

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL JOSE DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO CUSTO/DESEMPENHO DE SUPERCAPACITORES
BASEADOS EM POLI(ANILINA) / DERIVADOS DE CARBONO E
ELETRÓLITOS QUASI-SÓLIDOS

CURITIBA

2023

RAFAEL JOSE DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO CUSTO/DESEMPENHO DE SUPERCAPACITORES
BASEADOS EM POLI(ANILINA) / DERIVADOS DE CARBONO E
ELETRÓLITOS QUASI-SÓLIDOS

Dissertação 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 Miyata

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Luis Felipe Soares

CURITIBA

2023

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

Silva, Rafael José da

Otimização da relação custo/desempenho de supercapacitores baseados em poli(anilina) / derivados de carbono e eletrólitos quasi-sólidos / Rafael José da Silva. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Eduardo Vidotti Miyata.

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Luis Felipe Soares.

1. Capacitores. 2. Polianilina. 3. Planejamento. I. Miyata, Márcio Eduardo Vidotti. II. Soares, Frederico Luis Felipe. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RAFAEL JOSÉ DA SILVA** intitulada: **Otimização da relação custo/desempenho de supercapacitores baseados em poli(anilina) / derivados de carbono e eletrólitos *quasi-sólidos***, 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 à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica
28/02/2023 11:39:45.0
MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
28/02/2023 14:43:12.0
POLIANA MACEDO DOS SANTOS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
28/02/2023 12:35:15.0
DIEGO GUEDES SOBRINHO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
28/02/2023 13:43:22.0
LUIZ HENRIQUE DALL' ANTONIA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

*Dedico essa dissertação a todos que
contribuíram para a construção do
meu conhecimento.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre estar comigo, agradeço também à minha família, especialmente meus pais Henrique Jose da Silva e Enildes Lopes Silva, e meu irmão Daniel Jose da Silva por todo o carinho e cuidado ao longo da minha vida.

Agradeço a todos meus professores e professoras que me prepararam para que eu chegasse aonde estou hoje, em especial à professora Samara Dantas, grande responsável por eu ter decidido cursar química, ao professor Dr. Marcio Vidotti, por toda a orientação desde a minha iniciação científica, e ao professor Dr. Frederico Soares pela orientação durante meu mestrado. Também agradeço aos professores que participaram das etapas de avaliação deste trabalho, Dr. Herbert Winnischofer pela avaliação do projeto, Dr. Diego Guedes pela avaliação do relatório anual, bem como participação na banca de defesa, Dr. Luiz Henrique pela participação na banca de qualificação e defesa, Dr. Patrício Zamora pela participação na banca de qualificação e Dra. Poliana Santos pela participação na banca de defesa.

Agradeço a todos os meus amigos que preencheram os meus dias os tornando mais alegres, em especial à: Gabriela Ferreira, Guilherme Henrique, Lucas Soares, Lucas Ximendes e Paulo Roberto. Também gostaria de agradecer às minhas colegas de laboratório que se tornaram amigas: Ana Carol, Bruna, Camila, Renata Lima, Renata Sanches, Tatiana e Vanessa por todas as discussões científicas, ajudas com experimentos e companheirismo.

À minha companheira Iolanda Ponzetta Araújo, por todo carinho, apoio, incentivo, paciência e amor.

Agradeço ao Andrei, Emiliano, Gustavo e Jean pela ajuda e acolhimento no período em que estive na Alemanha.

À Universidade Federal do Paraná e aos seus funcionários que mantiveram o funcionamento dela, mesmo diante aos incansáveis cortes de verba e outros “ataques” às universidades públicas.

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

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

Ao CNPq, e à CAPES pelo fomento. Além do DAAD que financiou parte do meu mestrado sanduíche na Alemanha na universidade tecnológica de Chemnitz (Technische Universität Chemnitz).

Deixo aqui também um agradecimento especial a minha falecida avó Maria Jose da Silva por sempre ter acreditado em mim, me tratado com muito carinho e me incentivado a estudar desde pequeno. Espero que, de algum modo, esse trabalho possa trazer orgulho a senhora.

Por fim, agradeço a todos e todas que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação acadêmica e com o presente trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento completo de um dispositivo supercapacitor é bastante desafiador pois envolve a escolha do coletor de corrente, material eletroativo, eletrólito e invólucro. Este trabalho tem como objetivo produzir um supercapacitor que seja barato e com alto desempenho observando cuidadosamente o desenvolvimento do eletrólito e eletrodo. Para isso primeiramente foi preparado um eletrólito atrativo ecologicamente baseado em alginato de sódio usando dois reticulantes diferentes (HNO_3 e CaCl_2) esses reticulantes foram estudados individualmente e combinados para entender os mecanismos de reticulação do hidrogel. Os eletrólitos foram testados com polianilina (PANI) como eletrodo para estudar a compatibilidade eletroquímica entre os eletrólitos preparados e PANI, sendo que o melhor eletrólito foi o HG/H_Ca que foi preparado usando os dois reticulantes juntos. O dispositivo simétrico usando PANI como eletrodo e HG/H_Ca apresentou uma capacitância específica de $15,1 \text{ F g}^{-1}$ a $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ e uma retenção de capacitância de 92% após 1100 ciclos a $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Para melhorar a capacitância do eletrodo foram estudados grafite, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e grafeno para formar um eletrodo híbrido com PANI. Um planejamento fatorial de misturas ternárias com centroide simplex e a função desejabilidade de Derringer e Suich foram aplicados para otimizar a relação custo/desempenho do eletrodo avaliando a capacitância, queda ôhmica e retenção de capacitância como fatores de desempenho. A proporção otimizada foi de 0:42:58 (grafite: MWCNT: grafeno) devido ao impressionante efeito sinérgico entre MWCNT e grafeno. O dispositivo montado com eletrodo otimizado e HG/H_Ca apresentou capacitância de $23,1 \text{ mF cm}^{-2}$ a $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, queda ôhmica de $0,1 \text{ V}$ e retenção de capacitância de 82% após 2.000 ciclos também a $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

Palavras-chave: Supercapacitor; Polianilina; Materiais carbonáceos; Planejamento Experimental.

ABSTRACT

The whole design of a supercapacitor device is quite challenging since it involves the choice of the current collector, electroactive material, electrolyte, and casing. This work aims to produce a supercapacitor that is cheap and with high performance looking carefully for the electrolyte and electrode development. For that firstly sodium alginate based eco-friendly electrolyte was prepared using two different cross-linkers (HNO_3 and CaCl_2). These cross-linkers were studied individually and combined to understand the crosslinking mechanisms, and the electrolytes were tested with polyaniline (PANI) as the electrode to study the electrochemical compatibility between the prepared electrolytes and PANI with the best one being the HG/H_Ca that was prepared using both cross-linkers together. The symmetrical device using PANI as the electrode and HG/H_Ca presented a specific capacitance of 15.1 F g^{-1} at 0.05 mA cm^{-2} and a capacitance retention of 92% after 1100 cycles at 0.2 mA cm^{-2} . To improve the capacitance of the electrode graphite, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and graphene were studied to form a hybrid electrode with PANI. A cubic planning of ternary mixtures with simplex centroid and the desirability function of Derringer and Suich was applied to optimize the relation cost/performance of the electrode evaluating the capacitance, ohmic drop, and capacitance retention as performance factors. The optimized proportion was 0:42:58 (graphite: MWCNT: graphene) due to the impressive synergic effect between MWCNT and graphene. The device assembled using the optimized electrode and HG/H_Ca presented a capacitance of $23,1 \text{ mF cm}^{-2}$ at $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, an ohmic drop of $0,1 \text{ V}$, and a capacitance retention of 82% after 2,000 cycles also at $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

Keywords: Supercapacitor; Polyaniline; Carbonaceous materials; Experimental Planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ragone.....	20
Figura 2 - Esquema do funcionamento de carga de um EDLC (a) e de descarga de um pseudocapacitor (b).....	21
Figura 3 - Estruturas de diferentes materiais carbonáceos grafiticos.....	24
Figura 4 - Divisão de eletrólitos líquidos e poliméricos.....	26
Figura 5 - Representação das estruturas G e M polimerizadas nas formas GG, GM e MM. 29	
Figura 6 - Representação esquemática do modelo de ligação iônica cruzada, conhecido como egg-box.	29
Figura 7 - Representação das formas de interação entre diferentes blocos da cadeia do alginato de sódio com o íon de Ca^{2+}	30
Figura 8 - Visão expandida de um supercapacitor comercial.	31
Figura 9 – (a) Esquema da montagem de um supercapacitor com design em camadas. (b) Projeto de supercapacitor fabricado via impressão 3D.....	32
Figura 10 - Peças projetadas no software Fusion 360 para montagem do supercapacitor.....	40
Figura 11 - Modelo de montagem dos dispositivos	41
Figura 12 - TTT dos hidrogéis de alginato (a) HG/H_Ca, (b) HG/H e (c) HG/Ca.....	45
Figura 13 - Dependência dos módulos G' e G'' em função da frequência em uma tensão de deformação de 1,0%.....	46
Figura 14 - Curva da taxa de intumescimento em função do tempo para os hidrogéis de alginato com $N = 3$	48
Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações para (a e b) HG/Ca, (c e d) HG/H e (e e f) HG/H_Ca.	48
Figura 16 - Representação das interações do bloco G com (a) o próprio polímero através de ligações de hidrogênio e (b) com o Ca^{2+} formando uma estrutura conhecida como egg-box.	49
Figura 17 - Espectros de FTIR obtidos para os diferentes hidrogéis.....	50
Figura 18 - Voltamogramas da PANI em diferentes eletrólitos em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} (a) H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) e (b) eletrólitos baseados em hidrogéis.	
53	
Figura 19 - Estados de oxidação mais comuns da PANI	53

Figura 20 – (a) Espectros de impedância eletroquímica para os diferentes hidrogéis preparados e (b) circuito de Randles utilizado para ajuste dos dados.	55
Figura 21 - (a) Representação do sistema eletroquímico. (b) Curvas de carga e descarga para o sistema PANI/hidrogel para os diferentes hidrogéis à 0,1 mA cm ⁻² , (c) valores de capacitância específica (Cs) obtidos para diferentes densidades de corrente e (d) valores de retenção da capacitância durante 500 ciclos.....	57
Figura 22 - Passo a passo da fabricação do supercapacitor (a) peças impressas em impressora 3D (b) eletrodo de malha de aço modificado com PANI, (c) eletrodo coberto com HG/H ₂ Ca, (d) selagem do supercapacitor, (e) aplicação de supercapacitores em série para acender uma lâmpada LED.....	59
Figura 23 - Ensaio eletroquímico para caracterização do dispositivo supercapacitor (a) voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (b) ciclos de carga e descarga em diferentes densidades de corrente (c) retenção da capacitância em relação ao número de ciclos obtidos em densidade de corrente de 0,2 mA cm ⁻² e (d) eficiência coulombica em relação ao número de ciclos.....	60
Figura 24 - Representação dos eletrodos positivo e negativo de um supercapacitor sendo que cada eletrodo atua como um capacitor individual representado no circuito equivalente	61
Figura 25 - Modelo representativo do planejamento cúbico de centroide simplex para misturas ternárias.....	65
Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para (a) grafite, (b) grafeno e (c) MWCNT nas ampliações de 20 mil vezes e 50 mil vezes.....	66
Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os eletrodos dos materiais híbridos preparados entre PANI e (a) grafite; (b) grafeno; (c) MWCNT; (d) grafite e MWCNT; (e) grafite e grafeno; (f) MWCNT e grafeno; (g) grafite, MWCNT e grafeno. As imagens foram obtidas com ampliação de 5000 vezes.....	67
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos obtidos à 20 mV s ⁻¹ para os eletrodos dos materiais híbridos entre PANI e materiais carbonáceos (a) só um material carbonáceo foi utilizado para preparo do compósito (b) dois materiais foram combinados em iguais proporções (50:50) e (c) os três materiais foram combinados em iguais proporções (33:33:33) em triplicata.....	68
Figura 29 - Testes de GCD obtidos à 0,5 mA cm ⁻² para os eletrodos preparados a partir dos materiais carbonáceos e PANI sendo que em (a) só um material carbonáceo foi utilizado para preparo do compósito (b) dois materiais foram combinados na	

proporção (50:50), (c) os três materiais foram combinados na proporção (33:33:33) em triplicata e (d) valores de capacitância específica calculados para diferentes densidades de corrente para cada eletrodo.	69
Figura 30 - Gráfico de superfície para a regressão realizada utilizando o modelo de planejamento de misturas cúbico de centroide simplex.	72
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s ⁻¹ na esquerda e curvas dos testes de GCD obtidos à 20 mV s ⁻¹ na direita para os dispositivos construídos a partir dos materiais carbonáceos e PANI sendo que em (a) só um material carbonáceo foi utilizado para preparo do compósito (b) dois materiais foram combinados na proporção (50:50), (c) os três materiais combinados na proporção (33:33:33) e a composição otimizada.	76
Figura 32 - Superfície de resposta para a desejabilidade global para as diferentes composições dos materiais carbonáceos. Quanto mais para o vermelho maior a desejabilidade global e quanto mais para o azul menor o valor de desejabilidade global.	83
Figura 33 – Resultados obtidos para o dispositivo otimizado sendo em (a) voltamogramas cíclicos obtidos para o em velocidade de 20 mV s ⁻¹ antes dos ciclos de carga e descarga e após 600, 1000 e 2000 ciclos, (b) curvas de carga e descarga obtidas no ciclo 1, 600, 1000 e 2000 com densidade de corrente de 1,0 mA cm ⁻² , (c) valores de capacitância específica para diferentes densidades de corrente com as barras de desvio padrão (N=3) e (d) capacitância específica e retenção obtidos ao longo de 2000 ciclos de carga e descarga com densidade de corrente de 1,0 mA cm ⁻²	86
Figura 34 - (a) Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s ⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga obtidas em densidade de carga de 0,5 mA cm ⁻² para o dispositivo individualmente e em circuitos contendo 2 dispositivos em paralelo, 2 e 3 dispositivos em série e (c) a representação dos circuitos equivalentes para 2 e 3 dispositivos em série e 2 dispositivos em paralelo da esquerda para direita.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e características dos hidrogéis preparados	45
Tabela 2 - Atribuições das principais bandas observadas no espectro de FTIR tendo como referência o HG/H_Ca	50
Tabela 3 - Valores obtidos para os parâmetros do circuito de Randles para os diferentes géis.	56
Tabela 4 - Valores de desempenho de dispositivos supercapacitores reportados em literatura.	63
Tabela 5 – Composição mássica dos diferentes experimentos realizados durante o planejamento experimental	65
Tabela 6 - Valores de capacitância específica obtidos para diferentes eletrodos nas densidades de corrente de 0,2, 0,5, 1,0 e 2,0 mA cm ⁻²	70
Tabela 7 - Coeficientes obtidos em mF cm ⁻² para o modelo de regressão cúbico de centroide simplex para misturas ternárias utilizando capacitância específica como resposta.....	71
Tabela 8 - Coeficientes obtidos para o modelo de regressão cúbico de centroide simplex para misturas ternárias utilizando i _{ox} como resposta.....	73
Tabela 9 - Relação de custo por eletrodo dos materiais carbonáceos gráfiticos utilizados neste trabalho.....	75
Tabela 10 - Valores de capacitância específica à 1,0 mA cm ⁻² calculados para o dispositivo e 1 eletrodo, valores de queda ôhmica, retenção da capacitância e custo por área para os diferentes materiais compósitos.....	78
Tabela 11 - Constantes definidas para as funções de desejabilidade da capacitância, capa capacitância, retenção, custo e resistência	81
Tabela 12 - Valores de desejabilidade calculados para diferentes parâmetros e a desejabilidade global para os diferentes dispositivos com diferentes composições dos eletrodos.....	82
Tabela 13 - Valores experimentais e calculados para os diferentes fatores de desempenho do dispositivo otimizado.....	87
Tabela 14 - Valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência para as diferentes configurações de dispositivos.	89

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ALG – Alginato

ANOVA - Análise de variância (Analysis of Variance)

ATR - Reflexão total atenuada (Attenuated Total Reflectance)

CE - Contra eletrodo

CNT – nanotubos de carbono (carbon nanotubes)

C_s – Capacitância específica

DE - Densidade de Energia

DP - Densidade de Potência

EDLC – Capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica

EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica (electrochemical impedance spectroscopy)

ESR - Resistência em série equivalente (Equivalent Series Resistance)

ET - Eletrodo de trabalho

FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (Fourier transform infrared)

G' – Módulo de armazenamento elástico

G'' – Módulo de armazenamento viscoso

GCD – Curvas galvanostáticas de carga e descarga (Galvanostatic chargedischarge)

GI - Grau de intumescimento

GNS – Nanofolhas de grafeno (graphene nanosheets)

HG - Hidrogel de alginato

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MWCNT – Nanotubos de múltiplas camadas (multi-walled carbon nanotubes)

PANI - polianilina

PVA – Álcool polvinílico

Q_{dl} – Capacitância de dupla camada elétrica

Q_{lf} – Capacitância de baixa frequência

R_{ct} – Resistência de transferência de carga

RE - Eletrodo de referência (Reference electrode)

R_s – Resistência em série

LISTA DE SÍMBOLOS

Σ - Somatório de números

Π - Produtório de números

Δ - Variação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	19
2.2 SUPERCAPACITORES	20
2.2.1 Eletrodos	22
2.2.2 Eletrólitos.....	25
2.2.3 Dispositivo	31
2.3 OTIMIZAÇÃO DE RESPOSTAS MÚLTIPLAS	33
3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	37
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS	38
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS	38
4.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PANI	39
4.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DA PANI EM HIDROGEL.....	40
4.5 CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO SUPERCAPACITOR.....	40
4.6 CARACTERIZAÇÃO E TESTE DE DESEMPENHO DO SUPERCAPACITOR...42	
4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS E SÍNTESE DOS MATERIAIS COMPÓSITOS	42
4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE ALGINATO	44
5.2 ESTUDO DA PANI EM ELETRÓLITO GEL	52
5.3 DESEMPENHO DO DISPOSITIVO SÓLIDO	59
5.4 DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO	63
5.4.1 Planejamento experimental	64
5.4.2 Caracterização morfológica.....	66
5.4.3 Caracterização eletroquímica.....	68
5.5 OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO CUSTO/DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS ...	74
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
REFERÊNCIAS.....	93

ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR.....	96
ANEXO 2 – INFORMAÇÃO ACADÊMICA	102

1 INTRODUÇÃO

No contexto tecnológico a necessidade pelo desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia tem crescido ao longo dos últimos anos, esses dispositivos podem ser aplicados nas mais variadas funções, seja para fornecer energia para dispositivos portáteis como celulares, *notebooks*, e dispositivos vestíveis, como para dispositivos maiores como veículos elétricos.

Os dispositivos de energia mais comuns são as baterias, os capacitores e os supercapacitores. Apesar de cada um apresentar suas vantagens e desvantagens quando comparados com os demais, os supercapacitores são aqueles mais versáteis pois combinam o armazenamento de grandes quantidades de energia das baterias com a rápida velocidade de descarga dos capacitores em diferentes proporções, abrangendo uma vasta gama de aplicações que varia desde sistemas de armazenamento de energias renováveis (eólica e solar principalmente) até fornecimento de energia para carros e ônibus elétricos.

Atualmente os supercapacitores comerciais mais comuns são produzidos utilizando eletrodos de materiais carbonáceos grafíticos, como, por exemplo, carvão ativado e eletrólitos orgânicos, como o tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) dissolvido em acetronitrila. O problema é que esses solventes orgânicos são tóxicos e perigosos ao ambiente, sendo assim, alternativas viáveis para esses supercapacitores devem ser exploradas.

Uma alternativa interessante para os eletrólitos orgânicos são os eletrólitos poliméricos géis, que apesar de apresentarem uma limitação da janela de potencial frente aos orgânicos apresentam a vantagem de serem menos tóxicos e permitirem a construção de dispositivos sólidos, ampliando ainda mais as possibilidades de aplicações. De forma a tornar o eletrólito ainda mais atrativo do ponto de vista ambiental, é interessante utilizar polímeros naturais, como, por exemplo, o alginato de sódio.

Além do eletrólito, é necessário desenvolver um eletrodo que seja comercialmente atrativo. Para isso, a relação entre o custo e o desempenho do dispositivo deve ser levada em consideração. A utilização de materiais híbridos entre polímeros condutores e materiais carbonáceos grafíticos possui o potencial de melhorar a capacitância devido aos processos faradaicos dos polímeros condutores,

ao mesmo tempo que aumenta a durabilidade ao diminuir o estresse mecânico que os polímeros condutores sofrem durante os processos de carga e descarga.

A polianilina (PANI) é um polímero condutor amplamente estudado e apresenta diversas vantagens como baixo custo e facilidade de síntese, além disso a literatura reporta diversas metodologias para a combinação de PANI com materiais carbonáceos grafíticos.

Dentre materiais grafíticos os mais comumente reportados em trabalhos acadêmicos são o grafeno e nanotubos de carbono (CNT), porém o grafite também é um material dessa classe que se apresenta promissor devido ao seu baixo custo. Embora materiais mais baratos e igualmente promissores sejam reportados, é interessante não só a comparação do grafite com os materiais de custo mais elevado, como também entender possíveis interações que ocorrem entre os materiais aqui citados.

Com base no que foi descrito nos parágrafos anteriores, este trabalho apresenta um estudo de desenvolvimento de um eletrólito gel baseado em alginato de sódio e compatível eletroquimicamente com o polímero condutor polianilina (PANI), além disso o trabalho apresenta o desenvolvimento de um eletrodo híbrido entre PANI e três materiais grafíticos: grafite, MWCNT e grafeno. O eletrodo híbrido foi otimizado através da utilização de ferramentas quimiométricas levando em consideração a sua composição em termos de desempenho e custo, de forma a obter a melhor relação custo/desempenho para o eletrodo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

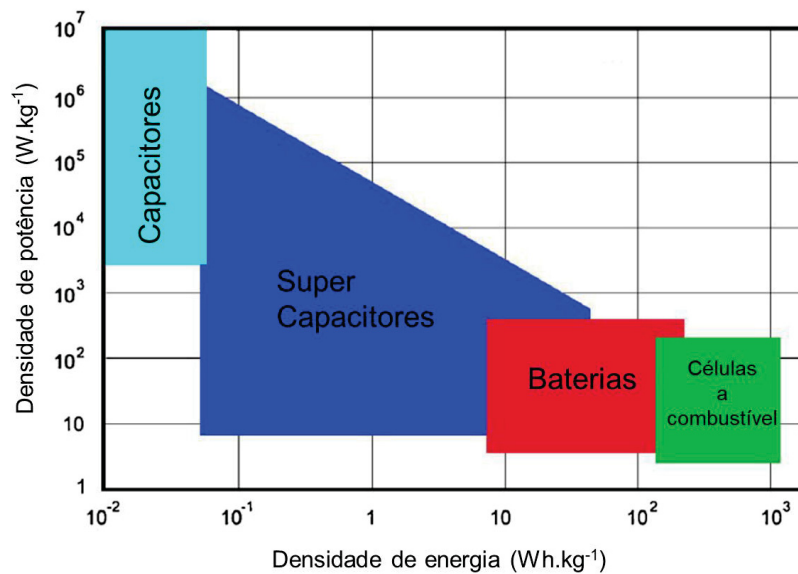
2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Dispositivos de armazenamento de energia, como o nome propõe, são aqueles utilizados para de alguma forma, armazenar energia elétrica permitindo sua utilização posteriormente. Atualmente os dispositivos de armazenamento de energia mais conhecidos são as baterias e os capacitores, amplamente empregados em diversos setores da tecnologia [1,2]. Contudo, esses dispositivos apresentam vantagens e desvantagens, sendo preferíveis para algumas e não para outras aplicações. Por exemplo as baterias são capazes de armazenar uma grande quantidade de energia e entregar essa energia ao em uma janela de tempo elevada, por outro lado, capacitores podem liberar a energia de forma rápida, mas armazenam pouca energia. Supercapacitores são dispositivos que tentam preencher a lacuna entre capacitores e baterias, permitindo um acúmulo de grandes quantidades de energia e altas taxas de carga e descarga.

