel, após o resfriamento a temperatura ambiente, dois eletrodos modificados foram inseridos paralelamente na solução que seguiu para o processo de congelamento. Apenas dois contatos elétricos dos eletrodos ficaram expostos fora do hidrogel. Após finalizado o segundo congelamento, o sistema atingiu temperatura ambiente após 2 horas. Então, diferentes protótipos produzidos foram inseridos em recipientes de vidro contendo soluções eletrolíticas de 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, e 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ por uma hora para que o hidrogel fosse intumescido. Após este período, o Protótipo Flexível *Quasi*-Sólido (FQS) e selado com papel Parafilm®, assim pronto para posterior caracterização eletroquímica.

A caracterização eletroquímica dos dispositivos foi efetuada por meio de CV em janela de potencial de -0.6 V a + 0.6 V em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 50 e 100 mV s⁻¹). Posteriormente, experimentos de carga-descarga galvanostáticas (GCD) normalizados pela massa de deposição de nanotubos de polipirrol foram realizados, explorando valores de capacitância específica e tempo de vida dos protótipos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussão dos resultados obtidos neste trabalho serão seccionadas de acordo com o diagrama apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Diagrama descritivo da ordem de apresentação e discussão dos resultados.



Fonte: O Autor, 2022.

Iniciando as discussões, a Parte I iniciará abordando os experimentos referentes as caracterizações morfológicas das fibras de grafite (antes e depois da modificação), trazendo micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectros de energia dispersiva de Raios X e infravermelho, com objetivo de avaliar a morfologia (homogeneidade e deposição) das nanoestruturas do polímero condutor depositado sobre os eletrodos flexíveis. Posteriormente, será discutida a influência eletroquímica das nanoestruturas com a apresentação de voltamogramas e espectros de EIE para explorar a estabilidade e efeitos cinéticos do material.

A Parte II discutirá os resultados referente ao hidrogel de PVA:AS, iniciando com a investigação eletroquímica, explorando a estabilidade eletroquímica com experimentos voltamétricos, também avaliando o comportamento interfacial e a condutividade iônica por meio da análise de espectros de EIE.

Por fim, a Parte III abordará a união de ambos os materiais na estruturação de um protótipo de supercapacitor flexível e a investigação da estabilidade eletroquímica examinando voltamogramas, também avaliando a capacitância específica e o tempo de vida/degradação analisando curvas de GCD. Assim, permitindo a avaliação do protótipo de armazenador de energia, objetivo do presente trabalho.

5.1. PARTE I – ELETRODOS

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS

A Figura 12 ilustra a geometria dos eletrodos de fibra de grafite. São fios extremamente finos, fazendo necessário o controle mássico para normalização dos resultados. Também, é possível observar a flexibilidade do material, com pequenas torsões ao longo de sua estrutura.

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Figura 12 - Fibras de Grafite (Carbono) utilizadas como eletrodo.

Fonte: O Autor, 2022.

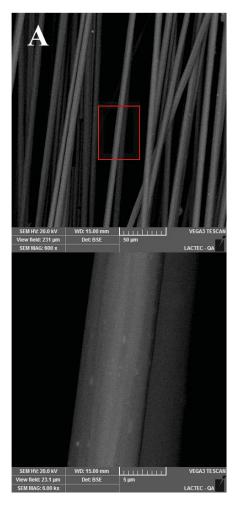
A amostras de eletrodos foram cortadas em porções menores e lavados com uma mistura de água destilada e etanol 50:50 (v/v) e secos em estufa à 55 °C por 5 horas antes de serem submetidos a experimentos de caracterização de morfologia e modificação eletroquímica. Após a eletrodeposição das nanoestruturas de polipirrol, o processo de lavagem se repetiu.

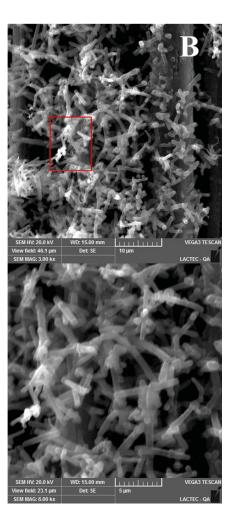
Primeiramente foi investigado a influência da polimerização do monômero pirrol na morfologia das fibras de grafite por MEV, ilustrado na Figura 13. Os fios de grafite apresentaram diâmetros próximos a 5 µm, alta compactação e morfologia

uniforme, observado nas Fig. 13(A)-(B).

Por outro lado, a eletropolimerização do pirrol na superfície dos fios afetou drasticamente a morfologia do eletrodo, depositando nanoestruturas na superfície dos fios. A concentração de estruturas cilíndricas interconectadas sugere a deposição de nanotubos de polipirrol, consequentemente, causando um aumento na área eletroativa dos eletrodos, resultado similar ao já reportado na literatura (WEI et al., 2017).

Figura 13 - Imagens representativas de MEV dos eletrodos de fibra de grafite: (A) Puro ampliado em 600x e (B) Puro ampliado em 6000x, (C) Modificado com nanoestruturas de polipirrol ampliado em 3000x e (D) Modificado com nanoestruturas de polipirrol ampliado em 6000x.



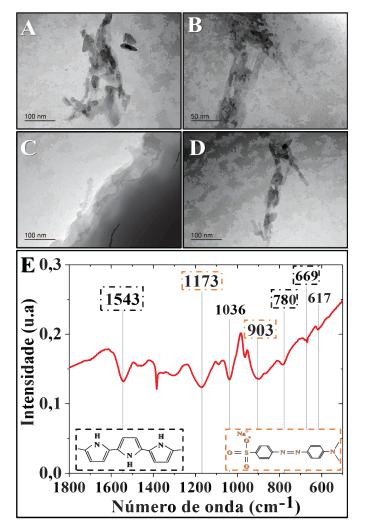


Fonte: O Autor, 2022.

Espectros de energia dispersiva das amostras são apresentados no Anexo I deste trabalho, onde é possível observar a presença de picos que são associados tanto ao polímero quanto a molécula *template* de AM, utilizada para ordenar a polimerização com a geometria de nanotubos.

Para confirmar a deposição de nanotubos, foram realizadas análises de MET, e de FTIR, ambos resultados apresentados na Figura 14(A)-(B) e Figura 14(C), respectivamente.

Figura 14 - Imagens representativas de MET do eletrodo modificado que apontam a presença de nanoestruturas polímericas: (A) Interconectadas com dimensões próximas à 100 nm, (B) Cilíndricas interconectadas que sugerem a deposição de nanotubos de polipirrol com dimensões próximas a 100 nm, (C)) Nanotubos de polipirrol orientados para fora do plano superficial do eletrodo de grafite (D) Cilíndricas interconectadas que sugerem a deposição de nanotubos de polipirrol com dimensões próximas a 50 nm reforçando a presença de nanotubos e (F) Espectro de FTIR do eletrodo modificado.



Fonte: O Autor, 2022.

A partir das micrografías de MET apresentadas, fica evidenciado a deposição de nanoestruturas de polipirrol, e devido a morfologia e geometria do substrato, sugere-se que a deposição de nanotubos ocorreu paralelamente a superfície dos fios, reforçado pela presença de estruturas protuberantes perpendiculares a superfície do eletrodo, destacadas

na Fig.14(E).

O espectro de FTIR ilustrado na Fig.14(C) exibe as bandas características do polipirrol em: 1543 cm⁻¹ associada ao estiramento da ligação C=C, 780 cm⁻¹ e 669 cm⁻¹ relacionadas a deformação da ligação C-H perpendicular ao plano do anel do pirrol. Novamente, corroborando com as observações dos espectros de EDS, é evidenciada a influência da molécula template de AM com a presença das bandas: em 903 cm⁻¹ que está associada a deformação do anel no estado bipolarônico da molécula de pirrol, indicando que o AM atua como um dopante na cadeia polimérica, resultado reportado na literatura (HRYNIEWICZ et al., 2019). Também, as bandas em 1173 cm⁻¹ e 1036 cm⁻¹ dos grupos sulfonatos da molécula de AM (-SO₃/S=O) (DU et al., 2011; WU et al., 2021b).

5.1.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

Com a adição do polímero condutor na superfície das fibras de grafite aumenta a área eletroativa do eletrodo, permitindo um aumento nas trocas de carga e aumentando a condutividade do dispositivo. A investigação desses aumentos foi explorada por meio de voltametrias cíclicas, apresentados na Figura 15.

A Fig.15(A) apresenta o 50° ciclo de estabilização à 100 mV s⁻¹ dos diferentes eletrodos. Quando os voltamogramas são comparados, fica evidente que a modificação com PPI-NTs aumentou a intensidade da corrente, corroborando com a sugestão do aumento da área eletroativa, o que facilitaria a difusão iônica na interface eletrodosolução.

O eletrodo modificado foi avaliado em diferentes velocidades de varredura (20 – 100 mV s⁻¹) com valores de corrente normalizados pela massa de material polimerizada, apresentado na Fig.15(B). À medida que a velocidade de varredura aumenta, a onda voltametrica sofre um deslocamento do potencial *redox* do meio eletrolítico e aumenta a densidade de corrente, o que sugere estabilidade dos nanotubos depositados na superfície do eletrodo. Em maiores velocidades de varredura, pode-se observar que o voltamograma sofre um deslocamento do pico, assumindo características mais capacitivas com maiores velocidades de varredura, ainda mantendo sua estabilidade (CHEN et al., 2015).

8 20 mV s⁻¹ 4,0 Eletrodo modificado 6 40 mV s⁻¹ com nPPI 60 mV s⁻¹ 4 2,0 100 mV s⁻¹ 2 j (A g**-**1 i (mA) Fio de grafite pu 0 0,0 -2 -2,0 -4 -6 -4,0

Figura 15 - Representação dos voltamogramas dos (A) Eletrodos puro e modificado, (B) Eletrodo modificado em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60 e 100 mV s⁻¹).

-0,8

-0,4

E/V vs Ag/AgCl/Cl 1 - 3 mol L $^{-1}$)

0,0

0,4

Para complementar os estudos interfaciais entre eletrodo-solução, espectros de EIE foram analisados utilizando circuitos equivalentes. Os circuitos equivalentes simulados para os diferentes eletrodos são apresentados nas Figura 16(A)-(B), respectivamente.

-0,5

0,0

E / V vs Ag/AgCl/Cl¹-(3 mol L⁻¹)

-1,0

Os circuitos são constituídos por: uma resistência (R_S), relacionada a resistência das conexãos elétricas, intrínseca do eletrodo e da solução. Em série à R_S, tem o elemento (R_{CT}), que representada a resistência à transferência de cargas, relacionado a processos faradaicos interfaciais, seguido de um elemento de fase constante (C_{DL}) associado à formação da dupla-camada elétrica. Esses elementos são comuns à ambos circuitos equivalentes dos eletrodos (FU et al., 2013). Porém, no circuito equivalente do eletrodo modificado é adicionado um segundo elemento de fase constante (C_{LF}) em série, que está associado à interações capacitivas nas baixas frequências, empregado devido ao processo de intercalação de cargas (HRYNIEWICZ et al., 2019; MARCHESI et al., 2015). Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 2.