A Figura 1 conhecida como diagrama de Ragone classifica os diferentes dispositivos de armazenamento de energia segundo duas grandezas: a energia armazenada por unidade de massa ou área (densidade de energia); e a potência gerada por unidade de massa ou área (densidade de potência). Neste diagrama podemos notar como supercapacitores são dispositivos de importante desenvolvimento tecnológico devido a vasta área que representam, e será o dispositivo de interesse deste trabalho.

Algumas das vantagens da utilização de supercapacitores incluem sua alta velocidade de carga e descarga, alta eficiência, ampla faixa de temperatura de operação ($-40 \sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$), longo ciclo de vida (acima de 100.000 ciclos), e seu baixo custo [3]. Neste trabalho o dispositivo de armazenamento de energia de interesse serão os supercapacitores.

Figura 1 - Diagrama de Ragone.



Fonte: Traduzido da referência [4].

2.2 SUPERCAPACITORES

Usualmente, supercapacitores são classificados em função do mecanismo de armazenamento de energia em duas categorias: os EDLCs (do inglês, *Electric Double Layer Capacitors*) e os pseudocapacitores [5,6].

O mecanismo de funcionamento de um EDLC pode ser explicado a partir da grandeza física capacitância (C) que é definida como a razão da carga positiva (Q) armazenada em função da diferença de potencial (V), como apresentado na Equação 1 [7]. A Equação 2 apresenta como a capacitância pode ser calculada para um capacitor convencional no arranjo geométrico de placas paralelas em que fica evidente a dependência da capacitância com a área da superfície condutora (A), da distância entre as placas (d) e da constante dielétrica (ϵ_0) [7,8].

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{Equação 1})$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (\text{Equação 2})$$

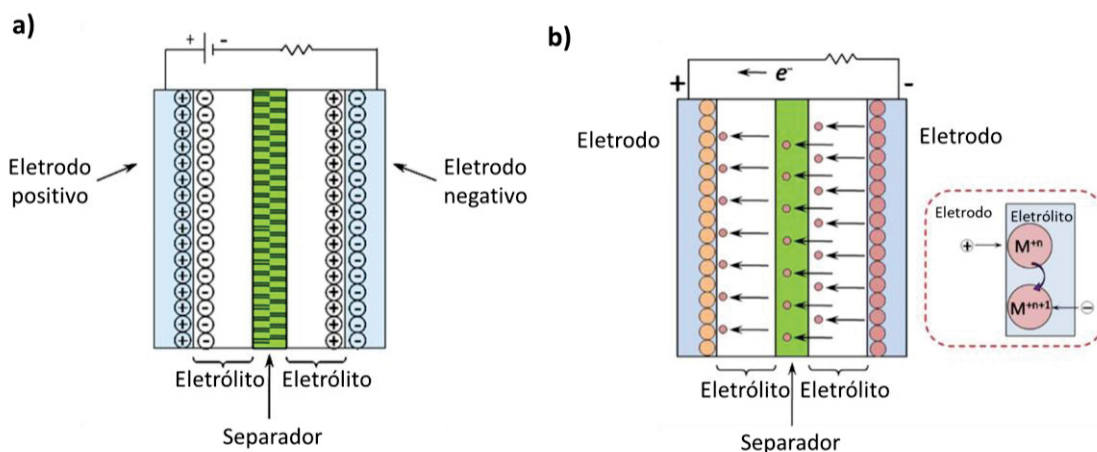
O início dos estudos da construção de capacitores data de 1746 pelo professor Pieter Van Musschenbroek, mas os materiais estudados nessa época apresentaram uma capacitância muito limitada. Em 1853 os estudos de Hermann Von

Helmholtz levaram a descoberta da atualmente chamada dupla camada de Helmholtz, que impulsionou o desenvolvimento de supercapacitores ao levantar a hipótese da criação de dispositivos usando materiais porosos e de alta área (aumento de A) sendo que a separação de cargas ocorresse na interface do eletrodo e do eletrólito (dupla camada de Helmholtz) obtendo uma distância (d) em escala nanométrica, o que elevaria consideravelmente a capacitância. Baseado nesse fenômeno e utilizando materiais carbonáceos como eletrodos, a *General Electric* depositou a primeira patente de supercapacitores em 1957 [9,10].

Diferentemente dos EDLCs, que se baseiam em um fenômeno físico (separação de cargas), os pseudocapacitores atuam através de reações químicas de oxirredução, semelhantemente às baterias. Neste, o dispositivo é carregado através da aplicação de uma diferença de potencial, que causa uma perturbação no estado de oxidação de equilíbrio do material. Após cessar a aplicação da diferença de potencial, o material tende a voltar ao seu equilíbrio promovendo reações reversíveis. Essas reações promovem transferências de elétrons que podem ser aproveitadas em um circuito elétrico [11–13].

Na Figura 2a é ilustrado a separação de cargas que ocorre em um EDLC ao ser carregado, onde ânions se acumulam na interface do eletrodo positivo e cátions na interface do eletrodo negativo. Na Figura 2b é representado o esquema de um pseudocapacitor no processo de descarga em que ocorre, além do transporte de elétrons pelo circuito, a movimentação dos íons para promover o balanço eletrostático da solução.

Figura 2 - Esquema do funcionamento de carga de um EDLC (a) e de descarga de um pseudocapacitor (b).



Fonte: Adaptado da referência [14].

As diferenças entre os mecanismos de armazenamento de energia, levam a diferentes vantagens no uso de cada um. Os EDLCs normalmente apresentam maior velocidade nos ciclos de carga e descarga, o que leva à uma maior densidade de potência. Além disso, o dispositivo tende a ser mais durável uma vez que não é desgastado através de reações de oxirredução, como no caso dos pseudocapacitores. Por outro lado, essas reações fazem com que os pseudocapacitores apresentem maior densidade de energia do que os EDLCs [8,15]. Vale citar que, apesar de serem mecanismos distintos, eles podem ocorrer de forma simultânea, sendo mais comum que pseudocapacitores também sejam altamente influenciados pela área superficial por também apresentarem contribuição capacitiva do tipo EDLC.

Uma vez explicado os mecanismos de funcionamento dos supercapacitores, se faz necessário discorrer acerca dos componentes necessários para desenvolver um dispositivo dessa classe. Dentre os diferentes componentes de um supercapacitor o eletrodo e o eletrólito, aqui citados, merecem destaque por possuírem um maior impacto no desempenho, custo e aplicações do dispositivo. As próximas seções tratarão de explicar suas funções, bem como justificar a escolha dos materiais utilizados durante a realização deste trabalho.

2.2.1 Eletrodos

Os eletrodos comandam a maioria das propriedades eletroquímicas dos supercapacitores [16]. De uma forma geral, eles devem ser constituídos de materiais que possuam alta condutividade, estabilidade térmica, resistência a corrosão e elevada área superficial. Além disso, é desejável que esses sejam materiais amigáveis ao meio ambiente e de baixo custo [3].

Apesar das características citadas serem almejadas tanto para eletrodos que constituam pseudocapacitores, quanto EDLCs, existem particularidades ligadas aos mecanismos de armazenamento de energia. Por exemplo, os EDLCs possuem uma influência direta do aumento da área superficial na capacitância, uma vez que quanto maior a área, mais carga será acomodada na interface e maior a capacitância. Para os pseudocapacitores o conceito de área superficial eletroativa, isto é, a área do eletrodo que está efetivamente exposta às reações eletroquímicas, passa a ser mais relevante que a área superficial em si, ou seja, mais vale expor os sítios eletroativos do material, do que apenas aumentar a área superficial do eletrodo [3,17].

Diversas tentativas foram realizadas para encontrar materiais que melhor explorem as propriedades de armazenamento de energia dos supercapacitores. Os materiais carbonáceos grafiticos (nanotubos de carbono, grafeno, carbono ativado etc.), possuem grande destaque na produção de eletrodos para EDLCs por serem inertes, apresentarem boa condutividade e alta área superficial. Para pseudocapacitores, se destacam óxidos de metais de transição (RuO_2 , NiO , MnO_2 etc.) e polímeros condutores (polipirrol, polianilina, politiofeno etc.), que possuem como vantagem a alta reversibilidade de suas reações de oxirredução. Também são estudados eletrodos compósitos que combinam diferentes materiais para que o dispositivo apresente um melhor desempenho [3,16]. Uma estratégia muito utilizada é combinar materiais carbonáceos com polímeros condutores unindo os mecanismos de EDLC com o pseudocapacitivo.

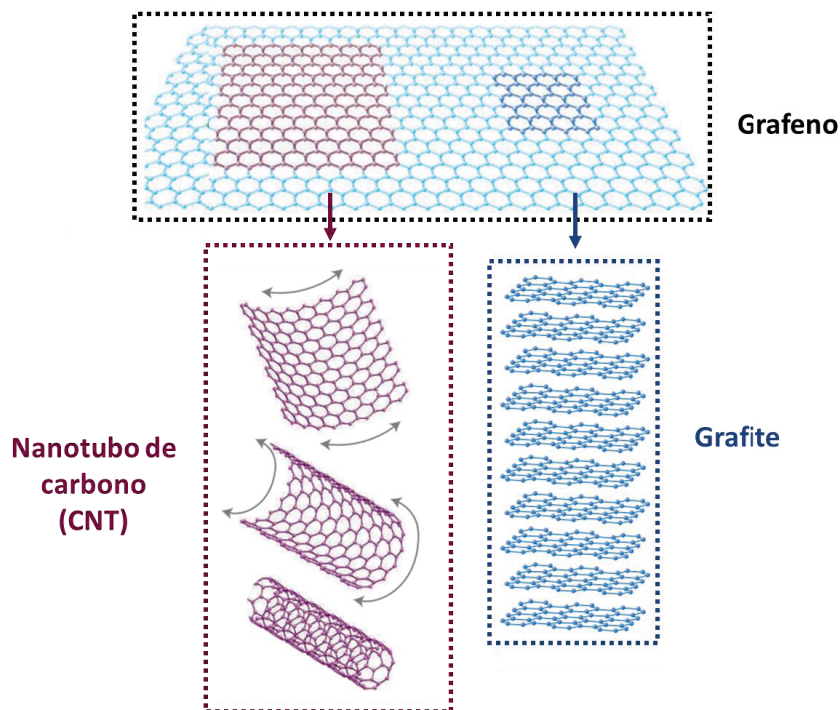
A PANI é um dos polímeros condutores mais promissores e aplicados para pesquisa em supercapacitores, devido a sua estabilidade ambiental, alta pseudocapacitância teórica, flexibilidade mecânica, múltiplos processos de oxirredução, facilidade de dispersão em diversos solventes, e sua habilidade única de dopagem através de protonação e desprotonação [10,18–20].

Embora, como mencionado a PANI apresente uma alta pseudocapacitância teórica (cerca de 2000 F g^{-1})[21], os valores em aplicações práticas não são tão elevados. Isso ocorre devido à baixa estabilidade de ciclo do polímero e das reações eletroquímicas que não ocorrem no polímero como um todo, ou seja, nem todos os sítios eletroativos estão expostos. Para contornar essa situação, uma das estratégias é a utilização de conformações nanoestruturadas de PANI que aumentem a área eletroativa do material [18]. Outra estratégia é a utilização de nanocompósitos, ou seja, a combinação da PANI com outros nanomateriais, como grafeno, e nanotubos de carbono (CNT, do inglês, *Carbon Nanotubes*), que podem facilitar a transferência de carga, além de poderem induzir mudanças morfológicas [22].

Grafeno e CNT são materiais carbonáceos grafiticos muito utilizados na construção de dispositivos EDLCs, principalmente devido a sua porosidade, que levando a uma elevada área superficial, além de boa condutividade que podem chegar a 2000 S cm^{-1} para ambos os materiais [23]. Ambos os materiais são considerados alótropos de carbono e apresentam uma estrutura muito semelhante ao grafite. Na verdade, o grafite pode ser visto como várias camadas de grafeno empilhadas,

enquanto os CNT podem ser considerado como a estrutura de grafeno enrolada em forma de tubo como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Estruturas de diferentes materiais carbonáceos grafiticos



Fonte: Adaptada da referência [24]

A combinação de PANI e materiais carbonáceos grafiticos é interessante não só pelo aumento da capacitância, mas também devido ao efeito sinérgico entre os materiais, melhorando a condutividade, e estabilidade química e mecânica da PANI. Por exemplo, Yan e colaboradores [25] sintetizaram quimicamente um material compósito utilizando PANI, CNT e nanofolhas de grafeno (GNS, do inglês, *Graphene Nanosheets*) obtendo um valor máximo de capacitância de 1046 F g^{-1} para o compósito PANI/GNS e 1035 F g^{-1} para o compósito PANI/CNT/GNS, embora o valor de capacitância para o compósito sem CNT seja levemente superior, os autores reportam uma retenção da capacitância após 1000 ciclos muito inferior para este material, sendo igual a 33% para PANI/GNS contra 94% para PANI/CNT/GNS [25].

O aumento considerável de artigos publicados envolvendo esse tema, como apontado por Wang e colaboradores [26], demonstra como a estratégia de combinar materiais carbonáceos e polímeros condutores tem se mostrado promissora. Por exemplo, ao pesquisar por “polyaniline AND carbon AND supercapacitor” na plataforma SciFinderⁿ, esta retorna um total de 1567 artigos de pesquisa, sendo que

86% destes foram publicados entre 2013 e 2022. Sendo que em 2013 foram publicados 81 artigos e 146 em 2022.

Porém, a utilização de materiais como CNT e grafeno encarece o desenvolvimento desses dispositivos devido ao seu alto custo. Uma alternativa mais barata é o grafite, que apesar de possuir uma condutividade inferior à do grafeno devido a sua anisotropia é um material barato, de fácil aquisição e que pode ser promissor como modificador para polímeros condutores [23,24]. De forma comparativa os preços por grama de reagentes em dólar por grama (segundo cotação do dia 11 de março de 2023) foi de US\$60,95 (R\$318,18), US\$0,48 (R\$2,50) e US\$ 0,015 (R\$0,08) para MWCNT, grafeno e grafite, respectivamente [27–29].

Para desenvolver um dispositivo de baixo custo, o método de síntese a ser empregado deve ser barato, reproduzível, e que utilize baixas quantidade de reagentes e processos diminuindo também o impacto ambiental. Neste trabalho, será estudada a formação de um compósito entre PANI, grafeno, nanotubos de carbono e grafite utilizando um planejamento de misturas. Essa abordagem permite estudar e comparar as diferentes contribuições dos materiais carbonáceos para o sistema, além de estudar o grafite como material de baixo custo e promissor para aplicações na eletroquímica. Vale ressaltar que o estudo da combinação de três materiais carbonáceos grafiticos simultaneamente com um polímero condutor é raramente encontrado na literatura, além do mais a abordagem de estudo desses materiais utilizando a abordagem de planejamento experimental para supercapacitores não foi reportada.

2.2.2 Eletrólitos

Além do eletrodo, o eletrólito é outro componente chave para o desempenho de um supercapacitor, influenciando na transferência e balanceamento das cargas através da locomoção dos íons em seu interior [15,30].

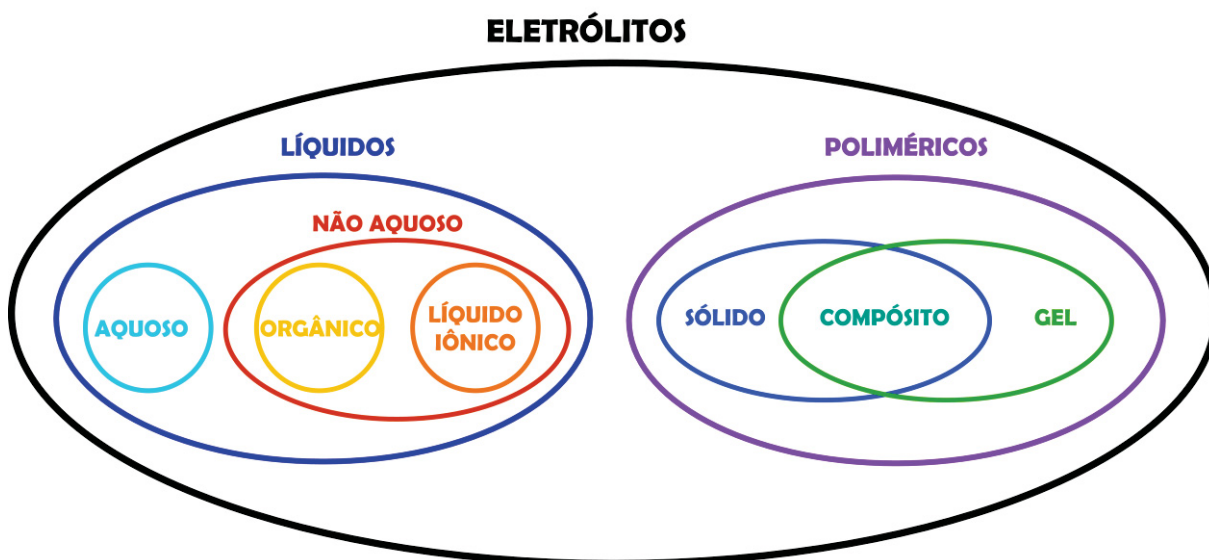
Em supercapacitores, o eletrólito possui um papel fundamental na formação da dupla camada elétrica, na janela de potencial do dispositivo, e em diversas outras propriedades, como a densidade de potência, densidade energética e a resistência equivalente em série (ESR do inglês, *Equivalent Series Resistance*). Sendo assim, para se obter um dispositivo de alto desempenho diversas características devem ser levadas em consideração na escolha do eletrólito. Algumas das características do

eletrólito que impactam as propriedades dos supercapacitores são: estabilidade eletroquímica; ponto de ebulição e fusão; tamanho dos íons presentes; e a interação dos íons com o material do eletrodo. Essas características impactam desde fatores de durabilidade do dispositivo, por exemplo, a estabilidade térmica e capacidade de ciclo, até fatores de desempenho como densidade de potência e de energia (ZHONG et al., 2015).

Os eletrólitos também precisam ser eletroquimicamente compatíveis com os eletrodos que compõe o supercapacitor. Para ELDCs é importante que o tamanho dos íons no eletrólito e os tamanhos dos poros do eletrodo sejam compatíveis. Para pseudocapacitores é importante que o eletrólito garanta as condições químicas necessárias para que as reações de oxirredução ocorram de forma reversível e, se possível, facilitada. Além disso é importante que o eletrólito seja quimicamente compatível com os demais componentes do supercapacitor, evitando reações paralelas que possam diminuir a durabilidade, ou danificar a integralidade do dispositivo.

Os eletrólitos podem ser divididos em duas grandes categorias, os líquidos e os poliméricos. Os eletrólitos líquidos são subdivididos em: aquosos; orgânicos; e líquidos iônicos. Enquanto os eletrólitos poliméricos em sólido e semi-sólidos conforme a Figura 4[6,30].

Figura 4 - Divisão de eletrólitos líquidos e poliméricos



Fonte: O autor

Os eletrólitos aquosos apresentam maior condutividade, menor resistência e maior facilidade de manipulação que os demais eletrólitos líquidos, entretanto

apresenta uma janela de potencial estreita ($\sim 1,2$ V) devido aos processos de oxirredução da água. Por esse motivo são menos utilizados em dispositivos comerciais, apesar de serem o foco das pesquisas acadêmicas [5,13,16,30].

Os eletrólitos orgânicos apresentam maior janela de potencial que os eletrólitos aquosos (entre 2,5 e 2,8 V) devido a sua maior estabilidade química, contudo, a solubilização de sais nesses eletrólitos é baixa, o que acaba por limitar a condutividade do meio, além de serem potencialmente inflamáveis. Apesar de suas desvantagens práticas, os dispositivos comerciais são, em sua maioria, compostos por eletrólitos dessa natureza. Isso se justifica pelos altos valores de densidade de energia (DE) e de potência (DP) que esses eletrólitos possibilitam devido a amplitude de sua janela de potencial. As equações 3 e 4 apresentam o cálculo da DE e DP em que C é a capacitância, ΔV a diferença de potencial de operação do dispositivo e Δt o tempo que o dispositivo leva para descarregar. Essas grandezas serão mais detalhadamente discutidas na seção de resultados e discussão.

$$DE = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2} \quad (\text{equação 3})$$

$$DP = \frac{DE}{\Delta t} \quad (\text{equação 4})$$

Por sua vez, os líquidos iônicos apresentam uma janela de potencial que, em alguns casos, são superiores a 3,0 V. Além disso a condutividade é superior à dos eletrólitos orgânicos, o que os torna um eletrólito bastante atrativo. Entretanto, o elevado custo de fabricação e manipulação dos líquidos iônicos, que requer muitas vezes a utilização de atmosferas inertes para evitar a contaminação destes por água, tornam a aplicação de líquidos iônicos em dispositivos comerciais inviável frente aos demais eletrólitos líquidos [6,13].

Nos últimos anos, a miniaturização de diversos dispositivos e o aumento da necessidade de fontes de energia para eletrônicos vestíveis e portáteis, impulsionaram a busca por um eletrólito que aumentasse a segurança quanto a vazamentos, facilitasse o empacotamento e a fabricação de dispositivos menores. Os eletrólitos poliméricos atendem essa demanda, porém, apresentam limitações de desempenho devido a redução da mobilidade iônica e aumento da viscosidade.

A estratégia mais abordada atualmente para a síntese de eletrólitos sólidos é o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos que são divididos em: eletrólitos de

polímero sólido; e eletrólitos de polímero gel. Os eletrólitos de polímero sólido apresentam uma extensa janela de potencial, uma vez que essa janela passa a ser limitada pela estabilidade eletroquímica do polímero e não do solvente, por outro lado, a ausência de um solvente limita consideravelmente a mobilidade iônica e a condutividade desses materiais. Por sua vez, os eletrólitos de polímero gel, classificados como *quasi*-sólidos, apresentam uma janela de potencial mais estreita devido a presença de solventes na composição do gel polimérico, contudo isso eleva a mobilidade iônica e a condutividade sem que se percam as propriedades mecânicas desejadas para aplicações de dispositivos sólidos. [15,31].

Com o objetivo de desenvolver um dispositivo de alto desempenho, que supra as necessidades tecnológicas mencionadas e não seja agressivo ao meio ambiente, eletrólitos de polímero gel chamados de hidrogéis têm sido explorados no desenvolvimento de supercapacitores.

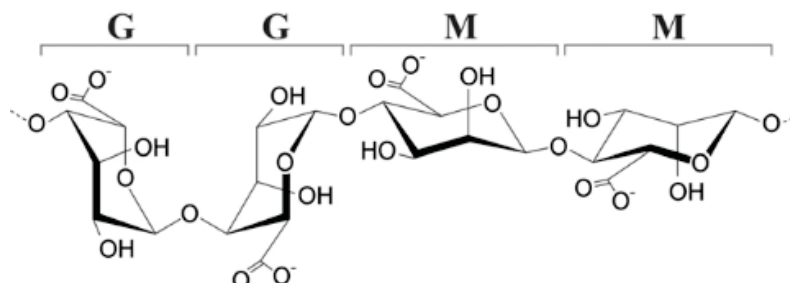
Hidrogéis podem ser definidos como um sistema de dois ou mais componentes criando uma rede polimérica tridimensional sendo que a água preenche os espaços entre as cadeias do polímero. Esses materiais têm sido estudados por décadas e possuem as mais variadas aplicações, como, por exemplo, o uso em carreadores de fármacos, engenharia de tecido, e em produtos de higiene [32]. Tanto polímeros sintéticos, como o álcool polvinílico (PVA), quanto polímeros naturais, como o alginato (ALG), têm sido estudados para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Até o momento, o PVA é o polímero mais aplicado para a síntese de eletrólitos géis, isso porque os hidrogéis sintetizados a partir desse polímero apresentam propriedades mecânicas notáveis podendo ser esticados, resistindo à aplicação de forças em diferentes sentidos, entre outras [33]. Contudo, visando o desenvolvimento sustentável e uma melhora na biossegurança de supercapacitores, é interessante desenvolver novos eletrólitos baseados em polímeros de origem natural. Dentre os diferentes polímeros naturais que podem ser utilizados para a formação de hidrogéis, o alginato (ALG) é um dos mais utilizados, com aplicações principalmente na área da biomedicina e da farmácia, mas com pouco estudo relacionado ao seu uso como eletrólito.

ALG é um polissacarídeo extraído de diferentes algas marinhas castanhas da classe *Phaeophyceae* [34] e se apresenta como uma família de copolímeros lineares compostos pelos monômeros ácido β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G), que se

polimerizam por meio de ligações (1-4) glicosídicas como representado na Figura 5. Os blocos constituintes do ALG podem ser unidades consecutivas de G (GGGG), consecutivas de M (MMMM), ou alternadas (GMGM)[35,36].

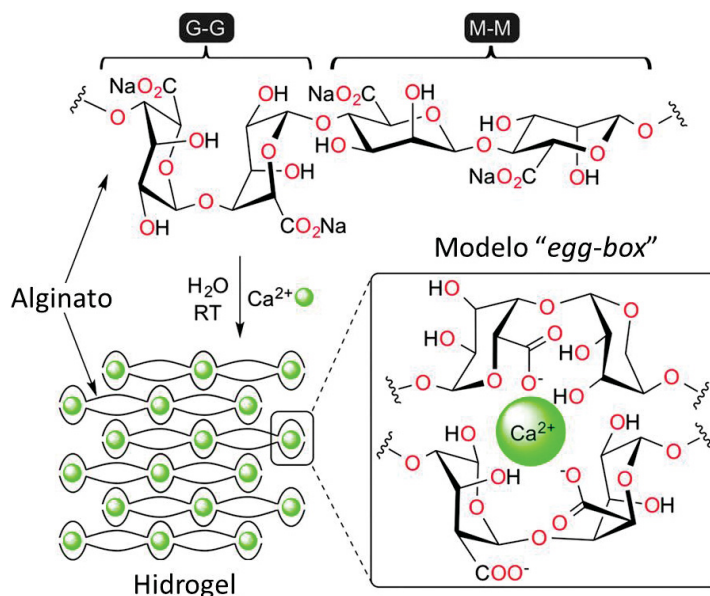
Figura 5 - Representação das estruturas G e M polymerizadas nas formas GG, GM e MM.



Fonte: Imagem adaptada da referência [36]

Uma das propriedades mais interessantes do ALG é a capacidade de reticular na presença de cátions bi e trivalentes como Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} . Esse processo de reticulação iônica pode ser explicado pelo modelo *egg-box* [37]. Nesse modelo os grupos oxigenados interagem eletrostaticamente com os cátions formando estruturas semelhantes a Figura 6 [35,37].

Figura 6 - Representação esquemática do modelo de ligação iônica cruzada, conhecido como *egg-box*.

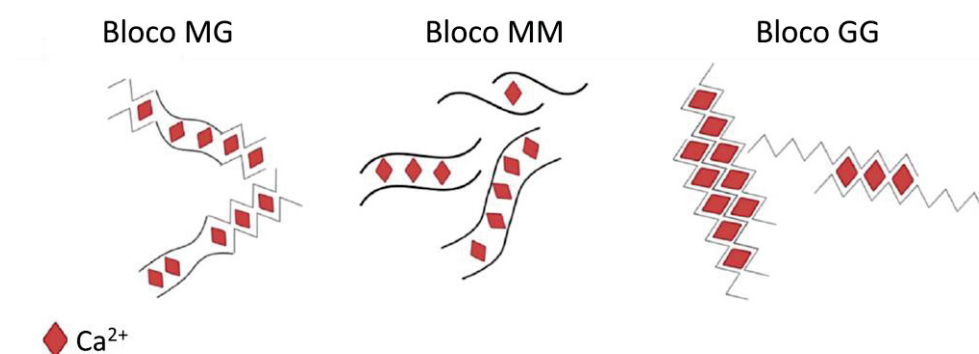


Fonte: Imagem extraída da [38]

Além da massa molar a proporção e distribuição dos grupos G e M no polímero impactam diretamente nas propriedades e até mesmo na capacidade de

reticulação do mesmo. A fração molar de grupos G é particularmente importante sendo que em frações molares abaixo de 20 % se torna impossível a formação de géis[39]. Isso ocorre porque apenas blocos formados por grupos G possuem a conformação necessária para formar as estruturas *egg-box*. Blocos MG ou MM, apesar de interagirem com os cátions, o fazem de uma forma muito menos efetiva, sendo que para este último a interação é pouquíssimo efetiva devido a estereoequímica, como ilustrado na Figura 7 [37,39].

Figura 7 - Representação das formas de interação entre diferentes blocos da cadeia do alginato de sódio com o íon de Ca^{2+} .



Fonte: Imagem adaptada da referência [37].

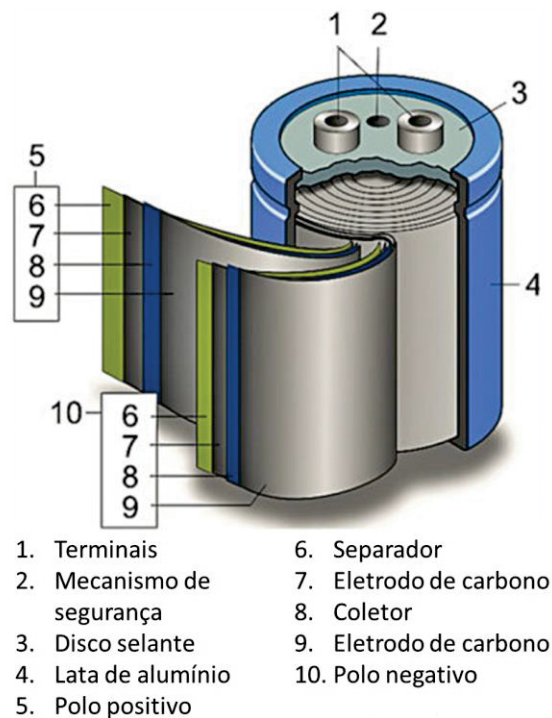
Recentemente, alguns trabalhos passaram a explorar hidrogéis de ALG para atuarem como eletrólito e separador em supercapacitores. Por exemplo, Zeng e colaboradores construíram um supercapacitor utilizando como eletrodo um biocarvão de alga, e hidrogel de alginato como eletrólito [40]. Uma estratégia mais comumente reportada é a utilização de copolímeros para a formação de hidrogéis, como relatado por Zhao e colaboradores [41] que prepararam um hidrogel baseado em ALG e quitosana. O hidrogel apresentou boa condutividade iônica (51 mS cm^{-1}) e o supercapacitor construído utilizando nanofibras de PANI como eletrodo apresentou capacitância máxima de $234,6 \text{ F g}^{-1}$ com retenção da capacitância de 95,3% após 1000 ciclos [41].

Neste projeto se objetiva o preparo de um eletrólito totalmente renovável a partir de ALG sem polímeros auxiliares de forma a simplificar o processo e reduzir custos de fabricação. O ALG é um polímero natural promissor frente aos demais como eletrólito compatível com PANI uma vez que pode ser reticulado com diferentes íons, além de permitir o preparo de géis em pH ácido, o que contribui com a eletroquímica da PANI.

2.2.3 Dispositivo

A Figura 8 apresenta uma ilustração de um supercapacitor comercial, nela podemos observar, além do eletrodo e do eletrólito, outros componentes que também possuem papéis fundamentais na constituição de um supercapacitor. Nesta configuração normalmente o separador é embebido no eletrólito a ser utilizado.

Figura 8 - Visão expandida de um supercapacitor comercial.



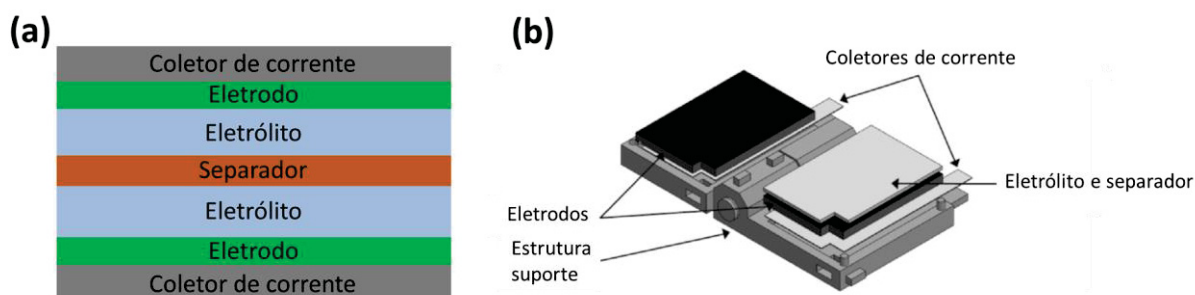
Fonte: Adaptado da referência [42]

O separador (6) é um componente importante que separa o eletrodo negativo do eletrodo positivo, evitando o curto-circuito. Uma vantagem da utilização de eletrólitos semi-sólidos é que podem atuar tanto como eletrólito, quanto como separador. Outro componente importante são os terminais e o coletor de corrente (1 e 8), que são usualmente placas metálicas que atuam como o meio de condução, possibilitando a interação dos eletrodos com o circuito elétrico em questão. Por fim, o último componente é o “corpo” do dispositivo, isto é, o material que envolve o supercapacitor organizando todos os componentes, na Figura 8 é representado pela lata de alumínio (4) [43,44].

Vale ressaltar que todos os componentes até aqui mencionados devem apresentar compatibilidade química entre si. Por exemplo, o coletor de corrente deve possuir compatibilidade com o eletrodo de forma que a condução eletrônica ocorra sem resistência (perda de energia), por sua vez o eletrólito também deve ser selecionado de forma que não ocorram reações paralelas, como reações de oxidação, entre o eletrólito e o coletor de corrente ou o material que envolve o dispositivo, possibilitando a manutenção da integridade física e química destes. Por esses motivos apresentados, a construção de um supercapacitor deve ser planejada cuidadosamente.

Além do que foi mencionado, outro aspecto que deve ser planejado durante o desenvolvimento de um supercapacitor é o *design*, ou seja, como os componentes serão organizados. Dentre os diversos *designs* possíveis, três possuem destaque sendo eles: planar, cabos e camadas. O *design* de camadas (Figura 9a), também chamado de sanduíche, tem sido o mais utilizado por ser simples e possibilitar mais variações geométricas, podendo ser enrolado no formato cilíndrico como na Figura 8, ou ser montado na forma de um botão [44,45].

Figura 9 – (a) Esquema da montagem de um supercapacitor com *design* em camadas. (b) Projeto de supercapacitor fabricado via impressão 3D.



Fonte: Adaptado da referência [46]

Outro aspecto importante do *design* em camadas é a possibilidade de aplicação em dispositivos flexíveis, que podem ser aplicados em telas flexíveis, peles eletrônicas, sensores implantáveis e dispositivos vestíveis. Um supercapacitor flexível, leve, de baixo custo e seguro é extremamente atrativo do ponto de vista tecnológico e comercial [47–49].

Apesar do modelo de fabricação de supercapacitores em camadas ser conhecido, poucos trabalhos reportam métodos para a selagem desse material, de modo que o dispositivo esteja de fato pronto para uso. Isto é, a finalização do dispositivo em um invólucro que o proteja mecânica e fisicamente de interferências

externas. A utilização de manufatura aditiva (impressão 3D) é uma alternativa interessante para a selagem do dispositivo. No trabalho de Tanwilaisiri e colaboradores [46], os autores apresentam um dispositivo fabricado através de impressão 3D, que conta com uma estrutura de suporte dobrável que envolve o dispositivo, como pode ser visto na Figura 9b.

Desta forma, o presente trabalho visa o desenvolvimento completo de um supercapacitor. Para isso será utilizado um coletor de corrente flexível de malha de aço, que é um material leve, barato e quimicamente resistente. Neste material será depositado PANI, escolha justificada pelas propriedades mecânicas e químicas desse polímero condutor. De forma a deixar o dispositivo mais compacto, seguro, e ambientalmente amigável, será utilizado um eletrólito gel atóxico baseado em alginato de sódio, e como acabamento do dispositivo seus componentes serão montados em um compartimento compacto produzido através de impressão 3D.

2.3 OTIMIZAÇÃO DE RESPOSTAS MÚLTIPLAS

O planejamento experimental é uma estratégia poderosa que possibilita a avaliação de dados experimentais de maneira robusta, e levando em consideração informações estatisticamente relevantes, e quando aplicadas as ferramentas matemáticas corretas, permite extrair informações do sistema de forma mais precisa, e até mesmo prever resultados de experimentos a serem realizados [50,51].

Como o interesse desse trabalho não é somente otimizar o custo/desempenho do dispositivo, mas também permitir um estudo e comparação do grafite com os demais materiais carbonáceos grafiticos (MWCNT e grafeno), a estratégia de utilizar um planejamento de misturas é interessante. O planejamento de misturas permite entender como cada componente da composição interfere no parâmetro de resposta analisado, além das interações que podem ou não surgir entre as componentes [50].

No geral, planejamentos experimentais são pouco reportados na área da eletroquímica, muito menos o planejamento de misturas, não sendo encontrado nenhum outro trabalho na área de supercapacitores que utilize desta estratégia até momento de escrita da dissertação.

Como este trabalho objetiva o estudo de três materiais carbonáceos, e suas possíveis interações entre si e com o polímero condutor, neste trabalho foi utilizado um planejamento de misturas com três componentes, com a proporção de PANI sendo

mantida constante. O planejamento de misturas é ideal para o estudo de composição dos eletrodos em termo de proporção, sendo esperado que, mantendo-se a proporção resultados semelhantes devam ser obtidos mesmo com variações na massa total utilizada. No caso de planejamentos fatoriais, devido a ausência da condição de contorno (soma das composições igual a 100%) as respostas podem variar mesmo que a proporção entre as variáveis estudadas seja variada [50].

Neste trabalho foi utilizado o planejamento ternário cúbico de centroide *simplex*, a vantagem desse tipo de planejamento é que ele prevê interações de primeira, segunda e terceira ordem, isto é, as influências de cada um dos materiais individualmente e possíveis efeitos sinérgicos que surjam quando combinados dois ou três materiais simultaneamente. Além disso, o uso do centroide simplex permite uma simplificação do modelo cúbico completo, levando a realização de 7 ao invés de 10 experimentos [50].

Além da escolha do modelo de planejamento a ser utilizado, é preciso determinar a resposta a ser avaliada. Visando a otimização da relação custo/desempenho ao menos dois parâmetros de resposta estarão envolvidos (um para o custo e outro para o desempenho) então é necessário saber como combinar essas respostas de modo a realizar a otimização.

Das estratégias para avaliar múltiplas respostas, cabe destacar duas: o método gráfico e a função de desejabilidade. Para esse primeiro são geradas superfícies de resposta para as diferentes respostas analisadas e, então, esses gráficos são combinados (sobrepostos) de modo a permitir a visualização das composições de interesse em apenas uma única figura. Essa primeira estratégia, apesar de prática, apresenta uma limitação: é difícil aplicar essa estratégia quando se tem mais de duas ou três respostas para serem analisadas, principalmente se as composições ótimas estiverem muito distantes graficamente.

O uso da função de desejabilidade resolve esse problema ao transformar diferentes respostas em um valor único chamado desejabilidade global que varia de 0 a 1, sendo 0 um resultado nada desejado e 1 o resultado ideal [51]. A estratégia de transformar várias respostas em uma só é interessante até do ponto de vista industrial, uma vez que se um produto tiver bons resultados em diversas propriedades, mas falhar em determinada propriedade considerada imprescindível para o sistema, esse produto é considerado indesejável. O que também se aplica ao desempenho de um supercapacitor.

Esta seção não tem como objetivo descrever profundamente as teorias e equações relacionadas com ao planejamento experimental ou mesmo a otimização de múltiplas respostas, mas sim apresentar as equações fundamentais para entendimento dos resultados que serão apresentados futuramente.

Dentre diferentes funções de desejabilidade a mais utilizada é a de Derringer e Suich, descrita inicialmente em 1980. O primeiro passo para utilizar essa estratégia é definir quais serão as respostas a serem otimizadas e se o objetivo é maximizar, minimizar ou atingir um valor específico e então calcular os valores de desejabilidade individuais. No exemplo de o eletrodo para supercapacitor a capacitância deve ser maximizada enquanto o custo deve ser minimizado.

Os valores de desejabilidade individuais podem ser obtidos através de três diferentes equações, uma para minimizar (equação 5), uma para maximizar (equação 6) e outra para atingir um valor específico, sendo essa última não será discutida nessa dissertação.

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{U_i - L_i}\right)^s & \text{se } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 1 & \text{se } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad \text{Equação 5}$$

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 1 & \text{se } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{U_i - \hat{y}_i(x)}{U_i - L_i}\right)^t & \text{se } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{se } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad \text{Equação 6}$$

Nas equações apresentadas temos praticamente os mesmos parâmetros com exceção de s e t, que possuem a mesma função e serão discutidos simultaneamente. A desejabilidade de uma resposta é dada por $d_i(\hat{y}_i(x))$, sendo $\hat{y}_i(x)$ a resposta de um experimento para uma variável x. A constante U_i é definida como o valor superior, isto é, o valor máximo desejável para uma resposta específica. Quanto mais próximo de U_i a resposta estiver, mais próximo de 0 será a desejabilidade se utilizada a equação para minimizar (Equação 6) e mais próximo de 1 se utilizada a equação para maximizar (Equação 5). De forma semelhante L_i define o valor inferior, isto é, o valor mínimo desejável. Por fim, t e s são constantes que definem o quão linear será a variação da desejabilidade em termos de U e L sendo que o valor de s ou t igual a 1 significa uma variação linear [51].

Por fim, a desejabilidade global (D) é dada pela média geométrica das desejabilidades individuais, conforme apresentado na equação 7, sendo r_i o quão relevante é cada um dos parâmetros individualmente para a desejabilidade global podendo variar de 1 a 5, sendo que quanto maior, mais importante aquele parâmetro, se torna frente aos demais.

$$D = \left(\prod_{i=1}^n d_i^{r_i} \right)^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad (\text{Equação 7})$$

O valor de desejabilidade global é utilizado como a resposta única do sistema, e as avaliações do planejamento são realizadas de forma semelhante aos planejamentos com respostas individuais, tais como ANOVA e superfície de respostas.

3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolvimento de um dispositivo supercapacitor de estado *quasi*-sólido desde o eletrólito gel até o eletrodo baseado em compósitos de polianilina e materiais carbonáceos grafíticos, visando a otimização da relação custo/desempenho.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar um hidrogel baseado em alginato de sódio;
- Caracterizar o hidrogel de alginato de sódio;
- Sintetizar a polianilina por via eletroquímica;
- Sintetizar híbridos de polianilina e materiais carbonáceos;
- Caracterizar os materiais híbridos formados;
- Desenvolver um dispositivo supercapacitor baseado nos sistemas estudados;
- Otimizar o dispositivo desenvolvido considerando o custo/desempenho;
- Realizar os testes de desempenho do dispositivo desenvolvido;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (água ElgaLab 18 M Ω cm⁻¹). Neste trabalho foi utilizado ácido sulfúrico (H₂SO₄ 95%) da Biotec, alginato de sódio (ALG) da Sigma Aldrich, cloreto de cálcio diidratado (CaCl₂.2H₂O) e ácido nítrico (HNO₃ 70%) da Synth, grafite em pó (malha 140) da Êxodo Científica, nanotubos de carbono de parede múltipla da Aldrich, e nanopó de grafeno da *Gaphene Supermarket*. Com exceção da anilina, que foi destilada até obter um líquido incolor e armazenada em geladeira, os demais reagentes foram utilizados como recebidos e armazenados a temperatura ambiente.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

Os géis foram preparados utilizando uma dispersão em água de alginato de sódio 2% (m/V), HNO₃ 1 mol L⁻¹ e uma solução de CaCl₂.2H₂O 0,35 mol L⁻¹. Para a síntese dos diferentes hidrogéis foram adicionadas na dispersão de alginato de sódio, sob agitação magnética, três alíquotas de 100 μ L das soluções de HNO₃ ou CaCl₂ ou ambas. As alíquotas eram adicionadas após a homogeneização da dispersão, no caso da síntese em que foram utilizadas as duas soluções, primeiramente foram adicionadas as alíquotas até completar os 300 μ L de HNO₃ para posteriormente adicionar as alíquotas de CaCl₂. A utilização de HNO₃ se justifica pela utilização da PANI, que é conhecida por ter um melhor comportamento em meio ácido, dentre os ácidos disponíveis o HNO₃ foi utilizado por se tratar de um ácido forte, mas menos oxidante que os demais, permitindo uma maior compatibilidade entre eletrodo e eletrólito. O CaCl₂ é amplamente reportado como reticulante para alginato de sódio também sendo selecionado para estudo.