Figura 16 - Representação dos espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de fibras de grafite (A) Puro e (B) Modificado com nanotubos de Polipirrol.

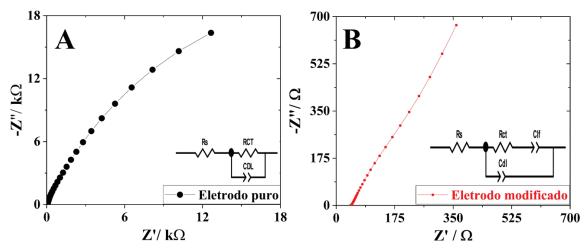


Tabela 2 - Valores calculados a partir dos espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos puro e modificados.

Amostra	$\mathbf{R}_{\mathbf{S}}$ (Ω)	\mathbf{R}_{CT} (Ω)	C _{DL} (F s n ⁻¹ g ⁻¹)	n _{DL}	C _{LF} (F s n g -1)	n _{LF}
Eletrodo Puro	36.10	43882,00	0,000379	0,796		
Eletrodo Modificado	15.10	41,60	0,000738	0,599	0,01045	0,610

Fonte: O Autor, 2022.

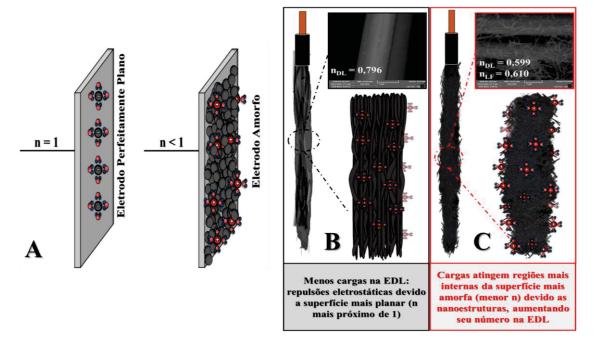
A partir dos valores apresentados na Tabela 2, é possível observar que as nanoestruturas de polipirrol diminuíram os valores de R_S, favorecendo a transferência eletrônica na interface do eletrodo-solução. Também, é observado a diminuição do R_{CT}, reforçando a sugestão de facilitação da transferência de cargas, beneficiando reações faradaicas (YAN et al., 2010), corroborado pelo aumento na intensidade dos valores de corrente apresentado no voltamograma (aumento da condutividade do eletrodo) da Fig.15(A) e com o deslocamento do potencial redox apresentado na Fig. 15(B).

O aumento nos valores de C_{DL} está associado com as mudanças na morfologia do eletrodo, apresentados nas micrografías de MEV da Fig.13(A). Os nanotubos aumentaram a área eletroativa do material, possibilitando a adsorção de uma maior quantidade de íons na dupla camada elétrica formada durante a polarização, consequentemente, causando o aumento no valor de C_{DL}. Entretanto, nas regiões de baixas-frequências do gráfico de Nyquist do eletrodo modificado, tem-se a influência do

C_{LF} que representa matematicamente o processo de intercalação de cargas dentro da estrutura 3D do polímero depositado e interconectado, indicando a facilitação da intercalação dos contra-íons no processo redox, devido ao aumento de regiões eletroativas na superfície do eletrodo (MARCHESI et al., 2011).

Os fatores n_{DL} e n_{LF} introduzidos na tabela são associados com a homogeneidade da superfície do eletrodo, n é um fator matemático associado planicidade da superfície do eletrodo variando 1 (superfície perfeitamente planar) até 0,1 (superfície amorfa) onde o valor 1 representa um eletrodo perfeitamente plano. A Figura 17(A) ilustra a aproximação do fator n e a Figura 17(B)-(C) ilustra os valores obtidos para eletrodos de grafite puro e modificado.

Figura 17 – (A) Ilustração do fator n para estudar os espectros de impedância eletroquímica, (B) Representação ilustrativa do fator n no eletrodo de fibra de grafite puro e (C) a influência da modificação no fator n do eletrodo de fio de grafite: mais cargas se adsorvem nas regiões eletroativas do material modificado devido as estruturas tridimensionais interconectadas, que possibilitam a inserção de cargas em regiões mais internas das estruturas.



Fonte: O Autor, 2022.

O elevado valor de n_{DL} indica um eletrodo com superfície bastante homogênea, como observado nas micrografías de MEV, a fibra de grafite pura não apresenta o processo de intercalação de cargas. Diferentemente, o eletrodo modificado apresenta um valor menor de n_{DL}, devido sua superfície menos uniforme, e um valor de n_{LF} distante de 1, indicando uma superfície não-homogênea com a deposição de nanotubos, corroborado pelas micrografías de MEV.

A modificação da fibra de grafite com polímero condutor de pirrol proporcionou uma amplificação nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos, sem afetar visualmente sua flexibilidade, assim sendo considerada para o uso no desenvolvimento de um armazenador de energia quando combinado com um meio eletrolítico adequado.

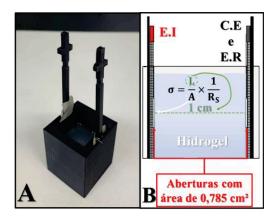
5.2. PARTE II – HIDROGEL PVA:AS

O procedimento de preparo do hidrogel PVA:AS é simples e produz amostras quasi-sólidas que podem ser moldadas e modificadas química e mecanicamente. Considerando a aplicação deste material como meio eletrolítico para o desenvolvimento de um armazenador de energia, inicialmente foram exploradas as propriedades eletroquímicas.

5.2.1. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HIDROGEL

A fim de avaliar as propriedades eletroquímicas do material sintetizado, primeiramente foi investigado a condutividade iônica (σ) do hidrogel após a síntese, intumescido apenas com água ultrapura e a temperatura ambiente. A técnica utilizada foi EIE em uma célula de 2 eletrodos impressa 3D, ilustrado na Figura 18(A), utilizando duas malhas de aço com área delimitada de 0.785 cm², separadas por 1 cm. A Figura 18(B) ilustra as conexões e como a condutividade iônica foi avaliada.

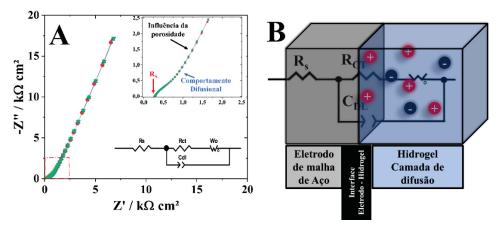
Figura 18 – (A) Representação da célula eletroquímica utilizada para caracterização do hidrogel e (B) Ilustração do experimento.



Os espectros de Nyquist apresentados na Figura 20 sugerem um material com matriz porosa, observadas nas regiões de baixa frequência dos gráficos.

Para avaliar a condutividade iônica do material (σ), os espectros foram analisados utilizando o circuito equivalente apresentado na Figura 20(A), indicando um componente referente a resistência da solução (R_S), em série com um elemento Warburg aberto (W_O) relacionado a influência do transporte de massa de espécies eletroativas na matriz gelatinosa (AZAHAR et al., 2021). Por fim, um elemento de fase constante (C_{DL}) em paralelo, referente a formação da dupla camada elétrica.

Figura 19 - (A) Espectro de Nyquist de Impedância Eletroquímica da amostra pura de hidrogel. (B) Ilustração do circuito equivalente utilizado na análise da condutividade iônica.



Fonte: O Autor, 2022.

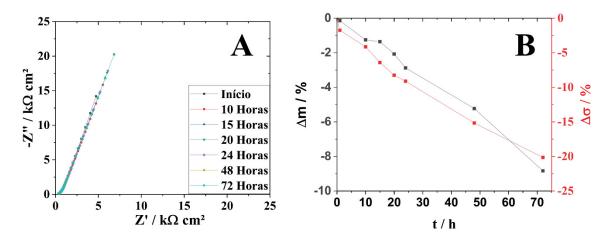
A partir da análise do gráfico, o valor observado de R_S foi 359.03 \pm 1.26 Ω , na região de alta frequência, denotado pela intersecção dos eixos imaginário e real, assim, a

Equação 1 possibilita o cálculo da condutividade iônica do material.

O valor calculado de σ foi 3.56 ± 0.012 mS cm⁻¹, superior ao valor de 3 mS cm⁻¹ reportado por (JIANG et al., 2018). O valor obtido também é comparável a outros hidrogéis com diferentes composições, previamente reportados na literatura como: PVA/Borato de Potássio/KCl/H₂O de 1.02 mS cm⁻¹(JIANG et al., 2016), CS-TF-10% LiBF₄ 2.69 mS cm⁻¹ reportado por (AZAHAR et al., 2021), H₃PO₄/PVA (1:1.5) 3,44 mS cm⁻¹ (ZHAO et al., 2013), e PAA-PAH (1 mol L⁻¹ LiCl) 50 mS cm⁻¹ (ZHOU et al., 2020).

Considerando que o hidrogel é do estado *quasi*-sólido, reterá líquido em sua matriz, portanto estará propenso a evaporação do meio eletrolítico que efetua a condução de corrente elétrica. Com isto, foi avaliado também a variação relativa da condutividade iônica (σ) do hidrogel simultaneamente com a sua variação mássica relativa, apresentado na Figura 20.

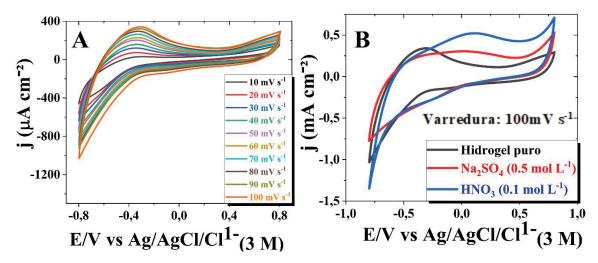
Figura 20 - Variação da condutividade iônica (σ) do hidrogel em diferentes tempos de exposição a condições ambiente: (A) Espectros de EIE analisando para cálculos de σ e (B) Variações relativas de σ e massa do hidrogel à temperatura ambiente.



A variação na condutividade iônica após 72 horas atingiu 20%, sugerindo a necessidade de um isolamento hermético para aplicação deste material como um meio eletrolítico. A variação mássica foi próxima à 9%, reforçando a necessidade de um isolamento para minimizar a perda de eletrólito e maximizar o tempo de vida de um posterior dispositivo final.

Posterior a avaliação da condutividade iônica do hidrogel, a estabilidade eletroquímica foi explorada a partir de experimentos de voltametrias cíclicas. Os voltamogramas são apresentados na Figura 22, onde Fig.22(A) representa o hidrogel intumescido com água pura e Fig.22(B) sua comparação à 100 mV s⁻¹ com voltamogramas de duas soluções eletrolíticas diferentes: ácida (HNO $_3$ 0,1 mol L⁻¹, pH – 2,36) e neutra (Na $_2$ SO $_4$ 0,5 mol L⁻¹ pH – 7,12).

Figura 21 - Imagem representativa dos voltamogramamas (A) do hidrogel intumescido com água em diferentes velocidades de varredura (10 - 100 mV s⁻¹) e (B) do hidrogel intumescido com diferentes soluções eletrolíticas a 100 mV s⁻¹.



O hidrogel puro analisado em temperatura ambiente se mostrou eletroquimicamente estável em diferentes velocidades de varredura, partindo de 10 até 100 mV s⁻¹, não indicando processos *redox* irreversíveis, apresentado na Figura 22(A). Ocorreu o aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura, também um deslocamento no pico de oxidação em -500 mV, relacionado a reações *redox* reversíveis do PVA (ABUDABBUS et al., 2018), e um deslocamento no pico de redução do alginato em -150 mV (BU et al., 2018), entretanto mantendo a estabilidade eletroquímica do material.

O intumescimento com soluções eletrolíticas proporcionou um aumento considerável na condutividade do hidrogel, indicado pelo aumento da densidade de corrente, observado na Figura 22(B). O aumento da condutividade está associado a introdução de portadores de carga dentro da matriz do hidrogel e seu uso modifica as propriedades do material, modificando também sua flexibilidade, como previamente reportado na literatura (ABUDABBUS et al., 2018; BU et al., 2018; JIANG et al., 2018; NAVARRA et al., 2015).

Além do aumento da densidade de corrente, é possível também observar distorção no voltamograma do material, aproximando de um comportamento capacitivo, denotado pelo aumento na simetria do gráfico, e, pela presença dos picos *redox* dos eletrólitos, reforçando a estabilidade eletroquímica do hidrogel. Por fim, pode-se associar

o aumento da densidade de corrente com o aumento da condutividade iônica dentro da matriz gel, onde o aumento mais significativo foi observado em pH mais ácido.

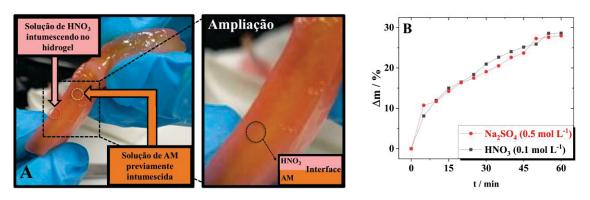
Devido a excelente estabilidade eletroquímica, o hidrogel se mostrou um excelente candidato como meio eletrolítico para estruturação de um armazenador de energia, restando avaliar o seu comportamento mecânico, visando o uso como meio *quasi*-sólido em um dispositivo flexível.

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA QUALITATIVA DO HIDROGEL

O hidrogel pode ser intumescido, como consequência da diferença de pressão osmótica, como ilustrado na Figura 22(A) (HOLLOWAY et al., 2011; PICULELL, 1991). Esta adição afeta a mobilidade iônica da solução e a condutividade iônica do gel, e outros parâmetros também são como por exemplo: resistência mecânica (DI et al., 2021).

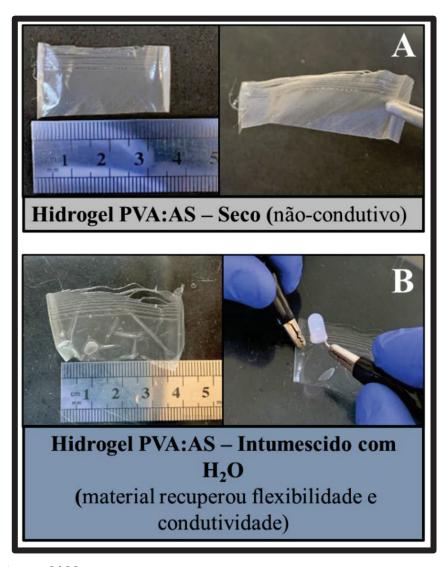
Para os gráficos ilustrados na Figura 22(B) representam os experimentos de intumescimento com diferentes soluções eletrolíticas: uma ácida (pH – 2,37 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃) e uma neutra (pH – 7,11 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄). O experimento ocorreu após uma etapa de secagem do hidrogel puro por 4 horas em estufa à temperatura de 40 °C, seguindo para sua imersão nas soluções descritas, avaliando a variação mássica em intervalos de 5 minutos. Além das duas soluções apresentadas, foram avaliados diferentes compostos e condições do hidrogel, e seus gráficos são apresentados nos anexos deste trabalho.

Figura 22 - Representação gráfica da propriedade do intumescimento do hidrogel de PVA:AS em (A) Imagem representativa da direção de intumescimento, indicando a inserção do ácido no hidrogel previamente intumescido com Alaranjado de Metila e (B) Experimentos de intumescimento com soluções ácida (HNO₃ 0.1 mol L⁻¹) e neutra (Na₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹) em hidrogel previamente seco em estufa à 40 °C.



Os resultados dos experimentos de intumescimento indicaram uma variação mássica de quase 30% após uma hora de inserção das diferentes soluções eletrolíticas na matriz do hidrogel. Em situações de secagem completa do hidrogel, o material assumiu um aspecto similar a um plástico: pouco flexível e não-condutivo, mostrado na Figura 23(A). Entretanto, manteve sua habilidade de intumescimento, sendo capaz de recuperar ambas as propriedades quando imerso em água, indicado na Figura 23(B), onde foi observado uma mudança visual no aspecto do material: tornando-o mais opaco e rugoso. Também recuperou sua condutividade, permitindo a passagem de corrente elétrica para ligar uma lâmpada de LED, embora como uma intensidade luminosa baixa.

Figura 23 - Imagem representativa do hidrogel PVA:AS completamente seco (A) antes de ser intumescido com H₂O ultrapura e (B) depois de ser intumescido com H₂O ultrapura, mudando seu aspecto visual e conduzindo corrente elétrica para ligar uma lâmpada de LED.

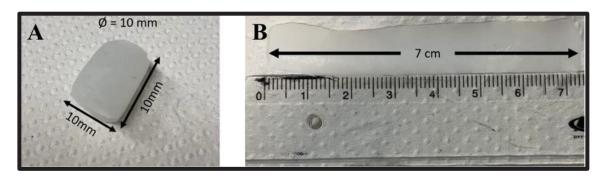


O processo de síntese do hidrogel (*freezing-thawing*) influencia diretamente a cristalinidade da matriz polimérica, isto é, diretamente afetando espaços para inserção de solução e consequentemente, afetando a solubilidade e intumescimento do material, como previamente reportado na literatura (GUPTA; WEBSTER; SINHA, 2011; M. SILVA, G. COSTA, R. HAGE, MATTOS, THAMIRES CRISTINNE, HUMBERTO GRACHER, 2010).

Com os resultados de intumescimento modificando a flexibilidade do hidrogel seco, foram realizados experimentos qualitativos complementares para investigar a

resposta mecânica frente a inserção de diferentes soluções eletrolíticas na matriz do hidrogel. A resistência mecânica frente à tração e o comportamento frente a compressão. A Figura 24 abaixo ilustra a geometria das amostras.

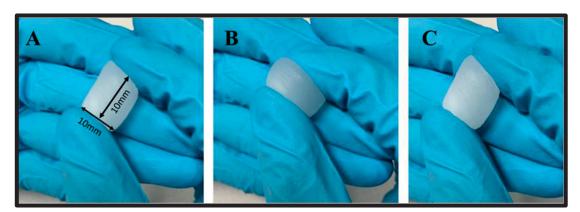
Figura 24 - Amostras de hidrogel PVA: AS submetidas à experimentos de A) Compressão manual e B) Tração.



Fonte: O Autor, 2022.

A amostra apresentada na Figura 25(A) foi comprimida 50 vezes manualmente, onde não foi observado nenhum tipo de alteração permanente na superfície ou geometria da amostra. Porém, é importante ressaltar a propriedade do material de recompor a sua geometria inicial após a remoção da compressão a cada ciclo, sugerindo que o hidrogel possui memória de forma. Este comportamento foi préviamente reportado na literatura em hidrogéis de PVA/Alginato *crosslinked* com íons Ca²⁺, e foi associado à sinergia entre a matriz do PVA, que proporciona ductilidade ao material, e à cadeia de alginato que minimiza o stress na estrutura gelatinosa, proporcionando resistência mecânica ao material (LI et al., 2018). A Figura 25 ilustrada abaixo descreve o experimento mencionado.

Figura 25 - Compressão manual da amostra de PVA:AS visando avaliar o comportamento frente a compressão: (A) Sem sofrer compressão, (B) Comprimida e (C) Solta após compressão.



Para investigar o comportamento do hidrogel frente a tração, uma amostra de 7 cm de comprimento foi manualmente esticada até sua ruptura, medido o seu tamanho com auxílio de uma régua. A Figura 26 abaixo ilustra o experimento.

Figura 26 - Experimento de tração manual da amostra de hidrogel de PVA:AS com (A) Comprimento inicial de 7 cm, (B) Tracionado até aproximadamente 12.5 cm e (C) Tração Limite - Ruptura da amostra em aproximadamente 13.5 cm.

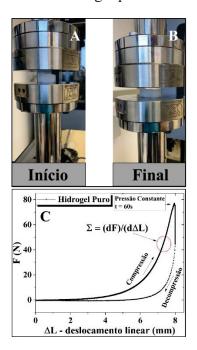


Fonte: O Autor, 2022.

A amostra de hidrogel apresentou alta resistência e estabilidade frente a traçãotorção, quase dobrando seu tamanho antes de sofrer ruptura. Também, após a ruptura do material, a amostra voltou à sua geometria inicial, reforçando a sugestão de memória de forma do hidrogel. Hidrogéis de PVA geralmente apresentam alta resistência frente a tração, entretanto sofrem com a recuperação de sua forma inicial, sugerindo que a adição do alginato de sódio aumentou a flexibilidade do material, uma vez que minimiza as interações de van der Waals dentro da matriz gelatinosa e proporcionando um aumento na tenacidade do hidrogel, através do emaranhamento (*crosslinking*) das estruturas poliméricas de PVA e AS (DI et al., 2021; LI et al., 2018).

Concluindo as análises mecânicas, a rigidez do hidrogel foi avaliada utilizando três amostras de mesmas dimensões (1 cm de altura x 1 cm de raio), sendo elas: pura e intumescidas com soluções de HNO₃ 0.1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹. O experimento ocorreu comprimindo as amostras em um equipamento Instron com um deslocamento fixo de 8 mm, seguido de pressão constante por 1 min e retornando para posição inicial, avaliando a resposta elástica ou plástica do material. A Figura 27 ilustra o experimento referente ao hidrogel puro.

Figura 27 - Imagem representativa do experimento de avaliação de rigidez do hidrogel puro: (A) Amostra em situação inicial, (B) Após o experimento e (C) Gráfico de deslocamente vs Força da amostra de hidrogel puro.



Fonte: O Autor, 2022.

A partir da Figura 27(C), é possível observar que o hidrogel apresenta um comportamento elástico quando comprimido, forçando o sensor do equipamento para retornar a sua geometria inicial. Também, é ilustrado no gráfico a equação referente a rigidez (Σ) que consiste na taxa de variação da força exercida pelo hidrogel contra o deslocamento do embolo do equipamento.