O pH dos hidrogéis foi medido utilizando fitas de pH após a adição de cada alíquota e ao final da síntese. As medidas de condutividade foram realizadas com pH/condutivímetro 914 Metrohm após a síntese, o pH não foi medido com o mesmo equipamento pois amostras viscosas como os hidrogéis preparados poderiam danificar o eletrodo de pH. O pH é importante para compreensão das estruturas que podem estar sendo formadas no hidrogel.

Os experimentos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados em um espectrofotômetro Buker VERTEX 70 no modo de reflexão total atenuada (ATR) usando um acessório de cristal de germânio na faixa de número de onda entre 4000 e 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e a média de sinal de 32 varreduras para caracterizar estruturalmente os hidrogéis. Estes foram liofilizados antes da análise.

Os ensaios de reologia foram realizados em reômetro MCR 72 (Anton Paar) com geometria placa-placa PP25/Ti. Os módulos elástico e viscoso (G' e G'') foram monitorados com a deformação de 1% na frequência de 0,1 a 10 Hz.

A morfologia dos hidrogéis foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o microscópio eletrônico JEOL-JSM-6360LV operando em 10 kV. As amostras foram liofilizadas, congeladas com nitrogênio líquido e fraturadas. Em seguida foi depositada uma fina camada de ouro por pulverização catódica utilizando um Balzers Union-SCD 030.

Para auxiliar na descrição da estrutura química e morfologia dos hidrogéis, foram realizados ensaios de grau de intumescimento. Para a determinação do grau de intumescimento os géis foram secos a 60 °C por 14 horas. Os hidrogéis secos foram pesados e imersos em aproximadamente 20 mL de água ultrapura. Periodicamente os géis foram retirados da água, pesados e imersos novamente. Antes de serem pesados o excesso de água dos hidrogéis foi removido com um papel toalha para garantir que nenhuma água adsorvida fosse considerada. As medidas seguiram até que as massas dos hidrogéis se apresentassem constantes, ou o gel tivesse alguma fratura.

4.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PANI

Para a preparação dos eletrodos de PANI a anilina foi eletropolimerizada em um eletrodo de malha de aço de 400 *mesh* com área geométrica de deposição igual a 0,5 cm^2 . A eletrodeposição ocorreu em uma célula de três eletrodos constituída pelo eletrodo de malha de aço como eletrodo de trabalho, um eletrodo espiral de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$. A eletrodeposição foi realizada por cronopotenciometria aplicando uma corrente de 1 mA por 100 segundos para atingir densidade de carga de 0,2 C cm^{-2} em uma solução de anilina 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Os filmes de PANI sintetizados dessa forma foram

deixados em dessecador por no mínimo 12 horas. As deposições foram realizadas utilizando um potenciostato Dropsens (Metrohm).

4.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DA PANI EM HIDROGEL

As caracterizações eletroquímicas da PANI nos hidrogéis preparados, foram realizadas em potenciostato Dropsens (Metrohm). Os testes foram realizados com uma célula de três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho malha de aço modificada com PANI, o contra eletrodo malha de aço pura, e o eletrodo de referência um fio de prata com AgCl depositado. As células foram montadas com ao menos 24 horas de antecedência dos testes eletroquímicos e deixadas em repouso de modo a garantir que o sistema estivesse em equilíbrio antes das medidas. Essa etapa se fez necessária devido à baixa mobilidade iônica nesse meio se comparado ao aquoso, fazendo com que os processos de transporte de massa para a estabilização do sistema podem ser mais lentos.

Os testes de voltametria cíclica foram realizados em diferentes velocidades de varredura na janela de potencial de -0,5 a 0,6 V (vs Ag/AgCl). Os testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizados em diferentes densidades de corrente na janela de -0,2 a 0,6 V. Os testes de estabilidade de ciclos de carga e descarga foram realizados em potenciostato IviumStat.XRe até 500 ciclos com densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

4.5 CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO SUPERCAPACITOR

A modelagem 3D do dispositivo foi realizada utilizando o software Fusion 360 da Autodesk com a licença de estudante. As peças modeladas no software de projetos são apresentadas na Figura 10. Elas constituem de um par em que é possível realizar um encaixe firme evitando vazamentos e a perda de água pelo hidrogel. Posteriormente as peças foram impressas em impressora 3D Creality Ender 3 com filamento de PLA branco 1,75 mm.

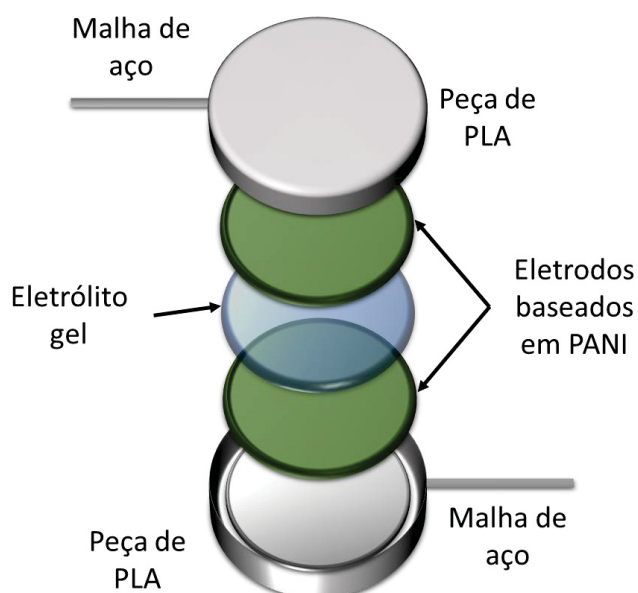
Figura 10 - Peças projetadas no software Fusion 360 para montagem do supercapacitor.



Fonte: O autor.

Em seguida a montagem do dispositivo envolveu os componentes apresentados na Figura 11, sendo que os eletrodos de PANI com os eletrodos (e posteriormente dos materiais híbridos) foram produzidos diretamente sob a superfície da malha de aço, que atuava como coletor de corrente, não sendo possível separá-los. Além disso foi utilizado eletrólito gel baseado em alginato de sódio, que foi colocado sobre os eletrodos até preenchimento de cada uma das peças. Posteriormente as peças foram encaixadas e seladas com cola de resina epóxi Araldite® nos buracos laterais para evitar perda de água do hidrogel.

Figura 11 - Modelo de montagem dos dispositivos



Fonte: O autor.

4.6 CARACTERIZAÇÃO E TESTE DE DESEMPENHO DO SUPERCAPACITOR

O dispositivo foi caracterizado utilizando o potenciostato IviumStat.XRe com a configuração de célula de dois eletrodos. As voltametrias foram realizadas em diferentes velocidades de varredura com a janela de potencial de 0,0 a 1,0 V e as curvas de carga e descarga foram obtidas para diferentes densidades de corrente na mesma janela. O teste de estabilidade da carga/descarga foi medido até 1500 ciclos com densidade de corrente de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS E SÍNTESE DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos foram sintetizados a partir de diferentes proporções mássicas de: grafite; MWCNT (multi-walled carbon nanotubes do inglês nanotubos de carbono de parede múltipla); e grafeno. As combinações foram determinadas por planejamento experimental de misturas com três componentes a partir do modelo cúbico de centroide simples. Os valores de capacitância específica dos eletrodos preparados a partir do modelo, foram utilizados para otimização. Para a análise de regressão por análise de variância (ANOVA) foi utilizado o software Excel com intervalo de confiança de 95% e fixando a constante igual a zero de acordo com o modelo de Scheff para planejamento de misturas, os gráficos de superfície, bem como o ponto ótimo foram obtidos utilizando o software MATLAB R2018a (Mathworks USA). Para a otimização de múltiplas respostas foi utilizado uma metodologia similar, porém a função de desejabilidade de Derringer e Suich foi utilizada de forma a reduzir as respostas em um único parâmetro, as respostas avaliadas foram a capacitância específica dos dispositivos, a queda ôhmica, a retenção da capacitância após 500 ciclos de carga e descarga e o custo, sendo que os parâmetros eletroquímicos foram todos obtidos em densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} .

Os compósitos foram preparados como pastilhas, para isso foi utilizado uma massa de 50 mg da mistura dos materiais carbonáceos e $7,5 \mu\text{L}$ de anilina, que foram misturadas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata até ficar visualmente homogêneo. As pastilhas foram formadas utilizando 15 mg dessa mistura, que foram colocadas sobre malha de aço de $1,33 \text{ cm}^2$ de área e, com auxílio de um pastilhador e de uma prensa hidráulica (RIBEIRO-RP0003) foi aplicada uma força de 6 toneladas

durante 1 minuto, após esse tempo, a pastilha foi levada para eletropolimerização utilizando os mesmos parâmetros que os descritos na seção 4.3 em potenciostato AutoLab PGSTAT204 com a diferença de que a solução de anilina utilizada tinha concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e o tempo utilizado foi de 265 segundos para obter a mesma densidade de carga ($0,2 \text{ C cm}^{-2}$).

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

A análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II. Para o preparo das amostras estas foram dispersadas em água ultrapura em uma concentração de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ e mantidas em banho de ultrassom por 30 minutos.

A análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio TSCAM VEGA 3 LMU operando a 15 kV. As amostras foram fraturadas ao meio e a rachadura foi analisada de forma a obter maior detalhamento morfológico, as imagens foram obtidas com as ampliações de 500, 2000 e 5000 vezes.

As caracterizações eletroquímicas seguiram em potenciostato AutoLab PGSTAT204 utilizando célula de 3 eletrodos conforme reportado na seção 4.3, utilizando como eletrodo de trabalho os diferentes compósitos. Os testes foram realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As caracterizações de voltametria cíclica foram realizadas nas velocidades de 5, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1} em uma janela de potencial de 0,1 V a 0,6 V, que também foi a janela escolhida para os testes galvanostáticos de carga e descarga.

Os dispositivos foram montados conforme reportado na seção 4.5 de forma simétrica com os eletrodos fabricados com os diferentes compósitos estudados, os eletrodos possuíam área de $1,33 \text{ cm}^2$. As caracterizações dos dispositivos foram realizadas em potenciostato AutoLab PGSTAT204 utilizando célula de 2 eletrodos, os dispositivos foram estudados por 25 ciclos de voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e a janela de potencial de 0,0 a 1,2 V. Então os dispositivos foram submetidos a testes galvanostáticos de carga e descarga por 500 ciclos em densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V. A cada 100 ciclos de carga e descarga, dois ciclos de voltametria cíclica foram realizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para iniciar a apresentação e discussão dos resultados aqui obtidos cabe comentar a estratégia escolhida para o desenvolvimento do projeto. Tendo em vista os principais objetivos deste trabalho como sendo o desenvolvimento de um dispositivo supercapacitor e a otimização da relação custo/desempenho, uma série de materiais devem ser desenvolvidos e estudados.

Inicialmente, foi desenvolvido um eletrólito sólido compatível com PANI, que foi o polímero condutor escolhido para estudo neste trabalho devido as características comentadas anteriormente. Para isso foi estudado o preparo de hidrogel de alginato de sódio e sua compatibilidade eletroquímica com PANI, posteriormente foi desenvolvido um dispositivo supercapacitor baseado nesses materiais.

Para a melhoria das propriedades da PANI, principalmente diminuição da queda ôhmica e aumento da capacitância foram estudados três materiais carbonáceos grafiticos através de planejamento experimental de forma a compreender as interações entre esses materiais. Inicialmente os eletrodos híbridos entre carbonáceos e PANI foram estudados em meio aquoso e posteriormente como dispositivos sólidos para otimização dos parâmetros de desempenho e custo do dispositivo.

5.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS DE ALGINATO

Os hidrogéis preparados foram inicialmente submetidos ao TTT (*tilt tube test*) como modo de avaliar qualitativamente a viscosidade do gel, a Figura 12 apresenta o TTT para os três géis que serão discutidos nesta seção. Neste teste foi considerado um gel adequado aquele que se manteve sem escoamento sob a ação da gravidade. A Figura A 1 presente no anexo 1 apresenta um hidrogel de outra composição que não foi considerado adequado.

Os hidrogéis foram rotulados por HG/Ca, HG/H e HG/H_Ca, e se referem respectivamente aos géis preparados com CaCl_2 , HNO_3 e a combinação deles. A Tabela 1 apresenta a legenda, a composição, e os valores de condutividade e pH após a síntese para cada hidrogel. Vale ressaltar que a diferença de condutividade observada pode ser justificada pela maior concentração de íons em HG/H_Ca em comparação com os demais, além da maior condutividade molar do HNO_3 (421,3 S

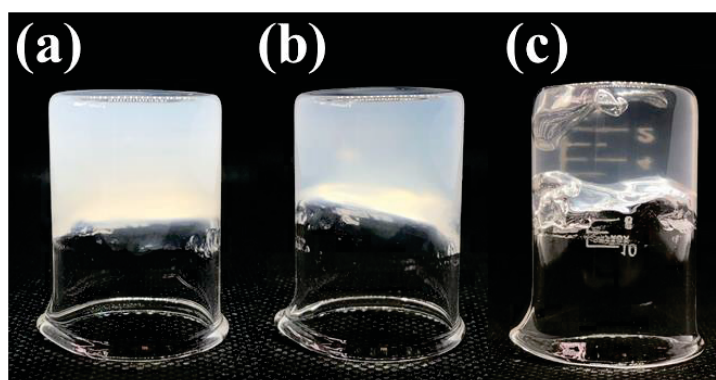
$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) em relação ao CaCl_2 ($271,6 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$). Os valores apresentados se referem a condutividade molar a diluição infinita à 25°C segundo valores da referência [52].

Tabela 1 - Composição e características dos hidrogéis preparados

Legenda	Composição	Faixa de pH	Condutividade mS cm^{-1}
HG/Ca	Alginato de Sódio CaCl_2	5 – 6	$5,957 \pm 0,939$
HG/H	Alginato de Sódio HNO_3	3 – 4	$7,611 \pm 0,426$
HG/H_Ca	Alginato de Sódio HNO_3 CaCl_2	3 – 4	$11,74 \pm 1,02$

Fonte: O autor

Figura 12 - TTT dos hidrogéis de alginato (a) HG/H_Ca, (b) HG/H e (c) HG/Ca.



Fonte: O autor

Na Figura 12 é possível notar algumas diferenças macroscópicas, que podem estar relacionadas ao pH dos hidrogéis. Por exemplo, aqueles que apresentaram o pH entre 3 e 4 (HG/H e HG/H_Ca) são mais opacos do que o gel que apresentou pH entre 5 e 6 (HG/Ca). Essa observação está relacionada com os mecanismos de reticulação dos hidrogéis e indica uma precipitação do polímero em meios mais ácidos, essa discussão será retomada e reforçada com base em outros dados que serão apresentados nesta seção.

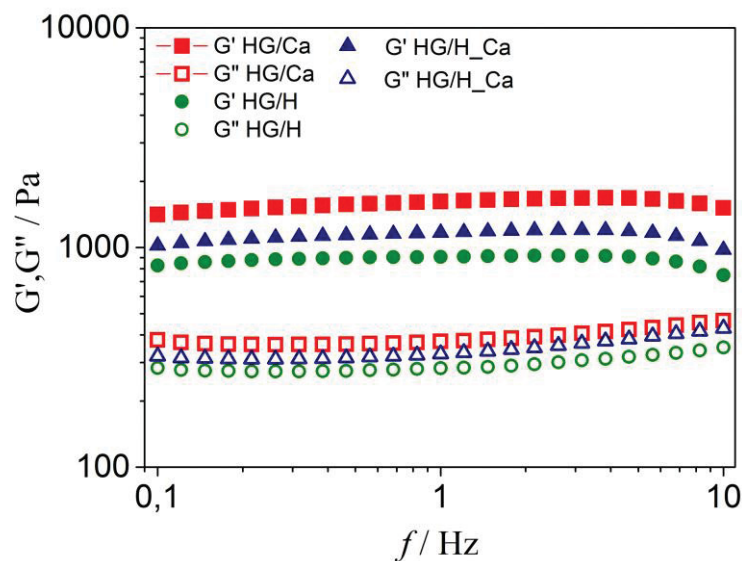
Uma vez que os géis preparados serão utilizados como eletrólito *quasi-sólido* suas propriedades mecânicas precisam ser estudadas. Para isso as amostras foram

submetidas a experimentos de reologia. A região viscoelástica linear foi determinada através da variação da tensão de deformação de 0,01 a 100%, com frequência constante de 1,0 Hz. Então, a tensão de deformação de 1,0% foi escolhida para realizar os experimentos de dependência da frequência para estudo do módulo de elástico (G') e módulo viscoso (G''), os resultados da resposta oscilatória são apresentados na Figura 13. É importante definir que sólidos ideais possuem apenas o componente G' enquanto líquidos ideais apresentam apenas o componente G'' , materiais que apresentam de forma significativa ambos os componentes são chamados de viscoelásticos, como no caso de hidrogéis [53,54].

Na Figura 13 se observa que para todas as frequências analisadas os três materiais analisados apresentam contribuições significativas de G' e G'' , além disso temos $G' > G''$ comprovando que nas frequências analisadas, e dentro da região viscoelástica os materiais apresentam uma maior contribuição do módulo elástico, ou seja, uma maior contribuição do componente sólido indicando o comportamento de gel. A viscosidade complexa para os hidrogéis pode ser calculada pela equação 8 em que G^* é o módulo complexo, η^* a viscosidade complexa e ω a frequência [53,54].

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (\text{Equação 8})$$

Figura 13 - Dependência dos módulos G' e G'' em função da frequência em uma tensão de deformação de 1,0%.



Fonte: O autor.

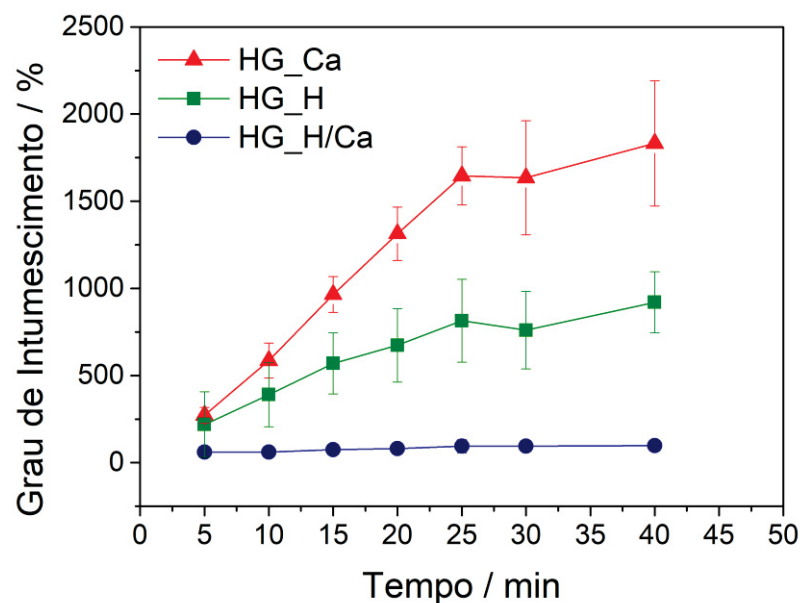
A viscosidade dos géis variou com a frequência, o que é característico para fluídos não newtonianos como hidrogéis [54], sendo que para todas as frequências estudadas a viscosidade dos géis seguiu a mesma tendência. Por exemplo, para a frequência de 1 Hz os valores de viscosidade complexa obtidos foram de 1,66 kPa s para HG/Ca, 0,95 kPa s para HG/H e 1,21 para HG/H_Ca, ou seja, o hidrogel mais viscoso é o HG/Ca e o menos viscoso o HG/H. Esse resultado é importante não só para entender qual eletrólito terá a menor tendência a fluir, como também para entender os mecanismos de transporte de massa do eletrólito. Valores de viscosidade altos implicam em uma maior resistência mecânica do líquido fluir, de forma semelhante o transporte de massa dos íons presentes nestes hidrogéis ocorrerão de forma mais limitada quanto maior a viscosidade apresentada.

Para entender o comportamento das cadeias dos hidrogéis, bem como sua interação com água, foi realizado o teste de grau de intumescimento, ou seja, a porcentagem de água que o polímero absorve ao longo do tempo. O grau de intumescimento pode ser calculado pela equação 9, sendo GI o grau de intumescimento, M_t a massa no tempo t e M_0 a massa inicial do polímero seco.

$$GI (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

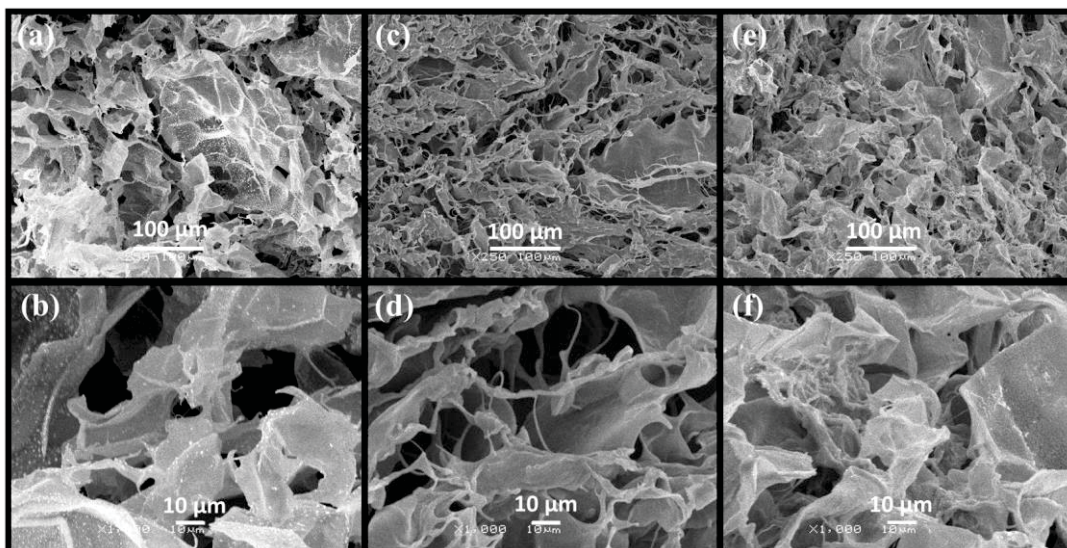
A Figura 14 apresenta os valores de média de GI dos hidrogéis ao longo do tempo bem como as barras de desvio padrão. Todos os testes foram realizados em triplicata, a variação para a amostra HG/H_Ca foi muito mais baixa que as demais, não sendo possível observar no gráfico apresentado. A partir de 15 minutos o HG/Ca apresentou taxa de intumescimento superior aos demais géis indicando que a estrutura desse gel é menos compacta permitindo uma maior expansão dos poros e, conseqüentemente, maior absorção de água. Esse resultado vai de encontro com as imagens de MEV apresentados na Figura 15, em que é possível observar uma estrutura mais compacta para o HG_H/Ca e menos compacta para o HG_Ca.