A Figura 28 apresentada abaixo demonstra os experimentos realizados nas três amostras de hidrogel, onde os valores de Σ foram calculados e reportados na Tabela 3.

Puro

Na₂SO₄ (0.5 mol L⁻¹)

HNO₃ (0.1 mol L⁻¹)

Ruptura

Figura 28 - Experimentos de rigidez mecânica de amostras de hidrogel de PVA:AS puro e intumescido com Na₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ e HNO₃ 0.1 mol L⁻¹.

0

A análise das diferentes soluções eletrolíticas mostrou que a adição de sulfato de sódio proporcionou melhores respostas mecânicas ao hidrogel, possibilitando a deformação da amostra e retornando a sua conformação inicial sem a presença de danos aparentes, exceto pela expulsão do conteúdo líquido da matriz gelatinosa, além de ser a amostra que efetuou a maior carga mecânica sem sofrer ruptura (110 N).

ΔL - deslocamento linear (mm)

6

A amostra de hidrogel pura também não apresentou falhas mecânicas ao longo do experimento, retornando a sua conformação inicial sem a presença de modificação estrutural, embora tenha efetuado uma carga mecânica menor (80 N). Por outro lado, a amostra intumescida com solução ácida rompeu a sua estrutura, observada na Figura 28 na região denotada pelo círculo vermelho. Contudo, mesmo rompendo sua estrutura, a amostra ainda exerceu força sobre o sensor, sugerindo retornar a sua posição estrutural inicial, reforçando ainda mais a memória de forma do material.

O cálculo da rigidez (Σ) das amostras foi efetuado a partir da diferenciação das curvas durante a etapa de compressão, que representa o comportamento da força exercida da amostra contra o deslocamento (-8 mm) do embolo do equipamento, em 5 ciclos. Esta propriedade é intrínseca a cada corpo de prova de hidrogel avaliado e seus valores são apresentados na Tabela 3 abaixo, também anexado a este trabalho encontra-se as curvas dos 5 ciclos para cada hidrogel na Figura 38.

Tabela 3 - Valores de rigidez das amostras de hidrogel de PVA:AS intumescidas com diferentes soluções.

Amostra intumescida	Rigidez	Rigidez	Rigidez	Rigidez	Rigidez
	(N mm ⁻¹)				
com:	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	3º Ciclo 4º Ciclo	
Água	43,78	44,15	49,40	52,35	53,24
Na ₂ SO ₄ (0.5 mol L ⁻¹)	46,71	54,36	66,03	73,89	77,15
/					

Após o primeiro ciclo de compressão, as amostras expulsam volumes aquosos da matriz do gel, possibilitando maior número de interações entre as cadeias poliméricas e aumentando a sua rigidez. A amostra intumescida com ácido sofreu ruptura em seu primeiro ciclo, permitindo a expulsão de maiores volumes de solução do gel nos ciclos posteriores, apresentando um maior valor de rigidez.

Portanto, fica claro que a solução eletrolítica utilizada no intumescimento tem um papel importante nas propriedades de aplicação final do hidrogel. Soluções salinas tendem a melhorar as propriedades mecânicas do material, enquanto soluções ácidas tendem a melhorar as propriedades eletroquímicas, como observado nos experimentos. Com isto, foi possível iniciar a montagem de um protótipo de supercapacitor flexível utilizando o material e avaliar seu comportamento.

5.3. PARTE III - CONCEPÇÃO DO DISPOSITIVO

Tendo em vista os resultados apresentados pelo eletrodo flexível de grafite modificado com PPI-NTs e do hidrogel de PVA:AS, partiu-se para o estudo dos dois sistemas unificados para elaborar um dispositivo supercapacitivo flexível, seguindo as etapas ilustradas na Figura 29. A combinação dos dois materiais sugere um dispositivo com elevada área interfacial, permitindo a adsorção de portadores de cargas e um comportamento capacitivo.

5.3.1. DISPOSITIVO SFQ

Com os resultados obtidos com as caracterizações dos eletrodos e do hidrogel, foi possível efetuar a seleção das condições favoráveis a um protótipo com bom resultado de funcionamento.

Então, a montagem do dispositivo iniciou pela modificação das fibras de carbono, normalizando-as pelas massas depositadas de nanotubos de polipirrol.

Concomitantemente, foi preparado a solução de hidrogel de PVA:AS para uso como meio eletrolítico do dispositivo. Após a etapa de secagem dos eletrodos, estes foram imersos em finas camadas de hidrogel ainda líquido e em temperatura ambiente, que então seguiram para a etapa de congelamento.

Finalizado o período de descongelamento dos eletrodos recobertos com hidrogel, eles foram estruturados paralelamente e seguiram para intumescimento com diferentes soluções eletrolíticas.

Iniciando por experimentos voltametria cíclica, utilizando o contra-eletrodo também como referência, e varrendo a janela de potencial de -0.6 V até +0.6 V, com velocidade de varredura (1, 20, 50 e 100 mV s⁻¹), com o objetivo de explorar a estabilidade eletroquímica do protótipo.

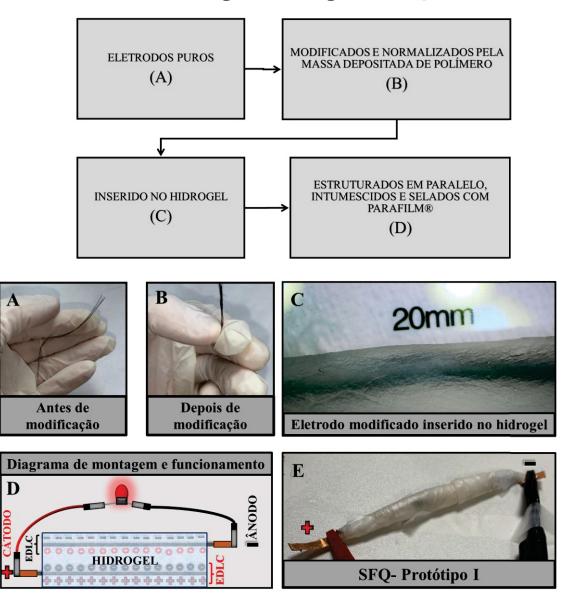
Também, foram investigados seus comportamentos simulando condições reais de uso através de curvas de carga-descarga galvanostáticas em diferentes correntes específicas de 1 até 10 A g⁻¹, de acordo com a resposta de cada meio eletrolítico.

Posterior às avaliações eletroquímicas, quatro dispositivos foram estruturados e conectados em séries, foram carregados e conectados a lâmpadas de LED de diferentes valores de tensão e tiveram o seu tempo de funcionamento observado.

A Figura 30 apresentada abaixo ilustra o diagrama do processo de montagem dos protótipos de dispositivos supercapacitores de fibra de carbono *quasi*-sólido (SFQ) utilizados nos experimentos.

Figura 29 - Diagrama esquemático de estruturação do protótipo de Supercapacitor Flexível Quasi-Sólido: (A) Eletrodos antes da modificação, (B) Após modificação, (C) Eletrodos modificados inseridos no hidrogel e (D) Ilustração do primeiro protótipo SFQ.

Metodologia de montagem do SFQ



Fonte: O Autor, 2022.

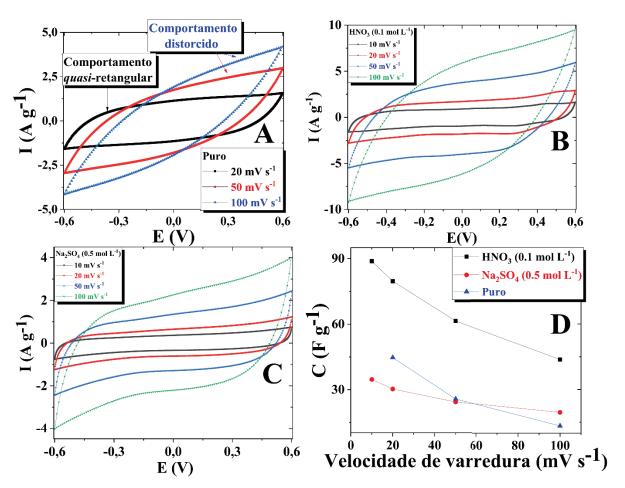
5.3.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA – SFQ

A primeira análise efetuada no protótipo foi sua estabilidade eletroquímica, avaliada por experimentos de voltametria cíclica, com diferentes soluções eletrolíticas intumescidas no hidrogel. A Figura 30 apresenta os voltamogramas dos dispositivos intumescidos com Fig.30(A) – água ultrapura, Fig.30(B) – HNO₃ (0,1 mol L⁻¹) e

Fig.30(C) – Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), também é ilustrada em Fig.30(D) a comparação das capacitâncias específicas gravimétricas em diferentes velocidades de varredura.

A fim de observar a influência da velocidade de varredura de potencial nos dispositivos, foram realizados experimentos de voltametria cíclica explorando diferentes velocidades: 10, 20, 50 e 100 mV s⁻¹.

Figura 30 - Voltamogramas em diferentes velocidades de varredura do dispositivo SFQ intumescido com: (A) Água ultrapura, (B) HNO₃ (0.1 mol L⁻¹) e (C) Na₂SO₄ (0.5 mol L⁻¹). D) Comparação das capacitâncias específicas dos dispositivos em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: O Autor, 2022.

Os experimentos indicaram uma resposta mais capacitiva em situações de menores velocidades varreduras, sugeridos pela distorção da forma dos gráficos, ilustrada na Fig.30(A), que se assemelham a retângulos, característicos de capacitores ideais (GHARBI et al., 2020). A Fig.30(A) refere-se ao experimento do dispositivo intumescido com água ultrapura, nela é possível observar de forma representativa a distorção

mencionada na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

As distorções sugerem uma mudança no comportamento capacitivo associada à resistência do hidrogel. Isto está relacionado ao aumento da velocidade de varredura que diminui o tempo de estabilização e interações dos íons com sítios eletroativos dos eletrodos (SALEHIFAR et al., 2015).

Outro fator de grande importância é a corrente específica dos experimentos, diretamente influenciada pela condutividade do meio eletrolítico, neste caso o hidrogel. Portanto, o aumento do comportamento capacitivo é diretamente associado com o aumento de condutividade do meio eletrolítico.

A Figura 30(B) ilustra os voltamogramas referentes ao dispositivo intumescido com solução ácida, esta apresentou as maiores correntes específicas, e distorção em velocidades medianas com valor superior e próximo a 50 mV s⁻¹ entre os dispositivos analisados.

Como previamente observado, o ácido aumenta a condutividade iônica do hidrogel e possibilita que mais cargas componham a dupla camada elétrica na superfície dos eletrodos, consequentemente aumentem a corrente específica, como observado na Fig.30(B). Também, os íons do meio ácido hidratam os contra-íons das cadeias de alginato e equilibram a neutralidade das cargas na matriz do hidrogel (GUO; FINNE-WISTRAND; ALBERTSSON, 2011; XU et al., 2018).

Comparativamente, o dispositivo intumescido com solução de sulfato de sódio ilustrada na Fig.30(C) não teve seu voltamograma significativamente alterado com a variação de velocidades de varredura avaliada. Entretanto, apresentou valores inferiores de corrente específica, quando comparado ao dispositivo intumescido com solução ácida.

Este comportamento ocorre devido a adsorção dos íons Na¹⁺ dos grupos carboxilatos (portadores de carga negativa) da molécula de PVA na matriz do hidrogel, prevenindo a repulsão ânion-ânion e afetando a difusão da solução eletrolítica, permitindo que os portadores de carga atinjam mais sítios eletroativos dos eletrodos em maiores velocidades de varredura (RIBEIRO et al., 2014; SHIVAKUMARA; DEMAPPA, 2019).

Posteriormente, foi avaliado o comportamento da capacitância específica (C_S) a partir dos voltamogramas utilizando a Equação 2:

$$C_{s} = \frac{1}{2 \times v \times \Delta E} \times \int_{E_{i}}^{E_{f}} IdE \text{ onde } I = \frac{i}{m} (2)$$

Onde v é a velocidade de varredura em V s⁻¹, i a corrente do voltamograma em A, m é a massa de polímero depositada na superficie da fibra de carbono em gramas, ΔE

o intervalo de potencial do experimento e I a corrente específica em A g⁻¹.

A Fig.30(D) ilustra graficamente os resultados obtidos, indicando que a solução ácida apresentou maiores valores de C_S em menores velocidades de varredura, atingindo o valor de C_S de 88,83 F g^{-1} em 20 mV s^{-1} .

Entretanto, com o aumento da velocidade de varredura, os valores de C_s decaem, reforçando o efeito do aumento da velocidade varredura no comportamento capacitivo, indicando que em velocidades mais altas não há tempo suficiente para íons completarem a interações *redox*, resultando em menores valores de capacitância (ZHAO et al., 2013).

Apesar dos dispositivos intumescidos com água ultrapura e solução salina apresentarem menores valores de C_S, é notável a influência do aumento da velocidade de varredura em ambos os dispositivos. O dispositivo com água indicou uma diminuição no valor de C_S, indicando maior taxa de variação e apontando um funcionamento em menores velocidades. Porém, o dispositivo intumescido com sulfato de sódio indicou uma menor influência do aumento da velocidade de varredura, embora possua valores menores valores de C_S, sugerindo e reforçando que a difusão eletrolítica na matriz do hidrogel é afetada (RIBEIRO et al., 2014; SHIVAKUMARA; DEMAPPA, 2019; ZHAO et al., 2013).

Após os estudos de voltametria cíclica foram realizados experimentos de cargadescarga galvanostáticas, utilizando valores de correntes específicas observados nos voltamogramas dos três diferentes dispositivos. A Figura 31 abaixo ilustra três curvas de GCD com corrente específica dos três tipos de dispositivo avaliados.

A corrente específica selecionada para os experimentos foi de 1 A g⁻¹, que foi o valor atingindo nos experimentos de voltametria cíclica dos três modelos de dispositivo, em velocidades de varredura mais baixas, assim possibilitando a comparação de maiores valores de C_S, isto é, de condições ideais de funcionamento. Com tudo, o cálculo de C_S a partir das curvas de GCD foi realizado utilizando a Equação 3 com o objetivo de simular condições reais de carga-descarga:

$$C_{S} = I \times \frac{\Delta t}{\Delta E} (3)$$

Nesta equação, i representa a corrente de carga-descarga em A, M a média das massas dos eletrodos positivo e negativo em gramas, t o tempo de descarga em s e E o potencial avaliado. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4 e ilustradas nas curvas de GCD.

Entre os três dispositivos avaliados, a melhor resposta capacitiva foi novamente

do dispositivo ácido, atingindo valor de C_S 23% maior que o dispositivo intumescido com sulfato de sódio. Além do elevado valor de C_S, outra grande vantagem apontada na curva do meio eletrolítico ácido é observada na resistência equivalente em série (ESR), ou queda ôhmica (DYATKIN et al., 2013; MARTINS et al., 2018).

Os valores de ESR podem ser calculados por por ESR = $\Delta E/(2\times i)$, onde ΔE é a queda de potencial em volts no ínicio da curva de descarga e i a corrente de descarga em amperes. Os valores são apresentados na Tabela 4 e ilustrados na Figura 31. O dispositivo ácido apresentou um ESR 36,71 Ω , o menor entre os avaliados, indicando e reforçando a maior condutividade iônica do hidrogel intumescimento com HNO₃.

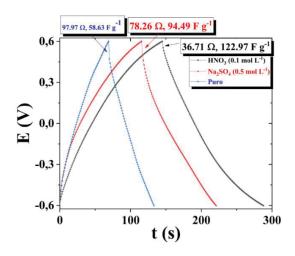
Tabela 4 - Resultados calculados das curvas de GCD dos três tipos de dispositivos SFQ.

SFQ	I	Cs	ESR
Solução de Intumescimento	A g ⁻¹	F g ⁻¹	Ω
HNO ₃ (0.1 mol L ⁻¹)	1	122,97	36,71
Na ₂ SO ₄ (0.5 mol L ⁻¹)	1	94,49	78,26
Água ultrapura	1	58,63	97,97

Fonte: O Autor, 2022.

Com estes resultados, o dispositivo intumescido com meio ácido foi selecionado para ser estruturado e submetido a experimentos de GCD em diferentes valores de correntes específicas, e como protótipo para atingir o objetivo de ligar lâmpadas de LED apenas com a sua energia armazenada.

Figura 31 - Curvas de GCD do dispositivo SFQ intumescido com água ultrapura, HNO_3 (0.1 mol L^{-1}) e Na_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}), com corrente específica de 1 A g^{-1} .

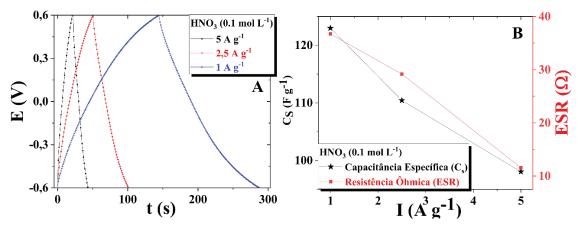


Fonte: O Autor, 2022.

Devido a melhor performance do SFQ com meio eletrolítico ácido, o dispositivo foi avaliado em diferentes correntes específicas de: 1, 2,5 e 5 A g⁻¹, valores selecionados a partir dos voltamogramas de estabilização eletroquímica, permitindo avaliar a variação de C_S e ESR. Os resultados são apresentados na Figura 32 ilustrada abaixo.

A curvas apresentadas em Fig.32(A) reforçam que o melhor comportamento capacitivo foi atingido em 1 A g^{-1} , apresentando maior valor de C_S de 122,97 F g^{-1} . Entretanto, em 5 A g^{-1} apresentou o menor valor de ESR de 11,56 Ω , uma vez que mais cargas compõe a dupla camada elétrica. A Fig. 32(B) mostra a influência do aumento da corrente no dispositivo, indicando que tanto a C_S quanto a ESR diminuem.

Figura 32 - (A) Curvas de GCD do dispositivo SFQ intumescido com HNO3 (0.1 mol L-1) em diferentes correntes específicas: 1, 2.5 e 5 A $\rm g^{-1}$ e (B) Comportamento de C_S e ESR com a variação de corrente específica.



Fonte: O Autor, 2022.

A influência do aumento da corrente específica é mais significativa nos valores de densidades de energia e potência gravimétricas, E_M e P_M respectivamente. A Tabela 5 apresentada abaixo indica os valores calculados desses parâmetros.

Tabela 5 - Parâmetros calculados do dispositivo SFQ intumescido com HNO_3 (0.1 mol L^{-1}) em diferentes correntes específicas: 1, 2.5 e 5 A g^{-1} .

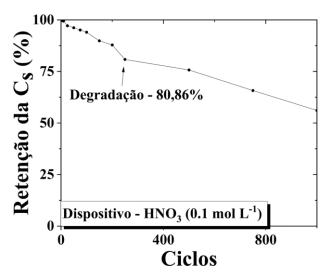
I	Cs	ESR	Ем	P _M
$(A g^{-1})$	$(F g^{-1})$	(Ω)	(W h kg ⁻¹)	(kW kg ⁻¹)
1	122.97	36.71	22.77	0.58
2,5	110.43	29.18	18.87	1.39
5	98.05	11.56	15.62	2.68

Pode-se observar que o aumento da densidade de corrente nos ciclos do dispositivo, indicando um comportamento inversamente proporcional com E_M e ESR. Este comportamento sugere que há impedimento ao acesso de sítios ativos mais internos das superfícies dos eletrodos, uma vez que a modificação com nanotubos de polipirrol criou aglomerados interconectados, que podem inibir a contribuição das regiões mais internas da superfície do eletrodo de participarem da composição da camada elétrica, consequentemente, diminuindo a energia armazenada. Um comportamento similar foi reportado por (RANI et al., 2019) ao fabricar dispositivos utilizando eletrodos de grafeno.

Em contrapartida, os valores de P_M aumentam junto com a corrente específica, enquanto o valor de ESR diminui, sugerindo que a diminuição da queda ôhmica favorece a potência do dispositivo. O aumento da densidade de potência está diretamente relacionado com a facilitação da propagação de portadores de carga no sistema/circuito, o que é favorecido com o aumento da corrente específica: que aumenta o número de espécies eletroativas participando da liberação de energia, e pela diminuição da resistência ôhmica, que está associada a resistência substrato do eletrodo/nanotubos/interface com o meio eletrolítico (MARTINS et al., 2018; TOLOSA et al., 2016).

E para melhor explorar o funcionamento do dispositivo, foram realizados 1000 ciclos de GCD à 5 A g⁻¹ onde foi avaliado a retenção da capacitância, simulando a condição de maior densidade de potência, ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - Gráfico de retenção da capacitância após 1000 de GCD do dispositivo SFQ intumescido com HNO₃ (0,1 mol L⁻¹).



O dispositivo não apresentou elevado tempo de vida, atingindo 80% de C_S após 250 ciclos de GCD. Esta baixa durabilidade do dispositivo está diretamente relacionada com a evaporação da solução intumescida no hidrogel. Portanto, para aumentar o tempo de funcionamento é necessário utilizar um invólucro flexível hermético que sele o eletrólito *quasi*-sólido e minimize a evaporação.

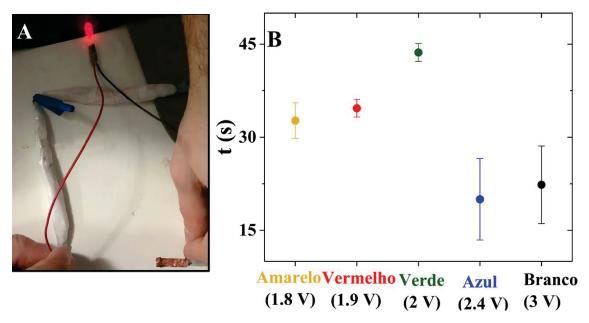
E para finalizar as caracterizações eletroquímicas, foram estruturados quatro dispositivos SFQ intumescidos com HNO₃ (0,1 mol L⁻¹) para ligar lâmpadas de LED apenas com a energia armazenada. Foram avaliados cinco tipos de lâmpadas com diferentes cores e valores de tensão nominal.