Figura 14 - Curva da taxa de intumescimento em função do tempo para os hidrogéis de alginato com N = 3.



Fonte: O autor

Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações para (a e b) HG/Ca, (c e d) HG/H e (e e f) HG/H_Ca.

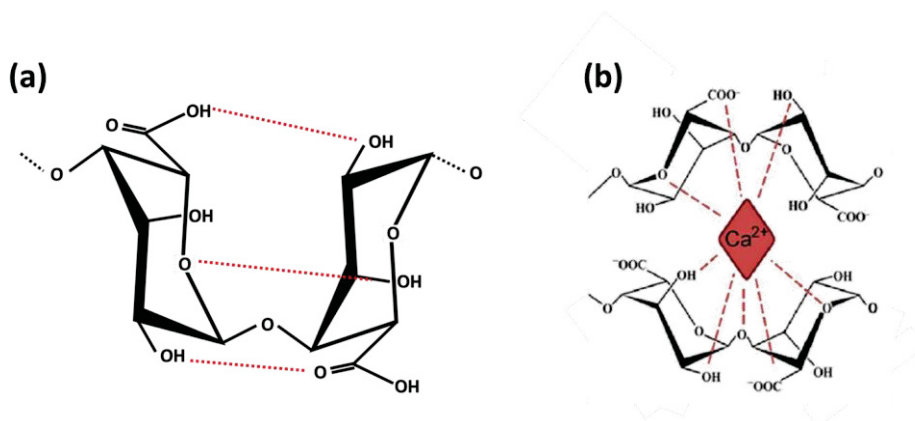


Fonte: O autor.

Para entender as diferenças nos resultados de opacidade, GI e da estrutura microscópica do gel, é necessário entender o mecanismo de reticulação desses géis. Como discutido na introdução, o mecanismo de reticulação mais estudado e discutido para o ALG é a reticulação iônica utilizando cátions como Ca^{2+} e explicada pelo

modelo *egg-box* com os grupos carboxilatos formam um complexo com o cátion, como ilustrado na Figura 16b [35,37].

Figura 16 - Representação das interações do bloco G com (a) o próprio polímero através de ligações de hidrogênio e (b) com o Ca^{2+} formando uma estrutura conhecida como *egg-box*.



Fonte: Imagem adaptada da referência [37]

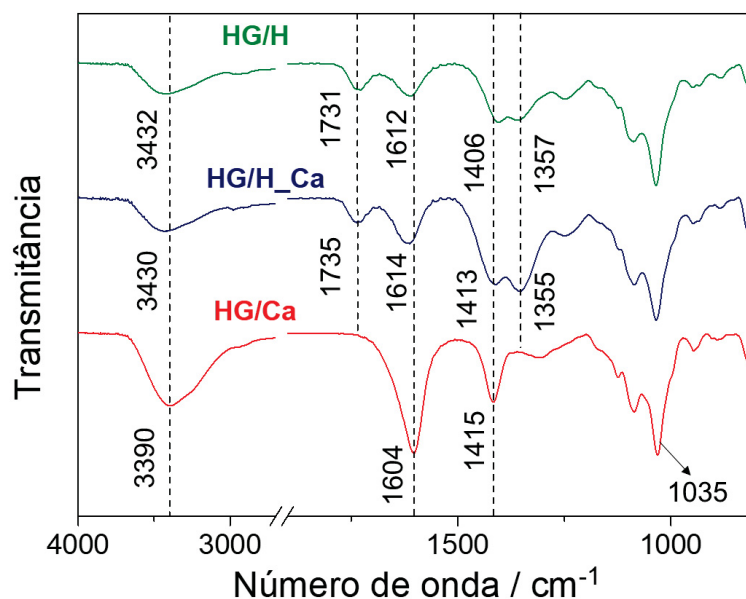
Além da reticulação induzida por complexação iônica com cátions bi e trivalentes, também é possível induzir essa reticulação através de íons H^+ , ou seja, com a diminuição do pH [39]. Quando o pH do meio é menor do que os pK_a 's dos grupos carboxilatos do ALG, que são aproximadamente 3,38 e 3,65 para o ácido β -D-manurônico e α -L-gulurônico respectivamente, esses grupos são protonados [39,55]. Com os grupos protonados a interação polímero-polímero é favorecida tanto pelo surgimento de novas ligações de hidrogênio (ver Figura 16a) como pela diminuição da repulsão eletrostática, promovendo a reticulação do polímero. Entretanto, além do aumento da interação polímero-polímero a interação polímero-água passa a ser desfavorecida nesse processo uma vez que os grupos que antes realizavam ligações de hidrogênio com a água passam a ficar menos disponíveis. Isso pode levar a formação de agregados da cadeia polimérica, o que justificaria a maior opacidade dos hidrogéis acidificados (HG/H e HG/H_Ca) quando comparados com HG/Ca conforme comentado anteriormente (Figura 12) [56,57]. A menor disponibilidade de grupos oxigenados para realização de ligações de hidrogênio com a água também é motivo pelo qual os hidrogéis acidificados apresentaram menores valores de GI.

Os testes de medida de pH ao longo das adições mostraram um pH constante (entre 5 e 6) para o hidrogel HG/Ca, para os hidrogéis HG/H e HG/H_Ca o pH ficou entre 4 e 5 após 100 μL de HNO_3 , e entre 3 e 4 após 200 μL do ácido. Essa faixa foi mantida até o final do preparo. Também foi observado que esses hidrogéis passam a

ficar opacos após a segunda adição de ácido. Esses resultados indicam não só que a protonação dos grupos carboxilatos do ALG está ocorrendo, como também que a concentração de grupos carboxilatos protonados e desprotonados é aproximadamente a mesma uma vez que o pH do meio se encontra em uma região próxima aos pKa's desses grupos. Com uma maior adição de ácido, esse equilíbrio é perturbado e o gel não é formado por conta do excesso de grupos carboxílicos protonados, que levariam a um maior agregamento do polímero ao invés da formação da rede de reticulação, como no caso do gel apresentado na Figura A 1.

Uma forma de confirmar os mecanismos de reticulação que estão presentes nos hidrogéis preparados é através da espectroscopia vibracional da região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), o resultado desse experimento está na Figura 17 enquanto as principais bandas referentes aos géis de alginato de sódio estão atribuídas na Tabela 2 e são referentes ao HG/H_Ca.

Figura 17 - Espectros de FTIR obtidos para os diferentes hidrogéis.



Fonte: O autor

Tabela 2 - Atribuições das principais bandas observadas no espectro de FTIR tendo como referência o HG/H_Ca

Número de onda / cm ⁻¹	Atribuição	Referência
3430	ν_s O-H	[58,59]
1735	ν_s C=O (COOH)	[60,61]

1614	$\nu_a \text{ COO}^-$	[34,62–64]
1413	$\nu_s \text{ COO}^-$	
1355	$\nu_s \text{ C-OH} + \nu_s \text{ O-C-O}$	[59]
1035	$\nu_a \text{ C-O-C}$	[59]

v: estiramento; a: assimétrico; s: simétrico Fonte: O autor

A principal diferença entre os géis que contêm HNO_3 e aquele que não contém é a presença das bandas próximas a 1735 e 1355 cm^{-1} , que estão relacionadas respectivamente a vibração de estiramento assimétrico da ligação C=O no grupo carboxila (COOH) e ao estiramento simétrico C-OH com contribuição da vibração O-C-O . Essas diferenças podem ser explicadas pela protonação dos grupos carboxílicos (COO^-) presentes na estrutura do alginato de sódio induzida pelo H^+ provindo da dissociação do HNO_3 , conforme discutido anteriormente, a protonação leva a formação do grupo COOH responsável pelas novas vibrações apresentadas.

Contudo, todos os géis apresentaram as bandas em aproximadamente 1614 e 1413 cm^{-1} , que são atribuídas respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxílicos (COO^-) interagindo com uma carga iônica, que pode ser o próprio contra íon do ALG (Na^+) ou o íon reticulante Ca^{2+} . Uma vez que os pHs dos hidrogéis HG/H e HG/H_Ca são aproximadamente iguais aos pK_a 's dos grupos carboxílicos do ALG, é esperado que a fração dos grupos protonados e grupos não protonados seja de aproximadamente 50%, sendo assim é esperado encontrar bandas relativas tanto aos grupos COOH (1735 e 1355 cm^{-1}) quanto aos grupos COO^- (1614 e 1413 cm^{-1}). Vale ressaltar que, para o HG/Ca essa banda se apresenta com uma intensidade relativa muito superior aos demais géis e em um número de onda menor (1604 cm^{-1}), indicando uma maior interação desses grupos COO^- com o cátion Ca^{2+} uma vez que mais grupos COO^- estão presentes.

Outro indicativo de que o gel HG/Ca interage mais fortemente com o cátion Ca^{2+} é o deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação OH , para os géis protonados essa banda se apresenta próxima a 3430 cm^{-1} enquanto para o gel HG/Ca próximo a 3390 cm^{-1} , um deslocamento de aproximadamente 40 cm^{-1} . Embora nessa região seja estudada a formação de ligações de hidrogênio, um outro efeito importante ocorre nesse hidrogel que é a interação entre os elétrons do átomo de oxigênio com

o cátion Ca^{2+} para formar o complexo, neste processo o deslocamento eletrônico desfavorece a ligação O-H, deslocando a vibração para menores números de onda. Esse deslocamento pode ser de até 100 cm^{-1} a depender do metal e do ambiente químico [65].

As atribuições realizadas até o momento indicam que os hidrogéis possuem diferentes mecanismos de reticulação. O HG/H é reticulado através da protonação dos grupos carboxílicos, o que aumenta a interação polímero-polímero e diminui a interação polímero-água devido as novas interações por ligação de hidrogênio como pode ser observado na Figura 16a, o HG/Ca apresenta uma interação eletrostática entre as cadeias poliméricas e o cátion Ca^{2+} como representado na Figura 16b. Por fim o HG/H_Ca apresenta ambos os mecanismos.

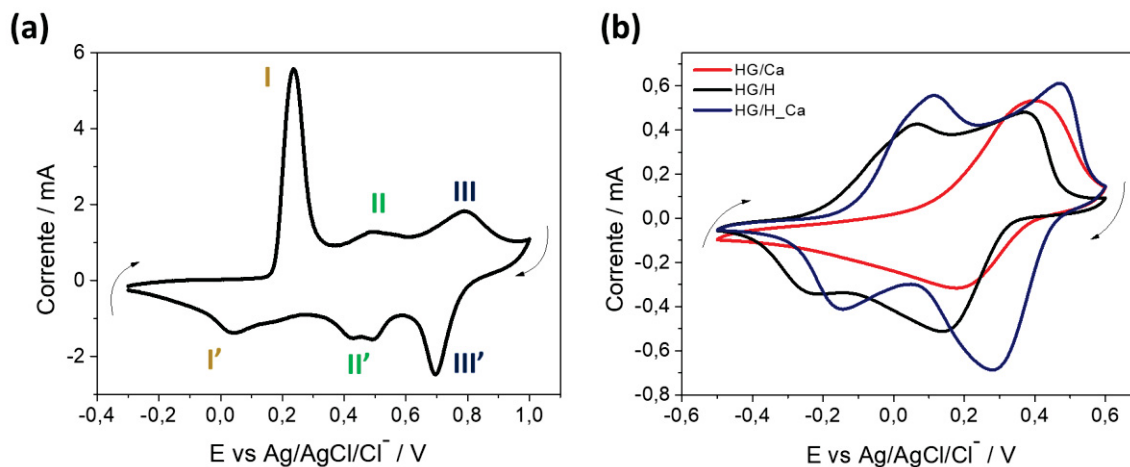
Essas atribuições vão de encontro aos demais resultados discutidos até aqui, uma vez que o HG/H_Ca apresenta dois mecanismos que favorecem a interação polímero-polímero, suas cadeias terão mais dificuldade em absorver água levando a um hidrogel menos poroso. Por sua vez, o HG/Ca não terá uma diminuição significativa da interação polímero-água, uma vez que os grupos não competem para a formação de ligações de hidrogênio, sendo o hidrogel que mais absorve água e apresenta maior porosidade.

Após a caracterização dos hidrogéis, estes foram empregados como eletrólitos para construir uma célula de três eletrodos onde os primeiros testes eletroquímicos foram conduzidos. A próxima seção apresenta a caracterização eletroquímica do sistema constituído por PANI e os diferentes hidrogéis de modo a estudar a compatibilidade química e eletroquímica dos eletrólitos preparados e do polímero condutor.

5.2 ESTUDO DA PANI EM ELETRÓLITO GEL

Inicialmente a eletroatividade da PANI nos diferentes eletrólitos foi estudada por voltametria cíclica, obtendo os voltamogramas apresentados na Figura 18. Como descrito em literatura, o pH do meio influencia diretamente nas propriedades eletroquímicas da PANI devido ao seu processo de dopagem [66–68].

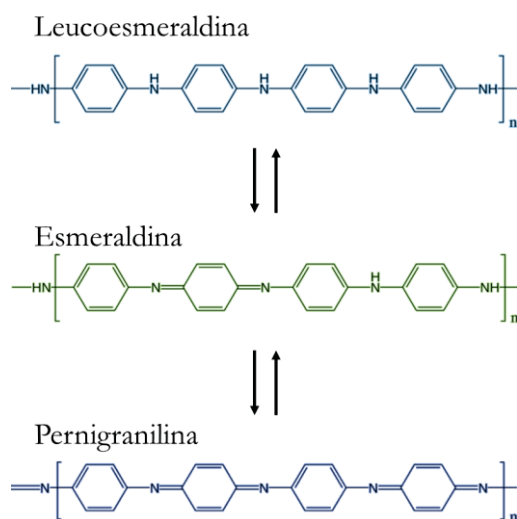
Figura 18 - Voltamogramas da PANI em diferentes eletrólitos em velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ (a) H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) e (b) eletrólitos baseados em hidrogéis.



Fonte: O autor.

Os estados de oxidação da PANI foram amplamente estudados e discutidos em literatura sendo que os principais estão ilustrados na Figura 19 [69]. As caracterizações eletroquímicas desse polímero usualmente se dão em soluções bastante ácidas como HCl 1,0 mol L⁻¹, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 ou 0,5 mol L⁻¹, uma vez que a eletroatividade desse polímero é favorecida em pH ácido. A Figura 18a apresenta o voltamograma da PANI em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ sendo os seguintes processos atribuídos: I oxidação da leucoesmeraldina para esmeraldina; II decomposição da p-benzoquinona para hidroquinona (que são subprodutos da reação de polimerização da anilina); III a oxidação da esmeraldina para pernigranilina; e os processos I', II' e III' os respectivos processos de redução [66,67].

Figura 19 - Estados de oxidação mais comuns da PANI



Fonte: O autor

É possível observar que os voltamogramas dos hidrogéis contendo HNO_3 são consideravelmente diferentes daquele obtido para o HG/Ca (Figura 18b). Para os HG/H e HG/H_Ca podem ser observados dois pares voltamétricos, referentes à oxirredução da PANI do estado leucoesmeraldina para esmeraldina (próximo a 0,0 V) e à oxirredução do estado esmeraldina para pernigranilina (próximo a 0,4 V). Para o HG/Ca apenas um par voltamétrico é observado podendo ser atribuído a uma sobreposição dos processos de oxirredução de leucoesmeraldia para esmeraldina e então para pernigranilina. Essa sobreposição ocorre por conta do deslocamento do primeiro processo nesse eletrólito devido à baixa concentração de íons H^+ que participam da reação de oxidação e redução do polímero. Além disso os processos de decomposição da p-benzoquinona para hidroquinona podem estar presentes nos três hidrogéis de forma sobreposta, sendo mascarada pelas demais reações [67–69].

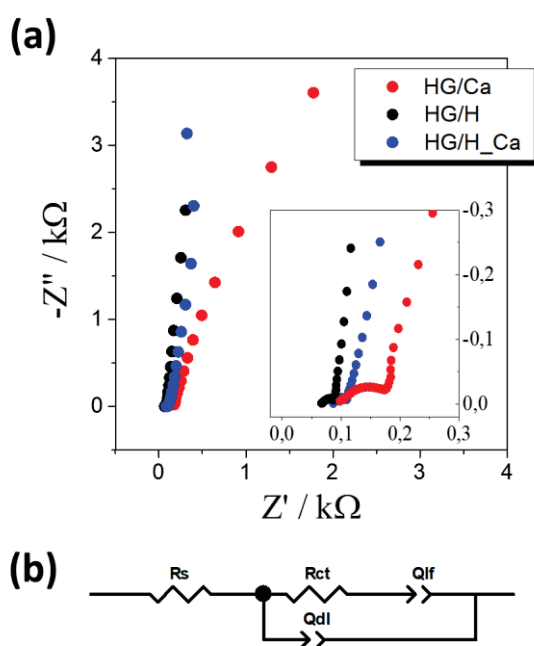
Vale notar que mesmo o pH obtido para os hidrogéis contendo HNO_3 é consideravelmente maior que aqueles comumente reportados em literatura para caracterização da PANI. Essa diferença faz com que os processos de oxirredução atribuídos anteriormente se apresentem em potenciais menores uma vez que as estruturas estão menos estáveis e, portanto, mais reativas uma vez que a estabilidade é garantida pela dopagem por protonação [66,67]. Outra diferença observada ao comparar o voltamograma em H_2SO_4 com os eletrólitos géis é que a onda voltamétrica relacionada ao processo de oxidação da leucoesmeraldina para a esmeraldina é muito mais intensa na solução aquosa do que nos hidrogéis, esse comportamento é justificado pela menor difusão dos íons nos hidrogéis, que agora difundem entre cadeias poliméricas em um meio mais viscoso. Essa limitação difusional faz com que as intercalações de carga que ocorrem durante a oxidação da PANI não sejam rápidas o suficiente para que todo o polímero reaja, resultando na menor intensidade de corrente.

Para melhor entendimento dos resultados obtidos por voltametria, foi realizado o experimento de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e os gráficos de Nyquist resultados desses experimentos estão apresentados na Figura 20 (a). Para obtenção de parâmetros físicos os resultados foram ajustados ao circuito de Randles modificado, que é amplamente utilizado para sistemas envolvendo polímeros condutores, (Figura 20b) utilizando software ZView e os parâmetros obtidos estão na Tabela 3 [70,71].

O circuito de Randles é composto por quatro elementos, sendo duas resistências (R_s e R_{ct}) e dois componentes de fase constante (Q_{lf} e Q_{dl}) que atuam como capacitores não ideais. O R_s está relacionado com a resistência da solução, dos cabos, e a resistência intrínseca do polímero, como diferenças pequenas na distância entre os eletrodos, e configuração da célula podem levar a desvios consideráveis, não é possível afirmar que as variações de R_s entre os três hidrogéis estejam relacionadas apenas com a resistência do polímero e a condutividade dos géis, e por isso não será aqui discutido [70].

As diferenças de R_{ct} , que está relacionada com a transferência de carga na superfície do eletrodo, podem ser explicadas devido a menor disponibilidade de íons H^+ no HG/Ca levando ao R_{ct} elevado se comparado com os demais hidrogéis, isto porque uma menor disponibilidade de H^+ dificulta as reações redox da PANI.

Figura 20 – (a) Espectros de impedância eletroquímica para os diferentes hidrogéis preparados e (b) circuito de Randles utilizado para ajuste dos dados.



Fonte: O autor

Tabela 3 - Valores obtidos para os parâmetros do circuito de Randles para os diferentes géis.

	R_s / Ω	$Q_{dl} / \mu F s n^{-1}$	ndl	R_{ct} / Ω	$Q_{lf} mF s n^{-1}$	nlf
HG/Ca	102,1	198	0,72	81	3,45	0,86
HG/H	69,1	359	0,83	22	5,93	0,95
HG/H_Ca	87,6	216	0,87	23	4,35	0,84

Fonte: O autor

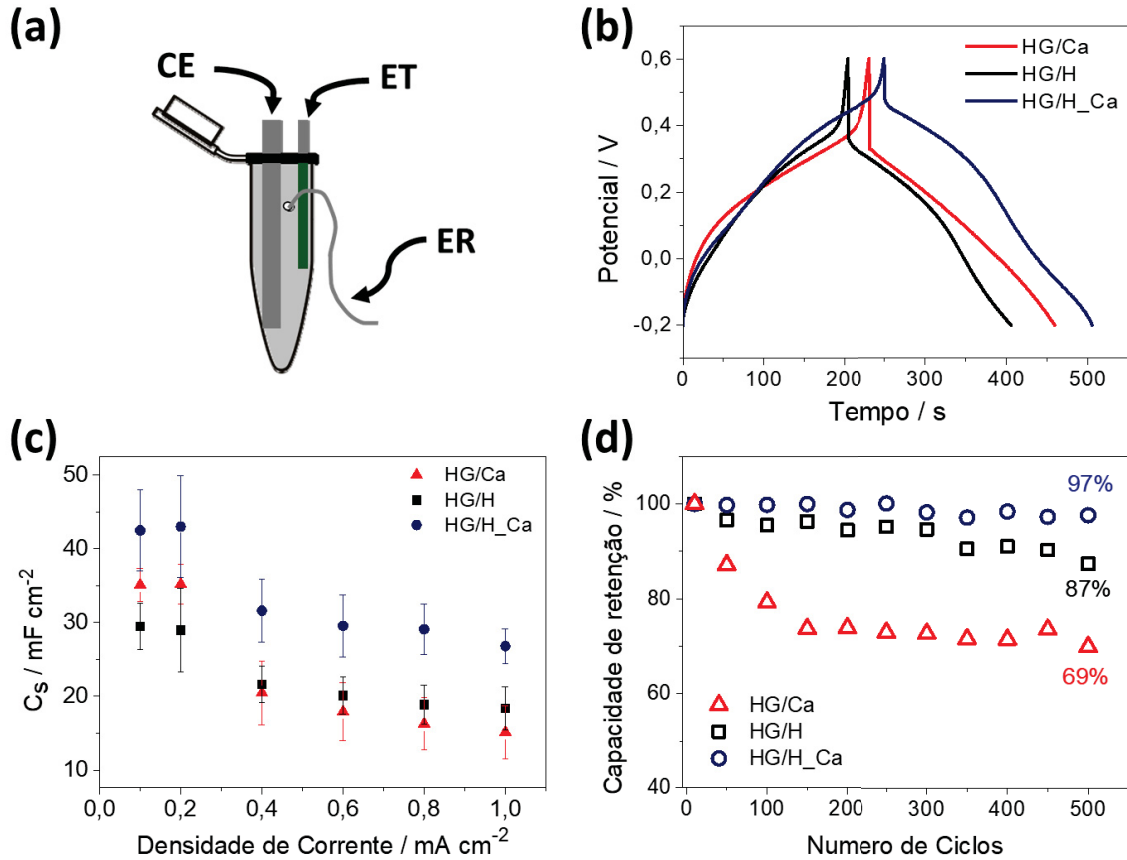
O Q_{dl} representa a capacitância da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito, apesar dos valores apresentados pelos géis HG/Ca e HG/H_Ca serem próximos, o HG/H apresentou um maior valor de Q_{dl} , que pode ser justificado pela maior mobilidade e menor raio iônico do H^+ frente ao Ca^{2+} isso faz com que a dupla camada formada apenas com íons H^+ possa apresentar muito mais íons, elevando o Q_{dl} .

O Q_{lf} representa a capacitância a baixas frequências e está relacionado principalmente a intercalação de cargas que acontece no polímero como um todo. Novamente o hidrogel que apresenta o maior valor de capacitância é o HG/H. Esse resultado pode indicar que no gel preparado apenas com HNO_3 uma fração maior de PANI esteja protonada, isso gera uma maior intercalação de cargas da cadeia polimérica uma vez que mais contra-íons são necessários para contrabalancear as cargas geradas pela protonação.

Os valores de ndl e nlf variam de 0 a unidade, com a unidade representando um eletrodo totalmente homogêneo (capacitor ideal). A protonação de uma maior fração de PANI também levaria a uma intercalação mais homogênea como pode ser verificado pelo valor de nlf mais próximo a unidade para o gel HG/H.

Assim como a voltametria cíclica, os testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizados em uma célula de 3 eletrodos conforme a Figura 19a, sendo o eletrodo de trabalho (ET) malha de aço modificada com PANI, o contra eletrodo (CE) malha de aço pura, e o eletrodo de referência (RE) um fio de prata com AgCl depositado. Os resultados para um ciclo de carga e descarga de cada hidrogel à densidade de corrente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ é apresentado na Figura 21b.

Figura 21 - (a) Representação do sistema eletroquímico. (b) Curvas de carga e descarga para o sistema PANI/hidrogel para os diferentes hidrogéis à 0,1 mA cm⁻², (c) valores de capacitância específica (Cs) obtidos para diferentes densidades de corrente e (d) valores de retenção da capacitância durante 500 ciclos.



Fonte: O autor.

$$C_s = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot A} \quad (\text{Equação 10})$$

$$R = 100 \cdot \frac{C_n}{C_1} \quad (\text{Equação 11})$$

Os valores de capacitância específica (Cs) calculados a partir da equação 10 e os valores da retenção da capacitância em função do número de ciclos calculados a partir da equação 11 estão exibidos na Figura 21c e Figura 21d respectivamente, sendo Cs a capacitância específica, i a corrente em mA, Δt o tempo em segundos decorrido durante a etapa de descarga, ΔV a diferença de potencial em V e A a área geométrica do eletrodo em cm². R denota a retenção da capacitância em porcentagem, C_n a capacitância específica no ciclo de número n e C₁ a capacitância específica no primeiro ciclo [72].

Os resultados obtidos a partir dos testes galvanostáticos de carga e descarga são particularmente importantes para a tomada de decisão de qual hidrogel utilizar como eletrólito tendo em vista a aplicação desejada. Baseado nos resultados da Figura 21c é possível concluir que o hidrogel HG/H_Ca apresentou os maiores valores de capacitância em toda a faixa com exceção das densidades de corrente de 0,1 e 0,2 mA cm⁻², por exemplo na densidade de 1 mA cm⁻² o HG/H_Ca apresentou capacitância de $26,81 \pm 2,35$ mF cm⁻² enquanto os géis HG/H e HG/Ca apresentaram os valores de $18,36 \pm 2,93$ e $15,15 \pm 3,56$ mF cm⁻².

Além disso, outros resultados devem ser levados em consideração como a queda ôhmica que pode ser observada na Figura 21b. A queda ôhmica é uma perda energética devido a resistência do eletrólito ou do eletrodo e pode ser observada como um salto de potencial quando se inicia a descarga do material, esses valores foram de 274, 238 e 120 mV para HG/Ca, HG/H e HG/H_Ca respectivamente. Esse resultado pode ser justificado por dois fatores, primeiro o maior valor encontrado para o HG/Ca pode ser justificado pela baixa disponibilidade de íons H⁺ o que aumenta a resistência da PANI, por sua vez a diferença entre HG/H e HG/Ca pode ser explicada pela diferença de condutividade dos eletrólitos, um eletrólito mais condutivo apresentará menor resistência e, portanto, menor queda ôhmica.

Vale ressaltar que para os eletrodos de PANI em diferentes hidrogéis o valor de capacitância foi calculado com ΔV representando a diferença de potencial entre o ponto após a queda ôhmica e o ponto final. Para esse tipo de abordagem a avaliação do melhor material deve levar em consideração separadamente o valor da capacitância e a queda ôhmica, uma vez que quanto maior a queda ôhmica, menor o valor de ΔV e maior o valor de Cs. Nos eletrólitos estudados o HG/H_Ca apresentou o maior valor de capacitância mesmo com a menor queda ôhmica, indicando a superioridade deste eletrólito frente aos demais.

Outro resultado interessante são os perfis de retenção da capacitância ao longo dos ciclos, que podem ser explicados com auxílio da voltametria cíclica (Figura 18b). A menor retenção da capacitância da PANI em HG/Ca e seu rápido decaimento (cerca de 70% após 150 ciclos) pode ser justificado pela baixa reversibilidade da reação de oxirredução evidenciada pela separação dos potenciais de oxidação (E_{ox}) e de redução (E_{red}) igual a 0,218 V e pela razão da corrente de oxidação (i_{ox}) e redução (i_{red}) em que a corrente de redução é apenas 68,3% da corrente de oxidação. Essa falta de reversibilidade implica que, durante extensivos ciclos de carga e descarga

parte do polímero seja oxidada, mas não reduzida, fazendo com que ao longo do tempo o polímero perca eletroatividade.

Outro fenômeno que ocorre e que também justifica a diferença encontrada entre os géis HG/H e HG/H_Ca é a disponibilidade de íons. Durante os processos de oxirredução os íons permeiam a cadeia do polímero para manter a eletroneutralidade, esse processo é de suma importância para um bom desempenho do sistema. De acordo com os resultados de condutividade, os hidrogéis apresentam seus íons com baixa mobilidade iônica e, portanto, os processos de balanceamento de carga podem ser limitados, uma vez que o HG/H_Ca possui mais íons esse hidrogel deve ser aquele que menos apresentará essa limitação, o que justifica seu bom desempenho após os 500 ciclos expresso por sua retenção da capacitância de 97%.

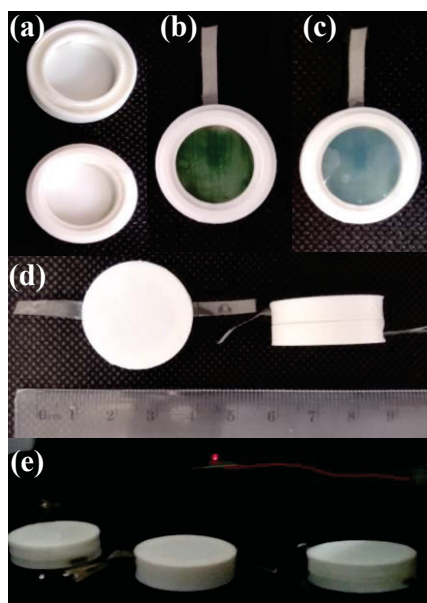
Com base nos resultados discutidos anteriormente o HG/H_Ca foi selecionado para a construção de um primeiro protótipo de dispositivo supercapacitor devido ao seu melhor desempenho quando estudado como eletrólito para um eletrodo de PANI. Sendo assim o desenvolvimento deste trabalho seguiu com a montagem em uma célula do tipo moeda conforme será discutido na próxima seção.

5.3 DESEMPENHO DO DISPOSITIVO SÓLIDO

O dispositivo foi construído conforme descrito na seção 4.5, em seguida a fabricação do dispositivo seguiu as etapas apresentadas na Figura 22, inicialmente o eletrodo de malha de aço modificado com PANI foi inserido dentro da entrada lateral da peça com uma sobra para realizar o contato elétrico, em seguida foi adicionado hidrogel para recobrir o eletrodo até a sua borda.

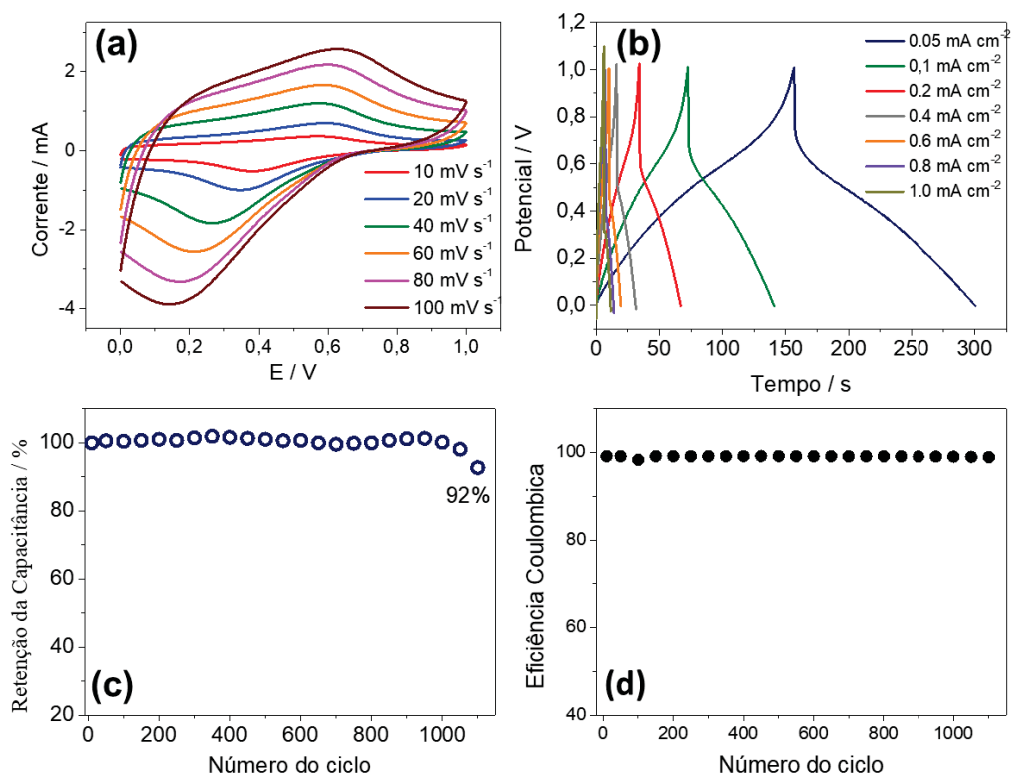
O dispositivo foi então caracterizado por voltametria cíclica e ciclos de carga e descarga, os resultados são apresentados na Figura 23. A voltametria cíclica apresentou um par redox relacionado à conversão leucoesmeraldina/esmeraldina. Vale ressaltar que as diferenças encontradas entre os voltamogramas apresentados na Figura 23 e Figura 18 se dão por conta da diferença de configuração da célula eletroquímica. Enquanto para a primeira os resultados foram obtidos em uma configuração de dois eletrodos a segunda usou a configuração de três eletrodos.

Figura 22 - Passo a passo da fabricação do supercapacitor (a) peças impressas em impressora 3D (b) eletrodo de malha de aço modificado com PANI, (c) eletrodo coberto com HG/H_Ca, (d) selagem do supercapacitor, (e) aplicação de supercapacitores em série para acender uma lâmpada LED.



Fonte: O autor

Figura 23 - Ensaio eletroquímico para caracterização do dispositivo supercapacitor (a) voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (b) ciclos de carga e descarga em diferentes densidades de corrente (c) retenção da capacitância em relação ao número de ciclos obtidos em densidade de corrente de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e (d) eficiência coulombica em relação ao número de ciclos.



Fonte: O autor.

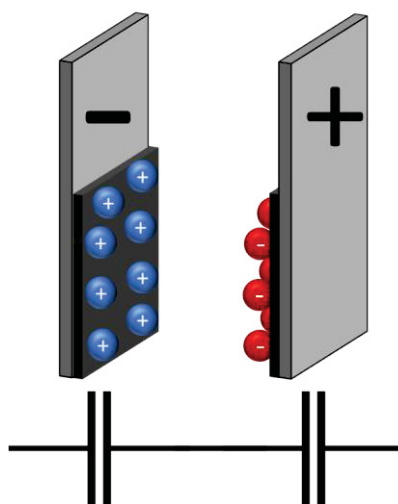
O maior valor de capacitância específica para um eletrodo foi obtido para a menor densidade de corrente ($0,05 \text{ mA cm}^{-2}$), e foi igual a $15,08 \text{ F g}^{-1}$. Os valores de capacitância específica foram calculados conforme a equação 12, que é semelhante a equação 10, mas com algumas modificações. Para esse estudo a queda ôhmica não foi considerada, dessa forma para todos os cálculos o valor de ΔV foi considerado igual a 1,0 independente da queda ôhmica apresentada.

$$C_s = 4 \cdot \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (\text{Equação 12})$$

A primeira diferença é que ao invés da normalização pela área (A) a capacitância foi normalizada pela massa do material eletroativo presente nos dois eletrodos (m), para obter essa massa os eletrodos foram pesados antes e depois da deposição de PANI, além disso surge a multiplicação pelo fator 4.

Esse fator tem como objetivo calcular a capacitância de um eletrodo e não do dispositivo e pode ser deduzido ao considerar os dois eletrodos que compõem o dispositivo como dois capacitores idênticos associados em série conforme ilustra a Figura 24. Essa consideração é válida para capacitores simétricos e considera que o eletrodo negativo formará um capacitor de dupla camada com os cátions enquanto o polo positivo com os ânions.

Figura 24 - Representação dos eletrodos positivo e negativo de um supercapacitor sendo que cada eletrodo atua como um capacitor individual representado no circuito equivalente



Fonte: O autor

A capacitância equivalente de um capacitor em série (C_{eq}) é dada conforme a equação 13, em que neste caso C_1 é igual a C_2 . Desta forma, $C_1 = C_2 = 2C_{eq}$ [7]. Para encontrar o fator 4 ainda é necessário considerar que a corrente que passa em um eletrodo é igual a que passa no outro (propriedade de circuitos em série), ou seja,

apenas a massa de um eletrodo deve ser levada em consideração para normalização. Sendo assim, o fator m apresentado na equação 12 passa a ser escrito como $m/2$, resultando no fator de multiplicação igual a 4. Apesar de apresentar desvios essa aproximação, torna possível comparar os resultados obtidos em células de 2 eletrodos com aqueles obtidos em 3 eletrodos.

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{Equação 13})$$

É importante ressaltar que após 1100 ciclos à densidade de corrente de 0,2 mA cm⁻² a retenção da capacitância do dispositivo foi de 92%, esse valor é um indicativo de que o dispositivo é estável durante o número de ciclos testado. Outro dado que se destaca é a eficiência coulombica (η), que é definida como a razão entre o tempo de descarga (t_d) e carga (t_c) do dispositivo e pode ser calculada pela equação 14.

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

A eficiência coulombica se manteve aproximadamente constante em torno de 100%, o que indica uma boa relação entre o tempo de carga e descarga do dispositivo, valores de η diferente da unidade (100%) indicam que reações paralelas podem estar acontecendo, tanto a degradação do polímero podendo reduzir a atividade eletroquímica, quanto reações com o eletrólito.

Por fim, como pode ser observado na Figura 22e três dispositivos foram associados em série para alimentar um led vermelho de 3 V. Os dispositivos foram capazes de manter a luz do LED acesa intensamente por 17 segundos e por mais de 2 minutos com uma iluminação fraca. Esse resultado é um indicativo da potencialidade de aplicação desse tipo de sistema, apesar dos valores de capacitância ainda serem baixos se comparados com valores de literatura, como apresentado na Tabela 4.

Um fator importante a ser ressaltado é que na literatura pouquíssimos trabalhos são reportados utilizando apenas PANI em sua forma mais simples e utilizando um eletrólito baseado unicamente em um polímero natural, sendo que em grande parte das vezes a PANI é combinada com materiais carbonáceos e os eletrólitos são preparados utilizando PVA, ou ALG com copolímeros como o próprio

PVA ou a quitosana. Por esse motivo essa etapa do trabalho é inovadora, apesar do baixo valor de capacitância reportado.

Tabela 4 - Valores de desempenho de dispositivos supercapacitores reportados em literatura.

Eletródo	Eletrólito	Capacitância	Retenção de Capacitância	Ref
PANI	Alg_Ca/H	15,08 F g ⁻¹ a 0,05 mA cm ⁻² ^b	92% após 1100 ciclos	Este trabalho
PANI/ Nanofibras de celulose / nanoplaquetas de grafeno	PVA/H ₂ SO ₄	463,8 F g ⁻¹ a 0,2 A g ⁻¹ ^b	78,3% após 1000 ciclos	[43]
PANI / MnO ₂ / Óxido de grafeno reduzido	KOH 6 M	148 F g ⁻¹ a 1 A g ⁻¹ ^c	78% após 5000 ciclos	[49]
Papel carbono / PANI	PVA/H ₂ SO ₄	149,3 F g ⁻¹ a 0,5 A g ⁻¹ ^c	81,6 % após 4000 ciclos	[44]
Hidrogel de PANI & Carbono ativado ^a	PVA/H ₂ SO ₄	261 F g ⁻¹ a 1 A g ⁻¹ ^c	82% após 5000 ciclos	[45]
hierarchical-graphene-coupled PANI aerogels	PVA/H ₂ SO ₄	453 mF cm ⁻² a 1 mA cm ⁻² ^b	90% após 3000 ciclos	[50]
Graphite/ PANI	PVA/H ₂ SO ₄	77,8 mF cm ⁻² a 0.1 mA cm ⁻² ^c	83% após 10000 ciclos	[46]

a – Capacitor assimétrico; b – capacitância específica para um eletródo; c – capacitância específica para o dispositivo. Fonte: O autor

Uma vez que foi possível sintetizar um eletrólito compatível eletroquimicamente com a PANI, as próximas etapas do trabalho tratarão de sintetizar e otimizar o eletródo de forma a obter a melhor relação custo/desempenho. Para isso a estratégia da formação de materiais compósitos utilizando materiais carbonáceos grafíticos é promissora ao combinar a capacitância proveniente das reações redox da PANI com a durabilidade dos EDLCs.

5.4 DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO

As próximas sessões desse trabalho objetivarão a discussão da formação de um material compósito entre PANI, grafite, grafeno e MWCNT. Nessa etapa será utilizado um planejamento cúbico de centroide simplex para misturas ternárias sendo

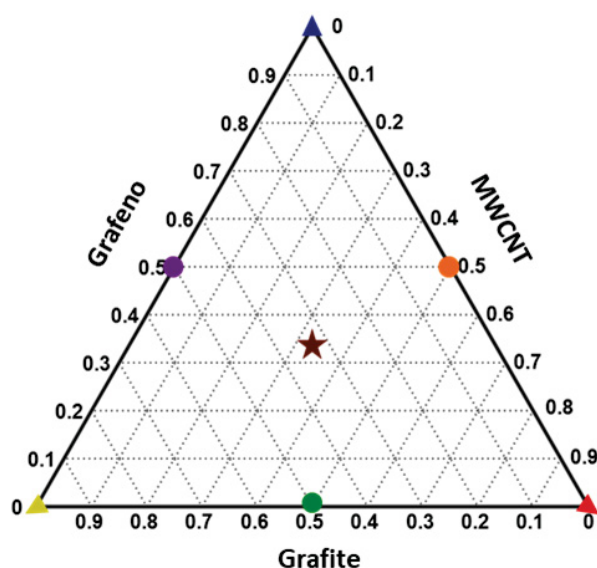
que a quantidade de anilina se manteve constante em todas as sínteses. Vale ressaltar que muito mais do que otimizar o compósito o intuito de utilizar o modelo matemático é buscar possíveis explicações para os resultados encontrados e, principalmente, discutir as diferenças entre os materiais carbonáceos aqui utilizados. Cabe ressaltar que, para essa etapa do trabalho os eletrodos foram estudados em eletrólito aquoso H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para facilitar a interpretação dos resultados se baseando em trabalhos da literatura.

5.4.1 Planejamento experimental

Neste trabalho optou-se por utilizar o planejamento cúbico de centroide simplex para misturas uma vez que esse modelo permite uma distribuição mais homogênea que o planejamento quadrático, descrevendo com mais precisão os pontos internos ao triângulo, e não necessita de um número muito elevado de ensaios [79]. A Figura 25 apresenta o modelo que será aqui adotado, os eletrodos receberam um código de cores, sendo que os componentes puros estão representados pelas cores primárias amarelo, vermelho e azul (respectivamente grafite, MWCNT e grafeno), as misturas com dois componentes serão representadas por cores secundárias laranja, verde e roxo (respectivamente grafite/MWCNT, grafite/grafeno e MWCNT/grafeno) e a mistura ternária pela cor marrom. Todos os eletrodos, independentemente dos materiais carbonáceos utilizados, possuem PANI eletrodepositada.

Baseado nesse modelo com sete experimentos seria possível descrever a superfície do triângulo de forma apropriada, porém para tentar diminuir erros e ajustar melhor o modelo, foi realizada a triplicata do ponto centroide, levando aos 9 experimentos exibidos na Tabela 5. Vale ressaltar que nesta etapa não se faz necessário realizar triplicatas para todos os pontos, uma vez que o modelo pode ser considerado homocedástico, isto é, se assume que os valores de desvio padrão encontrados para os diferentes pontos descritos pelo modelo são aproximadamente iguais. A fim de minimizar erros induzidos pelo ambiente, os experimentos foram realizados de forma aleatória na sequência 3, 2, 7, 8, 4, 5, 6, 1, 9 conforme sorteado previamente.

Figura 25 - Modelo representativo do planejamento cúbico de centroide simplex para misturas ternárias.