Considerando que o intervalo de funcionamento do dispositivo SFQ é de 0 até + 0,6 V, os quatro dispositivos foram conectados em série e carregados, atingindo um valor de tensão nominal de 2,4 V.

A Figura 34(A) demonstra os dispositivos acendendo uma lâmpada de LED apenas com a energia armazenada. E a Figura 34(B) apresentar comparação do tempo de luminosidade com a tensão das diferentes lâmpadas utilizadas no experimento, indicando o sucesso do dispositivo atuando como armazenador de energia e atingindo o objetivo proposto para desenvolvimento deste trabalho.

Figura 34 - Dispositivos SFQ intumescidos com HNO₃ (0.1 mol L⁻¹) conectados em série ligando uma lâmpada de LED vermelha com tensão nominal de 1.8 V e (B) Tempo de

luminosidade de diferentes lâmpadas de LED alimentadas apenas com dispositivos SFQ conectados em série.



Fonte: O Autor, 2022.

A estruturação do dispositivo armazenador de energia apresentou valores de C_S, E_M e P_M comparáveis à previamente reportados na literatura utilizando eletrodos com substratos modificados com polipirrol. O protótipo apresentado nesse trabalho também se mostrou comparável a outros dispositivos flexíveis reportados na literatura, indicando mais uma vez que os objetivos propostos foram atingidos. Os valores são apresentados abaixo na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação dos resultados de C_S , E_M e P_M obtidos no presente trabalho comparados com a literatura. Eletrólitos: a KOH - 6 mol L^{-1} , b $H_2SO_4 - 2$ mol L^{-1} , c $Na_2SO_4 - 1$ mol L^{-1} , c $HNO_3 - 0.1$ mol L^{-1} .

Cs F g ⁻¹	E _M W h kg ⁻¹	P _M kW kg ⁻¹	Material dos eletrodos	Tipo de dispositivo	Referência
122.97 ^c 1 A g ⁻¹	22.77	0.580	Fibra de grafite @ nPPI	Flexível	Presente trabalho
260.0 1 A g ⁻¹	27.2	24.80	MnO ₂ e PPI	Rígido	(GROTE; LEI, 2014)
169.0 ^a 138.0 ^b 77.0 ^c	23 ^a 19 ^b 10 ^c	-	Ag@C	Rígido	(RODRIGUES et al., 2018)
-	86	30.0	Nanofibras de NiC	Rígido	(TOLOSA et al., 2016)
-	5.94	0.260	Tecido @ PPI	Flexível	(LIU et al., 2016)
23.2 0.5 A g ⁻¹	-	-	ITO@PPI	Flexível	(ZHAO et al., 2013)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

A modificação dos fios de grafite por eletropolimerização de pirrol foi um sucesso, de acordo com a caracterizações morfológicas e eletroquímicas, indicando melhora nas propriedades eletroativas do material, não afetando sua flexibilidade e aumentando os parâmetros de armazenamento de energia. Técnicas de microscopia e espectroscópias de MEV, MET, EDS e FTIR sugerem eletrodeposição do polipirrol sobre as fibras de grafite, apontando a presença de estruturas cílindricas interconectadas e confirmando a deposição mista de nanoestruturas de polipirrol, onde a morfologia predominante foi a de nanotubos.

Os resultados eletroquímicos reportaram amplificação nas propriedades eletroquímicas com a modificação do eletrodo, diminuindo os valores de resistência à transferência de carga e aumento a área eletroativa do eletrodo, sugerido pelos espectros de impedância eletroquímica e voltamogramas. As caracterizações reforçam o uso das fibras modificadas para elaboração de um armazenador de energia flexível.

O meio eletrolítico selecionado foi o hidrogel de PVA:AS *quasi*-sólido, por se tratar de umum material condutivo e flexível. A síntese do hidrogel foi um sucesso, permitindo a produção de um meio eletrolítico com boa condutividade iônica e com as propriedades mecânicas adequadas e desejadas em um armazenador de energia. As caracterições eletroquímicas indicaram um material com janela de potencial relativamente pequena, atingindo um máximo de +0.6 V vs Ag/AgCl_(3 M).

Contudo, a característica destaque foi o intumescimento deste material, podendo modificar tanto suas propriedades mecânicas, quanto condutoras com a inserção de soluções aquosas iônicas dentro da matriz gelatinosa por ação da pressão osmótica. Os estudos do intumescimento do hidrogel com soluções salinas (pH \approx 7) indicaram melhora nas propriedades mecânicas do material, tornando-o mais rígido e mecanicamente e resistente, aumentando flexibilidade e maleabilidade do material. Entretanto, intumescimento com soluções ácidas (pH \approx 2) indicou uma melhora significativa na condutividade elétrica do material, mantendo as propriedades mecânicas desejadas para estruturação de um dispositivo flexível.

Combinando as propriedades dos eletrodos modificados com as do hidrogel condutivo, foi possível estruturar um dispositivo pseudocapacitivo flexível e funcional. A caracterização eletroquímica do dispositivo sugeriu que o intumescimento tem grande importância na estruturação do dispositivo, sugerindo que o hidrogel intumescimento com solução salina apresentasse um comportamento mais capacitivo em menores valores

de corrente específica, enquanto o hidrogel intumescido com solução ácida proporcionasse maiores valores de densidade de potência, sendo este selecionado como meio eletrolítico para a alimentar uma lâmpada de LED. O dispositivo ácido estruturado apresentou valores de C_S, E_{M e} P_M comparáveis com os apresentados na literatura, embora sendo necessário 4 dispositivos para atingir o objetivo de ligar lâmpadas de LED por intervalos de tempo superiores a 25 segundos.

Contudo, alguns experimentos de caracterização e testes para aplicação final não foram realizados. Este impedimento ocorreu por conta da pandemia de COVID-19, que afetou o funcionamento de laboratórios multiusuários, limitando e atrasando experimentos como MET, MEV e EDS, efetuados pelo CME-UFPR que esteve fechado por um longo período. Também, após uma melhora no quadro pandêmico, surgiu a oportunidade de um intercâmbio acadêmico de 6 meses na Universidade Técnica de Chemnitz (TU - Chemnitz) Chemnitz, Saxônia, Alemanha, onde parte dos experimentos de caracterização do hidrogel foram realizados, bem como a estruturação do primeiro protótipo de armazenador de energia, que foram devidamente apresentados. Ao final do intercâmbio, não foi possível realizar os experimentos faltantes de forma reprodutível e segura devido a limitações no uso dos equipamentos, assim não sendo apresentados neste trabalho.

Apesar dos contratempos, todos os estudos elaborados neste trabalho foram bem-sucedidos e apresentaram bons resultados. O dispositivo desenvolvido atingiu com sucesso seu objetivo, utilizando eletrodos de fibra de grafite que são de baixo custo, atóxicos e flexíveis, modificados de forma simples com polipirrol, ampliando suas propriedades eletroquímicas sem afetar a flexibilidade. Também foi apresentado um meio eletrolítico de estado *quasi*-sólido, atóxico, versátil e recuperável.

Os experimentos apresentados neste trabalho mostraram que os materiais e o dispositivo poder ser aplicados na produção de armazenadores de energia flexíveis, onde suas propriedades se projetam de acordo com a sua aplicação final.

7. REFERÊNCIAS

ABUDABBUS, M. M. et al. In situ electrochemical synthesis of silver-doped poly(vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 140, p. 99–107, maio 2018.

ADELNIA, H. et al. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. **European Polymer Journal**, v. 164, p. 110974, fev. 2022.

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, p. 101072, fev. 2020.

ARGYROU, M. C.; CHRISTODOULIDES, P.; KALOGIROU, S. A. Energy storage for electricity generation and related processes: Technologies appraisal and grid scale applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 804–821, out. 2018.

ARMAND, M. et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**, v. 8, n. 8, p. 621–629, 24 ago. 2009.

AZAHAR, S. S. et al. Physicochemical and conductivity studies of chitosan-tapioca flour-LiBF4 gel polymer electrolytes. **Chemical Physics Impact**, v. 3, p. 100055, dez. 2021.

BAI, H. et al. Photo-crosslinking ionic conductive PVA-SbQ/FeCl3 hydrogel sensors. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 648, p. 129205, set. 2022.

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, jun. 2014.

BENOY, S. M. et al. Recent trends in supercapacitor-battery hybrid energy storage devices based on carbon materials. **Journal of Energy Storage**, v. 52, p. 104938, ago. 2022.

BU, Y. et al. A conductive sodium alginate and carboxymethyl chitosan hydrogel doped with polypyrrole for peripheral nerve regeneration. **RSC Advances**, v. 8, n. 20, p. 10806–10817, 2018.

CAI, X. et al. Application of carbon fibers to flexible, miniaturized wire/fiber-shaped energy conversion and storage devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 6, p. 2444–2459, 2017.

CAI, Z. et al. Flexible, weavable and efficient microsupercapacitor wires based on

polyaniline composite fibers incorporated with aligned carbon nanotubes. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 2, p. 258–261, 2013.

CHAN, C. Y. et al. Recent advances of hydrogel electrolytes in flexible energy storage devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 4, p. 2043–2069, 2021.

CHANG, Z. et al. A stable quasi-solid electrolyte improves the safe operation of highly efficient lithium-metal pouch cells in harsh environments. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 1510, 21 dez. 2022.

CHEN, L. et al. Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3742–3747, 1 jun. 2010.

CHEN, W. et al. Shape-controlled porous nanocarbons for high performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 15, p. 5236, 2014.

CHEN, Y. et al. Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole. **Journal of Power Sources**, v. 287, p. 68–74, ago. 2015.

CHI, X. et al. A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li–air battery. **Nature**, v. 592, n. 7855, p. 551–557, 22 abr. 2021.

CHOUDHURY, N. A.; SAMPATH, S.; SHUKLA, A. K. Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview. **Energy Environ. Sci.**, v. 2, n. 1, p. 55–67, 2009.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors**. Boston, MA: Springer US, 1999. DALLAS, P. et al. Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of

polypyrrole/silver nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 7, p. 2007–2013, mar. 2007.

DI, X. et al. High-performance ionic conductive poly(vinyl alcohol) hydrogels for flexible strain sensors based on a universal soaking strategy. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 1, p. 315–323, 2021.

DING, Y. et al. Using Biochar and Coal as the Electrode Material for Supercapacitor Applications. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, 9 jan. 2020.

DU, L. et al. Degradation mechanism of Methyl Orange by electrochemical process on RuOx–PdO/Ti electrode. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 7, p. 1539–1545, 1 abr. 2011.

DU, Z. et al. Facile synthesis of SnO2 nanocrystals coated conducting polymer nanowires for enhanced lithium storage. **Journal of Power Sources**, v. 219, p. 199–203, dez. 2012.