Fonte: O autor

Para melhor entendimento os eletrodos dos experimentos aqui realizados serão nomeados respectivamente do 1 ao 6 como: grafite; MWCNT; grafeno; grafite / MWCNT; grafite / grafeno e MWCNT / grafeno. Não será feita distinção entre os eletrodos 7, 8 e 9 que serão nomeados de forma genérica como centroide.

Tabela 5 – Composição mássica dos diferentes experimentos realizados durante o planejamento experimental

Experimento	%Grafite	%MWCNT	%Grafeno
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	50	0
5	50	0	50
6	0	50	50
7	33	33	33
8	33	33	33
9	33	33	33

Fonte: O autor

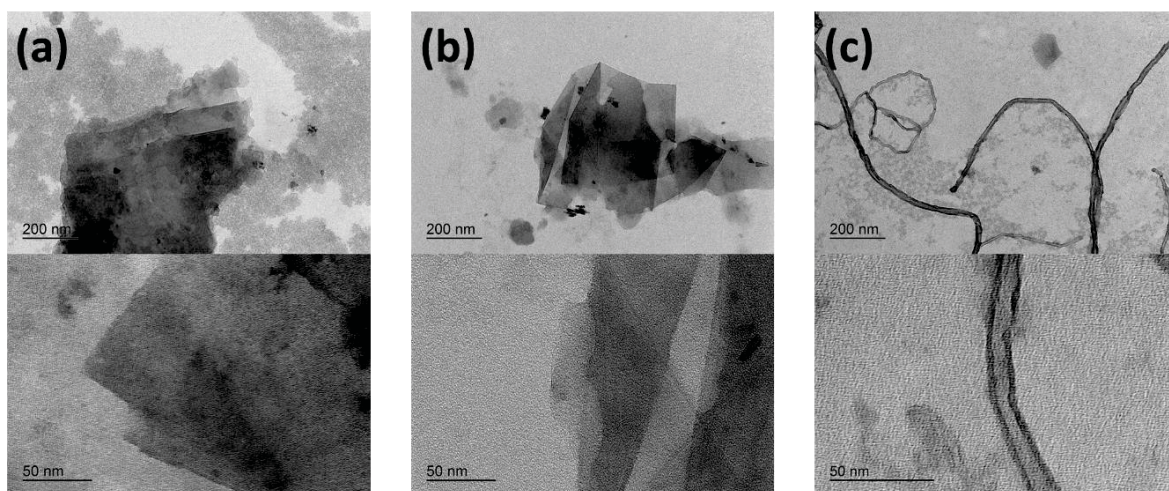
Os experimentos discutidos nas próximas seções foram realizados para todos as composições descritas acima. Apesar de outros resultados terem sido estudados como forma de explicar as propriedades eletroquímicas dos compósitos, a grandeza de interesse nessa etapa é a capacitância, principal parâmetro de desempenho. Cabe destacar que planejamentos como esse são raramente reportados em literatura para experimentos de eletroquímica, especialmente para supercapacitores em que nenhum artigo foi encontrado na literatura.

5.4.2 Caracterização morfológica

Para caracterizar a morfologia dos materiais primeiramente foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para visualização da estrutura dos materiais carbonáceos utilizados.

Para o grafite e o grafeno (Figura 26a e Figura 26b respectivamente) podemos observar a morfologia de folhas, sendo que o grafite aparenta ter folhas com mais camadas, evidenciada pelo maior contraste, e mais agregadas do que o grafeno. Vale notar que o grafite, apesar de se organizar em camadas, apresenta muitas camadas agrupadas, ao contrário do grafeno, que idealmente deve apresentar apenas uma camada[80,81]. Na amostra de MWCNT (Figura 26c) podemos observar a presença de nanotubos longos e de parede grossa conforme informado pelo fabricante [82].

Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para (a) grafite, (b) grafeno e (c) MWCNT nas ampliações de 20 mil vezes e 50 mil vezes



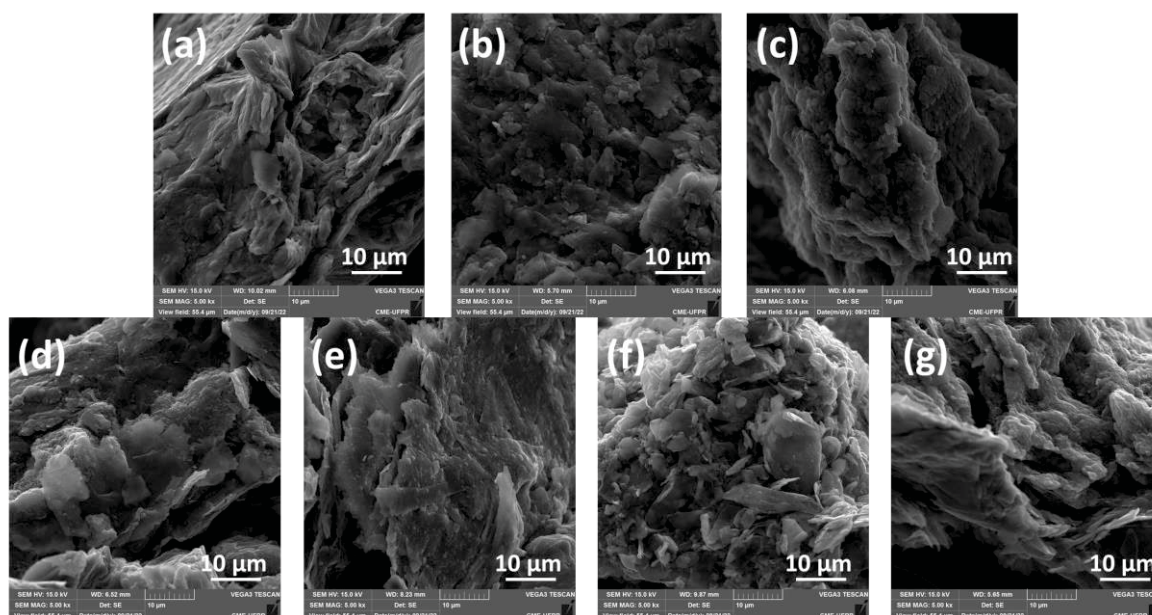
Fonte: O autor

A análise de MEV foi realizada para os eletrodos após a deposição de PANI e as imagens são exibidas na Figura 27, essa etapa serve tanto para comprovar a

deposição de PANI como para entender a morfologia dos eletrodos aqui fabricados. Nas imagens de MEV é possível notar algumas características, a primeira é que a polianilina cresceu com morfologia globular em todas os eletrodos analisados evidenciado pela rugosidade encontrada nas superfícies. Também é possível notar que os compósitos contendo grafite ou grafeno apresentam a estrutura de folhas, conforme discutido com as imagens de MET e, por último, as estruturas contendo MWCNT aparentam criar mais pontos de nucleação para a polianilina. Para as estruturas contendo MWCNT não foi possível observar se os nanotubos orientaram a deposição da polianilina uma vez que não foi realizada análise com maiores ampliações.

A hipótese da criação de mais pontos de nucleação na superfície de MWCNT ganha mais força quando se analisa as curvas de deposição dos diferentes eletrodos, que podem ser conferidas na Figura A 2. É possível notar, dentre outras diferenças, que a deposição para MWCNT inicia e permanece em potenciais menores do que aqueles encontrados para grafite e grafeno. O início em potenciais menores indica que a superfície de MWCNT é mais energética e, portanto, favorece a reação de crescimento da PANI.

Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os eletrodos dos materiais híbridos preparados entre PANI e (a) grafite; (b) grafeno; (c) MWCNT; (d) grafite e MWCNT; (e) grafite e grafeno; (f) MWCNT e grafeno; (g) grafite, MWCNT e grafeno. As imagens foram obtidas com ampliação de 5000 vezes.

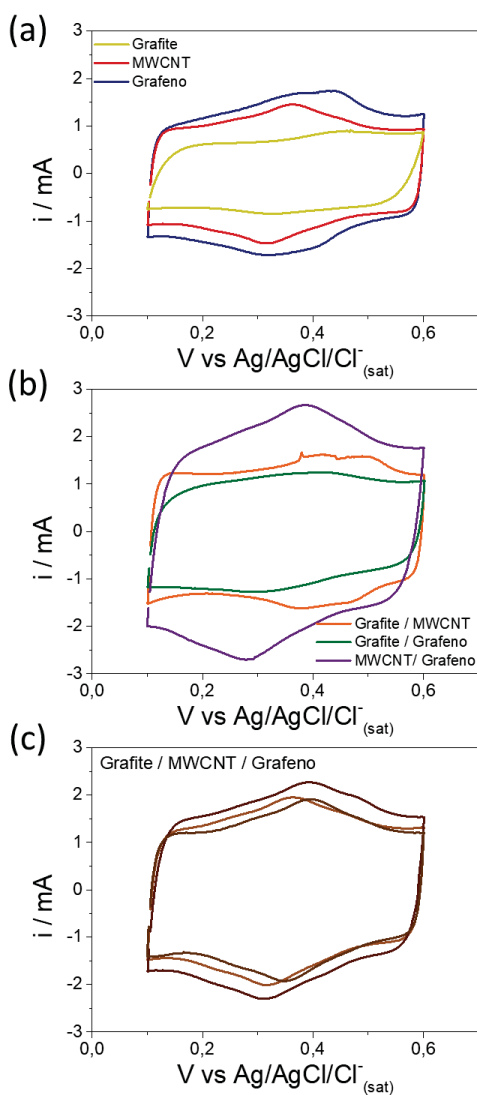


Fonte: O autor

5.4.3 Caracterização eletroquímica

Os eletrodos foram testados pela técnica de voltametria cíclica como forma de verificar a eletroatividade do material, inicialmente os eletrodos foram testados em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por 25 ciclos em velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} para estabilização dos eletrodos. A Figura 28 apresenta o 25º ciclo à 20 mV s^{-1} para os eletrodos aqui estudados. As voltametrias realizadas em diferentes velocidades de varredura podem ser observadas na Figura A 3.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos obtidos à 20 mV s^{-1} para os eletrodos dos materiais híbridos entre PANI e materiais carbonáceos (a) só um material carbonáceo foi utilizado para preparo do compósito (b) dois materiais foram combinados em iguais proporções (50:50) e (c) os três materiais foram combinados em iguais proporções (33:33:33) em triplicata.

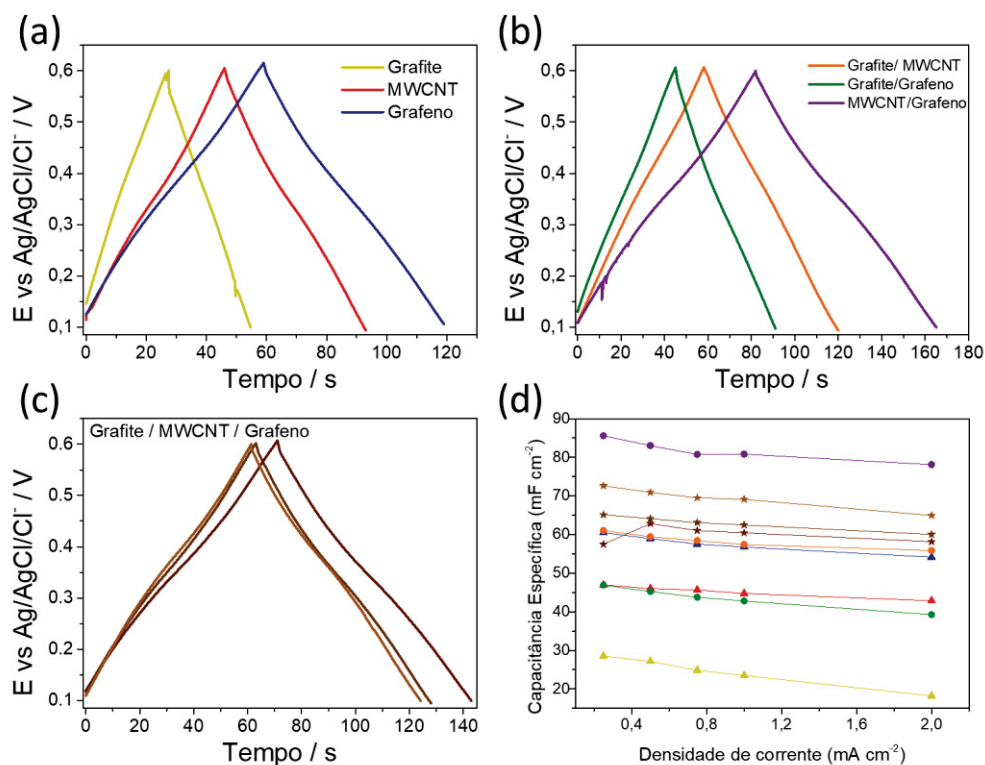


Fonte: O autor

Para todos os eletrodos estudados é possível notar um par redox, este processo é menos intenso nos eletrodos contendo grafite (grafite, grafite / MWCNT e grafite / grafeno) do que nos demais. Isso significa que a presença do grafite pode diminuir a eletroatividade do polímero condutor, o que pode ser justificado pela condutividade do grafite que tende a ser dentre 10 e 100 vezes inferior à do grafeno ou dos MWCNT [83], criando uma maior dificuldade na transferência de elétrons.

Os testes de GCD foram realizados em diferentes densidades de corrente, os resultados de um ciclo de carga e descarga com a densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ são exibidos na Figura 29(a,b,c) enquanto os valores de C_s para os diferentes eletrodos e densidades de corrente é exibido na Figura 29d. Com exceção dos eletrodos grafite e grafite/grafeno não se observam valores de queda ôhmica significativos para os materiais, por esse motivo todos os valores de C_s calculados conforme a equação consideraram a janela de 0,1 a 0,6 V. A queda ôhmica presente nos eletrodos citados pode ser explicada pela menor condutividade do grafite conforme discutido anteriormente.

Figura 29 - Testes de GCD obtidos à $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para os eletrodos preparados a partir dos materiais carbonáceos e PANI sendo que em (a) só um material carbonáceo foi utilizado para preparo do compósito (b) dois materiais foram combinados na proporção (50:50), (c) os três materiais foram combinados na proporção (33:33:33) em triplicata e (d) valores de capacitância específica calculados para diferentes densidades de corrente para cada eletrodo.



Fonte: O autor

Os maiores valores de capacitância foram obtidos para o eletrodo MWCNT/grafeno, seguido pela triplicata do centroide (grafite/MWCNT/grafeno), e então respectivamente por: grafite/MWCNT; grafeno; MWCNT; grafite/grafeno; grafite. Os valores para a densidade de corrente 0,2, 0,5, 1,0 e 2 mA cm⁻² podem ser conferidos na Tabela 6. Todos os valores aqui apresentados são superiores ao valor encontrado para polianilina depositada em malha de aço seguindo a mesma metodologia, porém sem os materiais de carbono (14,37 mF cm⁻² a 0,2 mA cm⁻²) reportado por Lorenzen (2022).

Tabela 6 - Valores de capacitância específica obtidos para diferentes eletrodos nas densidades de corrente de 0,2, 0,5, 1,0 e 2,0 mA cm⁻².

Eletrodo	Capacitância / mF cm ⁻²			
	0,2 mA cm ⁻²	0,5 mA cm ⁻²	1,0 mA cm ⁻²	2,0 mA cm ⁻²
Grafite	28,5	27,1	24,9	18,2
MWCNT	47,0	46,0	45,6	42,9
Grafeno	60,5	59,0	57,5	54,1
Grafite / MWCNT	61,0	59,4	58,4	55,8
Grafite / Grafeno	46,9	45,2	43,8	39,2
MWCNT / Grafeno	85,6	83,0	80,7	78,1
Centroide – 1	65,1	64,1	63,1	60,0
Centroide – 2	72,6	70,9	69,5	64,9
Centroide – 3	57,5	62,8	61,0	58,1

Fonte: O autor

Vale notar que a diminuição nos valores e capacitância com o aumento da densidade de corrente, apesar de presentes, não foram muito expressivas para a maioria dos eletrodos com exceção do eletrodo grafite, que apresentou uma capacitância à 2 mA cm⁻² de aproximadamente 68% do valor encontrado na densidade de corrente de 0,2 mA cm⁻². Para comparação, os demais eletrodos tiveram valores de capacitância à 2 mA cm⁻² de aproximadamente 90% dos valores obtidos na menor densidade de corrente.

Essa abrupta diminuição dos valores de capacitância do eletrodo pode estar relacionada a menor condutividade do grafite, como vemos nos testes de GCD (Figura

29a) o grafite apresenta uma queda ôhmica mais expressiva devido a sua maior resistência, essa queda ôhmica é maior para densidades de corrente maiores. Além disso, é possível notar pela voltametria cíclica (Figura 28a) que o processo faradáico da PANI não é favorecido neste eletrodo e quanto maior for a densidade de corrente aplicada essas reações serão ainda mais limitadas cineticamente.

Os resultados de capacitância específica obtidos em densidade de corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ foram utilizados para a regressão do modelo de planejamento de misturas discutido na seção 5.4.1 e os valores dos coeficientes significativos obtidos estão na Tabela 7. Para essa regressão foi desconsiderada a interação grafite x MWCNT x grafeno uma vez que esta variável apresentou um intervalo de confiança maior que o coeficiente calculado, ou seja, o coeficiente foi dado como não significativo. Por esse motivo foi realizado um ajuste no modelo, em que apenas seis variáveis foram consideradas na realização da regressão, sendo que destas seis apenas a interação grafite x grafeno foi considerada como não significativa.

A regressão apresentou $R^2 = 0,999$, os valores completos da ANOVA da regressão podem ser conferidos na Tabela A 1 presente no Anexo 1. Foram realizados testes F para confirmar a validade do modelo, o F calculado para a regressão com 95% de confiança foi de 346,92, cerca de 23 vezes maior que o F tabelado (14,73) indicando que o modelo é adequado para explicar o conjunto de dados. Além disso, o F calculado para a falta de ajuste foi de 0,34, aproximadamente 114 vezes menor que o F tabelado (38,51) indicando que não há falta de ajuste dos resultados.

Tabela 7 - Coeficientes obtidos em mF cm^{-2} para o modelo de regressão cúbico de centroide simplex para misturas ternárias utilizando capacitância específica como resposta.

	Coeficientes / mF cm^{-2}	Intervalo de Confiança
Grafite (x_1)	27,5	12,4
MWCNT (x_2)	46,3	12,4
Grafeno (x_3)	59,3	12,4
Grafite X MWCNT ($x_1 \cdot x_2$)	85,0	54,1
MWCNT x Grafeno ($x_2 \cdot x_3$)	116	54,1

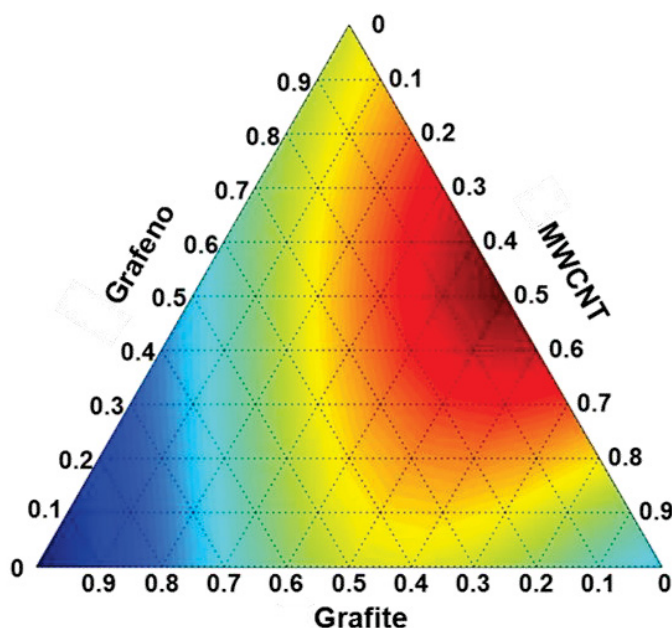
Fonte: O autor

Os resultados dos coeficientes na Tabela 7 indicam que dentre os materiais puros, aquele que apresenta uma maior contribuição para a capacitância é o grafeno, além disso podemos observar uma interação positiva entre grafite e MWCNT e entre MWCNT e grafeno, sendo este último o maior coeficiente encontrado. Esses resultados vão de encontro ao que foi discutido anteriormente, sendo que o grafite apresenta o menor coeficiente, isto é, a menor contribuição para a capacitância se comparado com os demais materiais carbonáceos testados devido sua menor condutividade. Vale ressaltar que resultados similares foram encontrados para regressões realizadas para outras densidades de corrente.

Portanto considerando os coeficientes obtidos, o modelo prevê que a capacitância possa ser calculada pela equação 15. A Figura 30 apresenta o gráfico de superfície gerado a partir da equação. Neste gráfico quanto mais para o vermelho, maior a capacitância para aquela mistura ternária e quanto mais para o azul menor a capacitância. O ponto ótimo calculado a partir dessa abordagem foi 0:45:55 (grafite : MWCNT : grafeno) em porcentagem.

$$C_s = 27,45 x_1 + 46,31 x_2 + 59,30 x_3 + 85,04 x_1x_2 + 115,70 x_2x_3 \quad (\text{Equação 15})$$

Figura 30 - Gráfico de superfície para a regressão realizada utilizando o modelo de planejamento de misturas cúbico de centroide simplex.



Fonte: O autor

Para melhor entendimento e estudo das diferenças provocadas por diferentes materiais carbonáceos, foi estudada a intensidade da corrente de pico no processo de

oxidação (i_{ox}). A corrente de pico líquida, isto é, sem nenhum tratamento matemático em velocidade de 10 mV s^{-1} para cada eletrodo foi utilizada como resposta e foi realizada a regressão utilizando o mesmo modelo descrito anteriormente. Essa velocidade foi escolhida porque em velocidades menores a corrente faradaica é mais perceptível do que em velocidades altas, além disso, por limitações do potenciostato utilizado, a velocidade de 5 mV s^{-1} apresentava ruídos que poderiam influenciar os resultados. A Tabela 8 contém os coeficientes significativos para essa regressão.

Tabela 8 - Coeficientes obtidos para o modelo de regressão cúbico de centroide simplex para misturas ternárias utilizando i_{ox} como resposta.

	Coeficientes / mA	Intervalo de Confiança
Grafite (x_1)	0,44	0,33
MWCNT (x_2)	0,66	0,33
Grafeno (x_3)	0,82	0,33
MWCNT x Grafeno ($x_2 \cdot x_3$)	2,35	1,44

Fonte: O autor

A regressão apresentou $R^2 = 0,995$, os valores completos da ANOVA da regressão podem ser conferidos na Tabela A 2. Foram realizados testes F para confirmar a validade do modelo, o F calculado para a regressão com 95% de confiança foi de 101,65, cerca de 7 vezes maior que o F tabelado (14,73) indicando que o modelo é adequado para explicar o conjunto de dados. Além disso, o F calculado para a falta de ajuste foi de $2,40 \cdot 10^{-4}$, aproximadamente 10^5 vezes menor que o F tabelado (38,51) indicando que não há falta de ajuste dos resultados.