DYATKIN, B. et al. Development of a Green Supercapacitor Composed Entirely of Environmentally Friendly Materials. **ChemSusChem**, v. 6, n. 12, p. 2269–2280, dez. 2013.

ELSHAHAWY, A. M. et al. Sulfur-doped cobalt phosphide nanotube arrays for highly stable hybrid supercapacitor. **Nano Energy**, v. 39, p. 162–171, set. 2017.

FAN, L.-Q. et al. Improving the energy density of quasi-solid-state supercapacitors by assembling two redox-active gel electrolytes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 13, p. 5725–5732, abr. 2016.

FIROZ BABU, K.; SIVA SUBRAMANIAN, S. P.; ANBU KULANDAINATHAN, M. Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 487–495, abr. 2013.

FONG, R. et al. The Impact of Plasticizer and Degree of Hydrolysis on Free Volume of Poly(vinyl alcohol) Films. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1036, 18 set. 2018.

FU, H. et al. Carbon nanotube reinforced polypyrrole nanowire network as a high-performance supercapacitor electrode. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 47, p. 14943, 2013.

FUNDUEANU, G. et al. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. **Biomaterials**, v. 20, n. 15, p. 1427–1435, ago. 1999.

GAO, X. et al. A novel all-in-one integrated flexible supercapacitor based on self-healing hydrogel electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161554, dez. 2021. GHARBI, O. et al. Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements. **Electrochimica Acta**, v. 343, p. 136109, maio 2020.

GOODSHIP, V.; JACOBS, D. K. Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications. 2009.

GOTOVTSEV, P. M. et al. Electroconductive PEDOT:PSS-based hydrogel prepared by freezing-thawing method. **Heliyon**, v. 5, n. 9, p. e02498, set. 2019.

GROTE, F.; LEI, Y. A complete three-dimensionally nanostructured asymmetric supercapacitor with high operating voltage window based on PPy and MnO 2. **Nano Energy**, v. 10, p. 63–70, nov. 2014.

GU, Y. et al. Mini Review on Flexible and Wearable Electronics for Monitoring Human Health Information. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 263, 1 dez. 2019.

GUO, B.; FINNE-WISTRAND, A.; ALBERTSSON, A.-C. Degradable and Electroactive Hydrogels with Tunable Electrical Conductivity and Swelling Behavior. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 5, p. 1254–1262, 8 mar. 2011.

GUPTA, S.; WEBSTER, T. J.; SINHA, A. Evolution of PVA gels prepared without crosslinking agents as a cell adhesive surface. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 7, p. 1763–1772, 4 jul. 2011.

HAO, X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 03, n. 01, p. 1330001, 29 jan. 2013.

HOLLOWAY, J. L. et al. Analysis of the in vitro swelling behavior of poly(vinyl alcohol) hydrogels in osmotic pressure solution for soft tissue replacement. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 6, p. 2477–2482, jun. 2011.

HONG, M. S.; LEE, S. H.; KIM, S. W. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 5, n. 10, p. A227, 2002.

HRYNIEWICZ, B. M. et al. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 447–457, jan. 2019.

HRYNIEWICZ, B. M. et al. Development of polypyrrole (nano)structures decorated with gold nanoparticles toward immunosensing for COVID-19 serological diagnosis. **Materials Today Chemistry**, v. 24, p. 100817, jun. 2022.

HU, J. et al. One-pot freezing-thawing preparation of cellulose nanofibrils reinforced polyvinyl alcohol based ionic hydrogel strain sensor for human motion monitoring. **Carbohydrate Polymers**, v. 275, p. 118697, jan. 2022.

HUANG, P.-L. et al. Ionic Liquid Electrolytes with Various Constituent Ions for Graphene-based Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 161, p. 371–377, abr. 2015.

JIANG, M. et al. Poly(vinyl Alcohol) Borate Gel Polymer Electrolytes Prepared by Electrodeposition and Their Application in Electrochemical Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 3473–3481, 10 fev. 2016.

JIANG, X. et al. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel with high toughness and electric conductivity. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 377–383, abr. 2018.

JUDEZ, X. et al. Quasi-solid-state electrolytes for lithium sulfur batteries: Advances and perspectives. **Journal of Power Sources**, v. 438, p. 226985, out. 2019.

KAŁUŻA, D. et al. Polypyrrole – Gold nanocomposites. Templateless synthesis and

electrochemical properties. Electrochimica Acta, v. 320, p. 134585, out. 2019.

KAUSAR, A. Overview on conducting polymer in energy storage and energy conversion system. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 54, n. 9, p. 640–653, 2 set. 2017.

KHOMENKO, V.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2499–2506, abr. 2005.

KHORATE, A.; KADAM, A. V. An overview of patents and recent development in flexible supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 52, p. 104887, ago. 2022.

KIM, B. K. et al. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In: **Handbook of Clean Energy Systems**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. p. 1–25.

KIM, Y. J.; MIN, J. Property modulation of the alginate-based hydrogel via semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) with poly(vinyl alcohol). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 1068–1077, dez. 2021.

KUI YAO et al. Nonlinear dielectric thin films for high-power electric storage with energy density comparable with electrochemical supercapacitors. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 58, n. 9, p. 1968–1974, set. 2011.

ŁATOSZYŃSKA, A. A. et al. Non-aqueous gel polymer electrolyte with phosphoric acid ester and its application for quasi solid-state supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 1147–1154, jan. 2015.

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

LI, H. et al. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 2, p. 578–586, maio 2009.

LI, X. et al. Strong, tough and mechanically self-recoverable poly(vinyl alcohol)/alginate dual-physical double-network hydrogels with large cross-link density contrast. **RSC Advances**, v. 8, n. 30, p. 16674–16689, 2018.

LI, Y. et al. Facile preparation of stretchable and self-healable conductive hydrogels based on sodium alginate/polypyrrole nanofibers for use in flexible supercapacitor and strain sensors. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 41–54, mar. 2021.

LI, Y. et al. Kinetics and characterization of preparing conductive nanofibrous membrane

by In-situ polymerization of Polypyrrole on electrospun nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, p. 133531, abr. 2022.

LIU, L. et al. Flexible supercapacitor with a record high areal specific capacitance based on a tuned porous fabric. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 33, p. 12981–12986, 2016.

M. SILVA, G. COSTA, R. HAGE, MATTOS, THAMIRES CRISTINNE, HUMBERTO GRACHER, A. L. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS COMPOSED BY DIFFERENT TYPES OF POLY (VINYL ALCOHOL). Materials Science & Engineering, 2010.

MANDAL, D. et al. Electrochemically modified graphite paper as an advanced electrode substrate for supercapacitor application. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 29, p. 17547–17560, 2019.

MANSUR, H. S. et al. Cytocompatibility evaluation in cell-culture systems of chemically crosslinked chitosan/PVA hydrogels. **Materials Science and Engineering:** C, v. 29, n. 5, p. 1574–1583, jun. 2009.

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, ago. 2015.

MARCHESI, L. F. Q. P. et al. Investigation of Polypyrrole Degradation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 31, p. 9570–9575, 11 ago. 2011.

MARIA, T. M. C. et al. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 2, p. 191–199, jul. 2008.

MARTINS, V. L. et al. Improved Performance of Ionic Liquid Supercapacitors by using Tetracyanoborate Anions. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 4, p. 598–604, 16 fev. 2018.

MENG, C. et al. Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4025–4031, 13 out. 2010.

MENG, Q. et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, p. 268–285, jun. 2017.

MIRZAEIAN, M. et al. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 40, p. 25565–25587, out. 2017.

MIRZAEIAN, M. et al. Effect of nitrogen doping on the electrochemical performance of resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels as electrode material for supercapacitor applications. **Energy**, v. 173, p. 809–819, abr. 2019.

MOHD ABDAH, M. A. A. et al. Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. **Materials & Design**, v. 186, p. 108199, jan. 2020.

MOSCOSO-LONDOÑO, O. et al. Structural and magnetic behavior of ferrogels obtained by freezing thawing of polyvinyl alcohol/poly(acrylic acid) (PAA)-coated iron oxide nanoparticles. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 2, p. 279–289, fev. 2013.

NAVARRA, M. et al. Synthesis and Characterization of Cellulose-Based Hydrogels to Be Used as Gel Electrolytes. **Membranes**, v. 5, n. 4, p. 810–823, 27 nov. 2015.

OLABI, A. G. et al. Critical review of energy storage systems. **Energy**, v. 214, p. 118987, jan. 2021.

OLABI, A. G. et al. Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. **Energy**, v. 248, p. 123617, jun. 2022.

PADMANATHAN, N. et al. NiO hybrid nanoarchitecture-based pseudocapacitor in organic electrolyte with high rate capability and cycle life. **Ionics**, v. 21, n. 9, p. 2623–2631, 26 set. 2015.

PAL, B. et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 10, p. 3807–3835, 2019.

PANDEY, G. P.; HASHMI, S. A. Performance of solid-state supercapacitors with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate based gel polymer electrolyte and modified MWCNT electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 333–341, ago. 2013.

PERSHAANAA, M. et al. Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 50, p. 104599, jun. 2022. PICULELL, L. Effects of ions on the disorder—order transitions of gel-forming polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, v. 5, n. 1–2, p. 57–69, maio 1991.

RANI, J. et al. An Ultra-High-Energy Density Supercapacitor; Fabrication Based on Thiol-functionalized Graphene Oxide Scrolls. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 148, 24 jan. 2019.

RIBEIRO, A. C. F. et al. Diffusion of sodium alginate in aqueous solutions at T=298.15K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 74, p. 263–268, jul. 2014. RODRIGUES, A. C. et al. Ag@Activated Carbon Felt Composite as Electrode for

Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes. **Materials Research**, v. 22, n. 1, 8 nov. 2018.

RUANO, G. et al. Electrical and Capacitive Response of Hydrogel Solid-Like Electrolytes for Supercapacitors. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1337, 19 abr. 2021.

SALEHIFAR, N. et al. Electrochemical study of supercapacitor performance of polypyrrole ternary nanocomposite electrode by fast Fourier transform continuous cyclic voltammetry. **RSC Advances**, v. 5, n. 116, p. 96130–96137, 2015.

SCHRANGER, H.; BARZEGAR, F.; ABBAS, Q. Hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolytes: Challenges and prospects. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 21, p. 167–174, jun. 2020.

SEOK JANG, H. et al. Enhanced supercapacitive performances of functionalized activated carbon in novel gel polymer electrolytes with ionic liquid redox-mediated poly(vinyl alcohol)/phosphoric acid. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 75376–75383, 2016. SHARMA, K. et al. Conducting Polymer Hydrogels and Their Applications. In: [s.l: s.n.]. p. 193–221.

SHIVAKUMARA, L. R.; DEMAPPA, T. Synthesis and Swelling Behavior of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) Hydrogels. **Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 16, n. 3, p. 252–260, 11 jul. 2019.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. In: **Nanoscience** and **Technology**. [s.l.] Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009. p. 320–329.

SONG, B. et al. Triethanolamine functionalized graphene-based composites for high performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 43, p. 21789–21796, 2015.

STOLLER, M. D. et al. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 8 out. 2008.

SUN, J. et al. High-performance stretchable yarn supercapacitor based on PPy@CNTs@urethane elastic fiber core spun yarn. **Nano Energy**, v. 27, p. 230–237, set. 2016.

TAN, Y. et al. 1D nanorod-like porous carbon with simultaneous high energy and large power density as a supercapacitor electrode material. **RSC Advances**, v. 6, n. 56, p. 51332–51336, 2016.

TANG, L. et al. A Review of Conductive Hydrogel Used in Flexible Strain Sensor. **Materials**, v. 13, n. 18, p. 3947, 7 set. 2020.

TOLOSA, A. et al. Niobium carbide nanofibers as a versatile precursor for high power supercapacitor and high energy battery electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 41, p. 16003–16016, 2016.

WANG, B. et al. Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 318–356, 16 fev. 2019.

WANG, H. et al. Ni(OH) 2 Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 21, p. 7472–7477, 2 jun. 2010.

WANG, J. et al. The construction of carbon nanofiber composites modified by graphene/polypyrrole for flexible supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 51, p. 104581, jul. 2022a.

WANG, M. et al. A cyclic freezing-thawing approach to layered Janus hydrogel tapes with single-sided adhesiveness for wearable strain sensors. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 137163, out. 2022b.

WEI, C. et al. An all-solid-state yarn supercapacitor using cotton yarn electrodes coated with polypyrrole nanotubes. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 50–57, ago. 2017.

WU, C.-Y.; KUO, P.-H.; DUH, J.-G. Reviving of silicon waste with N-doped carbon core-shell structure prepared by vapor deposition polymerization of polypyrrole applied in lithium-ion battery. **Surface and Coatings Technology**, v. 421, p. 127418, set. 2021. WU, K. et al. The improvement of freezing—thawing resistance of concrete by cellulose/polyvinyl alcohol hydrogel. **Construction and Building Materials**, v. 291, p. 123274, jul. 2021a.

WU, L. et al. Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 10640, 20 dez. 2021b.

WU, Z. et al. A high performance flexible recyclable supercapacitor with polyaniline by casting in unconventional proportion. **Journal of Power Sources**, v. 442, p. 227215, dez. 2019.

XIONG, T. et al. Harmonizing Energy and Power Density toward 2.7 V Asymmetric Aqueous Supercapacitor. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 14, p. 1702630, maio 2018.

XU, J. et al. Facile synthesis of NiS anchored carbon nanofibers for high-performance supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 112–119, mar. 2018.

XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4303–4418, 1 out. 2004.

YAN, J. et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO2 composites as supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 48, n. 13, p. 3825–3833, nov. 2010.

YANG, C. Review of Graphene Supercapacitors and Different Modified Graphene Electrodes. **Smart Grid and Renewable Energy**, v. 12, n. 01, p. 1–15, 2021.

YOKOYAMA, F. et al. Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting. **Colloid & Polymer Science**, v. 264, n. 7, p. 595–601, jul. 1986.

YUE, L. et al. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. **Energy Storage Materials**, v. 5, p. 139–164, out. 2016.

ZHANG, M.; ZHAO, X. Alginate hydrogel dressings for advanced wound management. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1414–1428, nov. 2020.

ZHANG, Y.-F. et al. Flexible, stretchable and conductive PVA/PEDOT:PSS composite hydrogels prepared by SIPN strategy. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106213, jan. 2020.

ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, jun. 2009.

ZHAO, C. et al. Intrinsically Stretchable Supercapacitors Composed of Polypyrrole Electrodes and Highly Stretchable Gel Electrolyte. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 18, p. 9008–9014, 25 set. 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, G. et al. A Regenerable Hydrogel Electrolyte for Flexible Supercapacitors. **iScience**, v. 23, n. 9, p. 101502, set. 2020.

ZHOU, L. et al. Metal oxides in supercapacitors. In: **Metal Oxides in Energy Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 169–203.

ZHUANG, Y. et al. A physically cross-linked self-healable double-network polymer hydrogel as a framework for nanomaterial. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 24, p. 15127–15135, 2017.

ANEXO I

Tabela 7 - Aproveitamento acadêmico.

Disciplina	Créditos	Conceito
Eletroquímica e interfaces	4	A
Colóides e química de superfície	4	В
Química quântica e espectroscopia	4	A
Tópicos especiais em engenharia e ciência dos materiais — Corrosão & Proteção de materiais (Revestimentos inteligentes)	2	A
Colóides e Química de superfícies	4	A
Físico-química avançada	4	С
Seminários M1	1	A
Seminários M2	1	A
Prática de Docência em Química	1	A

ANEXO II

Produção científica:

DE ALVARENGA, G.; BACH-TOLEDO, L.; KLOBUKOSKI, V.; DELLER, A.; RUTHES, J.G.A.; SILVA, R.J.; DE PAULA, J. VIDOTTI, M.; HRYNIEWICZ, B. Overview of Electroactive Polymers. **Electroactive Polymeric Materials**. p.27–49, 2022. New York: CRC Press. Disponível em: https://www.taylorfrancis.com/books/9781003173502/chapters/10.1201/978100317302/chapters/10.1201/978100201/978100201/978100201/978100201/978100201/978100201/978100201/978100201/9781

WEHEABBY, S.; AL-HAMRY, A.; RUTHES, J. G. A.; DELLER, A.; SILVA, R. J.; KANOUN, O. Ionic liquid functionalized graphene oxide decorated by gold nanoparticles for electrochemical detection of Pirimicarb pesticides. **9**th **EnvIMEKO**, Symposium of Environmental Instrumentation and Measurements, 2022.

ANEXO III

Figura 35 - Espectros de EDS obtidos para a caraterização do eletrodo de carbono: A) Puro e B) Modificado com nanotubos de polipirrol.

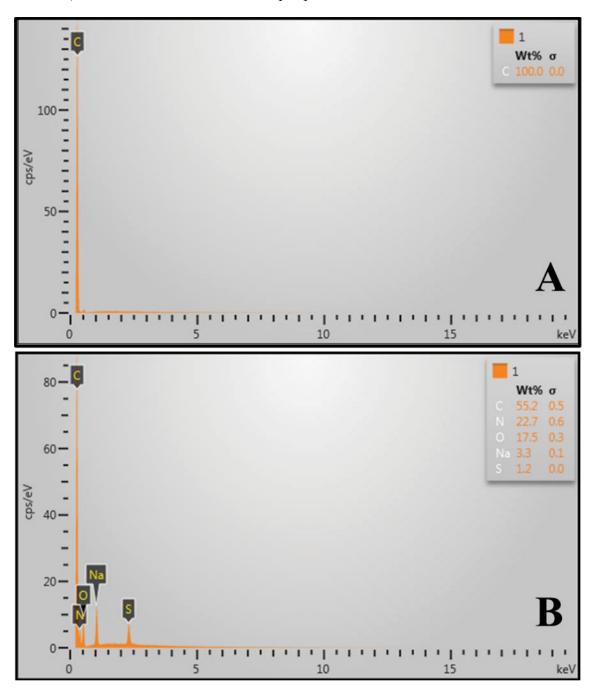


Figura 36 – Representação dos voltamogramas de A) 50 ciclos de estabilização à 100 mV s⁻¹ do fio de carbono puro, B) variação de velocidades de varredura do eletrodo de fio de carbono puro (1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s⁻¹), C) 50 ciclos de estabilização à 100 mV s⁻¹ do fio de carbono modificado com nanotubos de polipirrol e D) variação de velocidades de varredura do eletrodo de fio de carbono modificado com nanotubos de polipirrol (1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s⁻¹).

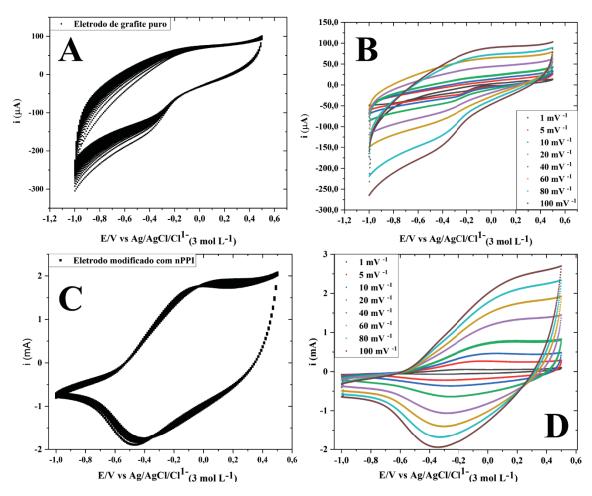
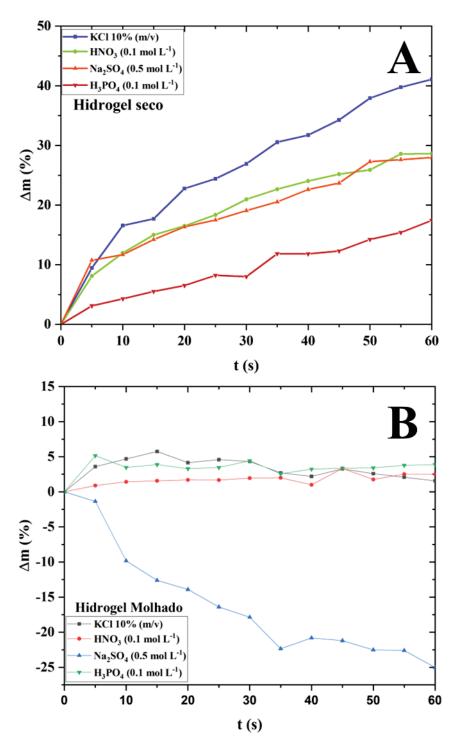


Figura 37 – Experimentos de intumescimento com diferentes soluções eletrolíticas do hidrogel A) Seco e B) Molhado.



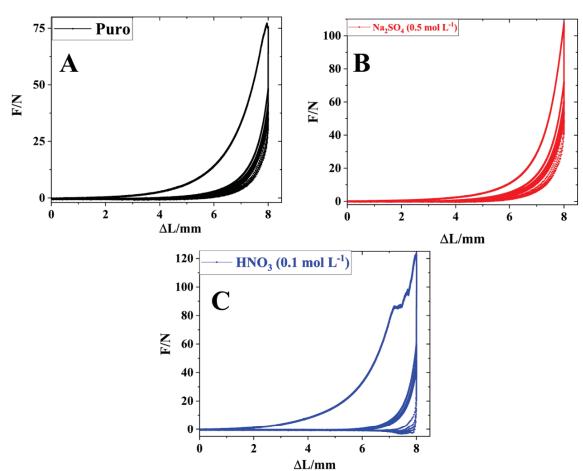


Figura 38 - Curvas de força versus deslocamento para cálculo da rígidez do hidrogel intumescido com: A) Água, B) Na_2SO_4 (0.5 mol L^{-1}) e c) HNO_3 (0.1 mol L^{-1}).