Para essa análise não será discutida a equação ou mesmo o gráfico de superfície uma vez que o interesse aqui é analisar mais especificamente os coeficientes obtidos para grafite, MWCNT e grafeno. Dito isso podemos observar a tendência $i_{ox} \text{ grafite} < \text{MWCNT} < \text{grafeno}$, essa tendência também foi observada quando os valores de corrente de pico de redução (i_{red}) foram utilizados para a regressão.

A corrente de pico está relacionada aos processos faradaicos que ocorrem no material, isto é, uma maior corrente de pico deve significar que mais reações estão acontecendo devido a uma maior exposição dos sítios ativos dos materiais. Apesar da corrente estar sendo superestimada devido a interferências da corrente capacitiva,

a tendência aqui encontrada indica que a presença estruturas formadas no eletrodo de grafeno induz a uma maior exposição dos sítios eletroativos, ou melhor captação de elétrons do eletrodo do que a encontrada para os MWCNT e, principalmente, para o grafite.

Esse indicativo, bem como outras discussões, poderia ser melhor embasado através de resultados EIS, porém devido à dificuldade de encontrar um circuito no qual os dados obtidos se adequassem, esses resultados não serão aqui discutidos.

Contudo, com base na discussão apresentada nesta seção, foi possível confirmar a formação de um material híbrido entre PANI e diversos materiais carbonáceos grafiticos. Também foi possível entender algumas diferenças entre os materiais formados e comparar o desempenho deles, principalmente quando tratamos da capacitância desses materiais.

Desta forma, os resultados apresentados até o momento satisfazem duas etapas importantes para o desenvolvimento de um supercapacitor, primeiro, o desenvolvimento e o estudo de um eletrólito compatível com PANI, e, segundo, a síntese de eletrodos que apresentam uma melhoria de desempenho. Por fim, resta desenvolver e otimizar o dispositivo composto pelo eletrólito e pelos eletrodos desenvolvidos neste trabalho.

5.5 OTIMIZAÇÃO DA RELAÇÃO CUSTO/DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS

Para a otimização da relação custo/desempenho do dispositivo foram propostas duas estratégias. A primeira seria partir dos experimentos realizados em meio aquoso e otimizar levando em consideração apenas a capacitância e o custo dos eletrodos.

O custo dos eletrodos foi calculado como custo em reais por centímetro quadrado de eletrodo, sendo que a Tabela 9 apresenta a massa, custo em reais do maior frasco disponível, e o custo por centímetro quadrado considerando que para cada eletrodo fabricado a área recoberta foi de $1,33 \text{ cm}^2$ e foram necessários 15 mg de matéria. Com base nos valores apresentados é possível calcular o valor de um eletrodo constituído de qualquer proporção entre os três materiais conforme a equação 16. Em que custo representa o custo por área em $\text{R\$/cm}^2$ e x_1 , x_2 , x_3 as proporções decimais de grafite, MWCNT e grafeno, respectivamente.

Tabela 9 - Relação de custo por eletrodo dos materiais carbonáceos grafiticos utilizados neste trabalho

Material	Custo do Frasco (R\$)	Massa no Frasco (g)	Custo por área (R\$/cm ²)
Grafite	42,48	500	0,0010
MWCNT	3181,00	10	3,5948
Grafeno	1295,00	100	0,1463

Fonte: O autor

$$Custo = 0,0010 x_1 + 3,5948 x_2 + 0,1463 x_3 \quad (\text{Equação 16})$$

Com base na equação da capacitância e do custo (equações 8 e 16) é possível realizar a otimização levando em consideração os dois fatores, chegando em uma proporção ótima 0:25:75 (grafite : MWCNT : grafeno), quando ambos os fatores recebem o mesmo fator de importância na otimização.

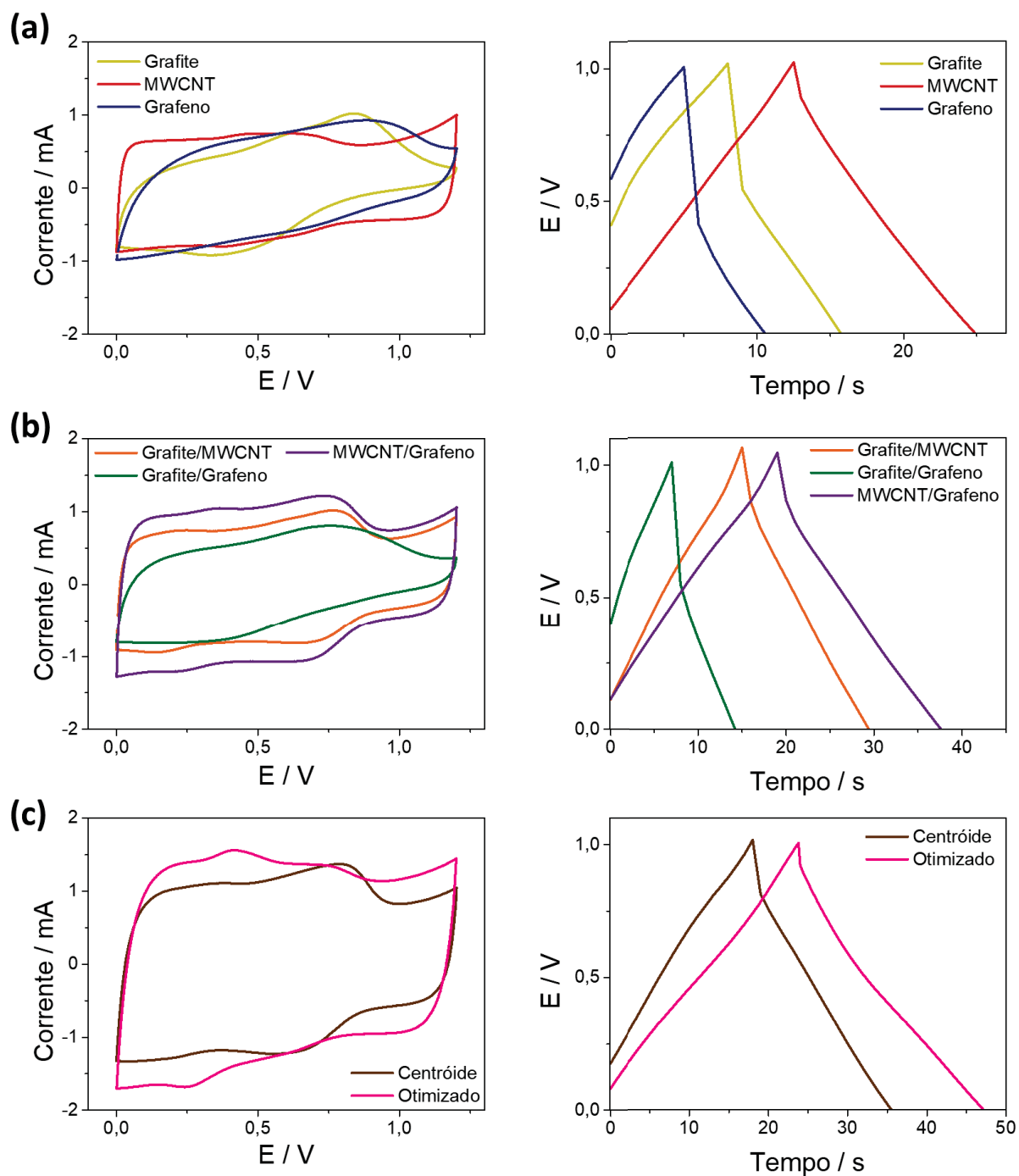
Apesar de ter sido brevemente discutida aqui, essa abordagem não foi a escolhida para dar sequência a montagem do dispositivo por dois principais motivos. Primeiro, essa otimização leva em consideração resultados apresentados em eletrólito aquoso (H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹) que, como discutido nas seções anteriores, é muito diferente do eletrólito gel preparado neste trabalho. O segundo motivo é que o desempenho do dispositivo não pode ser medido apenas em termos de capacitância, fatores como a resistência e a retenção da capacitância do dispositivo também devem ser levados em consideração.

Sendo assim, uma segunda estratégia foi proposta, esta consistiu em testes eletroquímicos das 9 composições apresentadas na Tabela 5, mas agora em célula de dois eletrodos montada de forma idêntica a reportada na Figura 22 presente na seção 5.3 deste trabalho, utilizando o hidrogel HG/H_Ca. Para essa etapa os experimentos foram novamente conduzidos em uma nova ordem aleatória, sendo executados na ordem 3, 6, 9, 8, 4, 5, 7, 2, 1. Cabe ressaltar que, diferente da etapa anterior em que os eletrodos foram estudados em eletrólito aquoso, aqui serão estudados em eletrólito gel como dispositivos práticos.

Os testes permitiram a obtenção dos valores de capacitância específica, queda ôhmica e retenção da capacitância ao longo de 500 ciclos. Esses parâmetros,

juntamente com o custo foram escolhidos para a otimização de múltiplas respostas seguindo a metodologia da função de desejabilidade de Derringer e Suich.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} na esquerda e curvas dos testes de GCD obtidos a 20 mV s^{-1} na direita para os dispositivos construídos a partir dos materiais carbonáceos e PANI sendo que em (a) só um material carbonáceo foi utilizado para preparo do compósito (b) dois materiais foram combinados na proporção (50:50), (c) os três materiais combinados na proporção (33:33:33) e a composição otimizada.



Fonte: O autor

A Figura 31 apresenta os voltamogramas e as curvas de carga e descarga para os dispositivos montados. Diferentemente da discussão realizada na seção anterior, aqui se optou por apresentar apenas o experimento representativo da proporção 33:33:33 (grafite : MWCNT : grafeno) juntamente com os resultados da proporção otimizada, que será discutida ao longo desta seção. Essa escolha se justifica devido a boa reprodutibilidade e para facilitar a visualização dos dados que serão apresentados.

Em todos os voltamogramas obtidos podemos observar um perfil quase retangular sendo que os processos faradaicos são mais pronunciados nos voltamogramas de dispositivos fabricados com eletrodos que contém MWCNT, isso pode estar associado a uma maior ativação dos processos eletroquímicos da PANI devido a facilitação da captação de elétrons para a superfície do eletrodo devido a elevada condutividade do MWCNT.

A onda voltamétrica presente para todos os dispositivos está relacionada aos processos de oxirredução do estado leucoesmeraldina para esmeraldina e esmeraldina para pernigranilina (ver Figura 19). Provavelmente esses dois processos estejam sobrepostos nos voltamogramas, ainda que em alguns casos (como para MWCNT/Grafeno) seja possível observar duas ondas voltamétricas.

Quando as curvas dos testes de GCD obtidos em meio aquoso (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}) com as obtidas em HG/H_Ca são comparadas, é possível observar um aumento expressivo na queda ôhmica em todos os eletrodos. Como comparação, o maior valor de queda ôhmica na densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} para os eletrodos em meio aquoso foi encontrado para o eletrodo composto por grafite e PANI com um valor de aproximadamente 0,09 V, para os eletrodos em eletrólito *quasi*-sólido o menor valor foi para o dispositivo montado utilizando eletrodo de MWCNT e PANI com um valor de 0,15 V. Os valores de queda ôhmica para as diferentes composições podem ser checados, juntamente com os valores de capacitância e retenção da capacitância após 500 ciclos na Tabela 10.

Ao comparar os valores de C_s obtidos para um eletrodo no dispositivo (Tabela 10) com aqueles obtidos para os eletrodos testados em meio aquoso (Tabela 6) é perceptível que os valores de capacitância não tiveram uma alteração drástica. Conforme comentado anteriormente, a queda ôhmica em meio aquoso foi desprezível, contudo, houve um grande aumento nesses valores para os dispositivos com eletrólito

gel. Como os valores de capacitância não diferiram muito o aumento da queda ôhmica pode ser atribuído à compatibilidade entre o eletrodo e o eletrólito.

A queda ôhmica está relacionada com diversas propriedades da célula eletroquímica sendo de dois ou três eletrodos. Fatores que podem influenciar essa grandeza incluem a condutividade do eletrodo e do eletrólito, a mobilidade iônica, e a facilidade das transferências de carga, além disso a distância entre os eletrodos e os cabos utilizados podem impactar nessa grandeza que representa a energia dissipada pelo sistema. Com base nisso, é possível propor justificativas para o aumento da queda ôhmica no eletrólito gel.

A maior viscosidade do eletrólito HG/H₂Ca frente a H₂SO₄ bem como a menor condutividade iônica e o pH mais elevado são aspectos que certamente influenciam no aumento do valor de queda ôhmica para todos os eletrodos. O pH mais elevado diminui a condutividade do eletrodo uma vez que reduz a dopagem da PANI e, conseqüentemente, sua eletroatividade. A menor condutividade iônica, associada tanto a menor concentração de íons quanto com a menor mobilidade destes no meio pode levar a formação de uma dupla camada elétrica menos estabilizada do que a formada em eletrólito aquoso, a menor mobilidade iônica também impacta no balanceamento das cargas do polímero que ocorrem através da intercalação de íons e, principalmente em densidades de corrente elevadas, essa transferência pode ser limitada pela mobilidade dos íons.

Antes de prosseguir com a otimização do dispositivo, com base nos parâmetros de desempenho apresentado, algumas considerações devem ser realizadas.

Quando comparados os parâmetros de desempenho do dispositivo formado por eletrodos de grafite com aquele formado por eletrodos de grafeno não são notadas diferenças tão grandes sendo que o grafite apresenta maior capacitância e menor queda ôhmica que o grafeno. Esse resultado chama atenção principalmente quando comparado com o resultado obtido para um eletrodo em meio aquoso, sendo que o eletrodo de grafeno apresentou o maior valor de capacitância quando comparados com os eletrodos de grafite e MWCNT. Uma hipótese para essa constatação é a possibilidade de as camadas de grafeno estarem empilhando, reduzindo a área superficial e condutividade.

Tabela 10 - Valores de capacitância específica à $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ calculados para o dispositivo e 1 eletrodo, valores de queda ôhmica, retenção da capacitância e custo por área para os diferentes materiais compósitos.

Eletrodo	Capacitância do dispositivo (mF cm^{-2})	Capacitância de 1 eletrodo (mF cm^{-2})	Queda Ôhmica (V)	Retenção da capacitância (%)	Custo por área ($\text{R\$/cm}^2$)
Grafite	13,02	52,09	0,47	90,84	0,0010
MWCNT	13,89	55,54	0,15	100,33	3,5948
Grafeno	12,65	50,58	0,59	96,80	0,1463
Grafite / MWCNT	16,13	64,51	0,20	101,61	1,7979
Grafite / Grafeno	12,37	49,49	0,48	78,67	0,0737
MWCNT / Grafeno	21,31	85,26	0,18	93,23	1,8706
Centroide - 1	20,63	82,50	0,18	99,65	1,2474
Centroide - 2	22,41	89,65	0,27	89,92	1,2474
Centroide - 3	20,72	78,65	0,21	82,89	1,2474
Otimizado	23,07	92,26	0,10	86,00	1,5947

Fonte: O autor

A literatura reporta que o grafeno, quando não utilizada nenhuma técnica para impedir esse processo, tende a se reorganizar na estrutura de camadas devido as interações π - π [84–86]. Esse processo pode ter ocorrido na superfície do eletrodo ao ficar imerso no eletrólito por um longo tempo antes da análise. Como mencionado, as análises eletroquímicas dos dispositivos foram realizadas após 24 horas do dispositivo montado, enquanto as análises em meio aquoso se sucederam logo após a síntese. A Figura A 4 apresenta os 15 ciclos de voltametria obtidos a 20 mV s^{-1} para todos os dispositivos, nesta podemos observar que há uma queda significativa na intensidade de corrente ao longo dos ciclos para o dispositivo de grafeno (Figura A 4c) o que pode ser outro indicativo desse empilhamento [84].

Quando comparamos os resultados obtidos para as misturas de dois componentes a mistura contendo grafite e grafeno é inferior as demais em todos os aspectos analisados demonstrando que a combinação destes dois materiais não é interessante e que possivelmente o efeito de empilhamento do grafeno continua a

ocorrer. Contudo a mistura MWCNT e grafeno foi a que apresentou o melhor desempenho geral, neste caso o empilhamento das folhas de grafeno pode ter sido evitado pela presença dos nanotubos de carbono, mantendo a alta condutividade e área superficial do grafeno. Os nanotubos de carbono podem estar intercalados entre as camadas de grafeno, produzindo um efeito de estabilização por espaçamento [85,86].

Outra comparação interessante envolve o dispositivo fabricado com eletrodo de grafite e aquele fabricado utilizando MWCNT. Quando comparados os valores de capacitância, o grafite não apresenta um valor muito inferior ao apresentado para o MWCNT, contudo a queda ôhmica apresentada pelo grafite é muito maior, o que está relacionado com a baixa condutividade deste material.

A discussão apresentada até o momento mostra a importância de se avaliar a C_s e a queda ôhmica de forma conjunta, mas além dessas grandezas existe um outro fator importante para avaliar o desempenho de um supercapacitor que é a sua durabilidade. Neste trabalho foram realizados 500 ciclos de carga e descarga do dispositivo e a retenção da capacitância foi calculada conforme a equação 11. Para essa etapa 500 ciclos foram suficientes para permitir diferenciar os materiais, conforme será discutido futuramente neste documento.

Como mencionado, para otimizar a relação custo/desempenho não basta levar em consideração apenas a C_s e o custo, mas sim diversos parâmetros de desempenho. Por esse motivo foi proposta a utilização de uma análise multivariada que levasse em consideração o custo e os três parâmetros de desempenho apresentados anteriormente, C_s , queda ôhmica e retenção da capacitância.

Uma das abordagens possíveis para tal, é otimização de respostas múltiplas conforme proposto por Derringer e Suich. Nesta abordagem são definidos valores de desejabilidade para cada uma das respostas. Os valores de desejabilidade variam de zero a unidade, sendo que zero é nada desejável enquanto a unidade representa o valor ideal. Inicialmente, os parâmetros a serem otimizados foram divididos em dois grupos, sendo o custo e queda ôhmica parâmetros a serem minimizados enquanto a capacitância e a retenção da capacitância parâmetros a serem maximizados conforme as equações (5 e 6) respectivamente.

Os valores definidos para as constantes L_i , U_i , s , t e r podem ser consultados na Tabela 11. Para a definição da maioria das constantes, o maior ou menor valor obtido na sequência de experimentos foi utilizado como base e: multiplicado por 1,1

no caso do U para a capacitância e 1,25 para o U do custo; 0,5 para o L do custo e da queda ôhmica e 0,8 para o L da retenção. No caso do U definido para a retenção foi utilizado como base o valor ideal de 100%, para o U da queda ôhmica foi utilizado o valor encontrado para o dispositivo estudado na seção 5.3 deste trabalho, uma vez que não é desejável que após a inserção dos materiais carbonáceos haja um aumento da queda ôhmica quando comparado com o polímero condutor.

Por fim, o valor L da capacitância também levou em consideração o valor encontrado para o dispositivo estudado na seção 5.3 deste trabalho, uma vez que é desejável que a capacitância aumente ao utilizar os materiais híbridos, porém o valor encontrado para aquele dispositivo em uma mesma densidade de corrente considerando a queda ôhmica foi de 12,84 mF cm⁻². Como a queda ôhmica foi muito elevada (aproximadamente 0,76 V) o valor de capacitância foi superestimado, sendo superior a encontrada para a densidade de corrente de 0,05 mA cm⁻² (8,53 mF cm⁻²), por esse motivo, e para que todos os experimentos resultassem valor de desejabilidade maior que zero, o valor definido para o L da capacitância foi igual a metade da capacitância encontrada para o dispositivo com eletrodo de PANI nas mesmas condições.

Os valores de s e t foram definidos com uma leve variação da linearidade para a retenção e para a queda ôhmica. Essa decisão foi tomada de forma a considerar resultados mais próximos a 100% de retenção mais favoráveis e ao mesmo tempo que nivelasse os resultados de queda ôhmica, que apesar de terem influência dos materiais que compõem o eletrodo possui uma maior contribuição do eletrólito.

Tabela 11 - Constantes definidas para as funções de desejabilidade da capacitância, capa capacitância, retenção, custo e resistência

Fator	U	L	s/t	r
Capacitância	24,7	6,42	1	4
Retenção	100,0	62,92	1,1	2
Custo	4,4935	0,0005	1	4
Queda Ôhmica	0,759	0,076	0,9	1

Fonte: O autor

Os valores de desejabilidade foram calculados para cada fator e em seguida a desejabilidade global (D) foi calculada para cada uma das composições segundo a equação 7. Os valores de r para cada parâmetro foram definidos seguindo a ordem

de prioridade de cada parâmetro. A capacitância e o custo foram considerados os parâmetros de desempenho mais relevantes, com r igual a 4, seguida pela retenção (r igual a 2) e, por fim, a queda ôhmica (r igual a 1). A Tabela 12 apresenta os valores de desejabilidade individuais calculados para cada uma das composições, bem como para o dispositivo otimizado, que será discutido em seguida.

De forma semelhante, a abordagem realizada na seção 5.4.3, foi realizada a regressão do modelo para obtenção da equação e do ponto ótimo para a desejabilidade global. Novamente a interação entre os três componentes (grafite, MWCNT e grafeno) foi desconsiderada no modelo, por ser não significativa a 95% de confiança. A regressão apresentou $R^2 = 0,999$, os valores completos da ANOVA da regressão podem ser conferidos na Tabela A 3. Foram realizados testes F para confirmar a validade do modelo, o F calculado para a regressão com 95% de confiança foi de 115,87, cerca de 8 vezes maior que o F tabelado (14,73) indicando que o modelo é adequado para explicar o conjunto de dados. Além disso, o F calculado para a falta de ajuste foi de 1,70, aproximadamente 23 vezes menor que o F tabelado (38,51) indicando que não há falta de ajuste dos resultados.

Tabela 12 - Valores de desejabilidade calculados para diferentes parâmetros e a desejabilidade global para os diferentes dispositivos com diferentes composições dos eletrodos

Dispositivo	Desejabilidade				
	Capacitância	Retenção	Custo	Queda Ôhmica	Global
Grafite	0,36	0,73	1,00*	0,46	0,61
MWCNT	0,41	1,00	0,20	0,90	0,40
Grafeno	0,34	0,91	0,97	0,28	0,58
Grafite / MWCNT	0,53	1,00	0,60	0,83	0,65
Grafite / Grafeno	0,33	0,39	0,98	0,45	0,52
MWCNT / Grafeno	0,82	0,80	0,58	0,86	0,72
Centroide – 1	0,78	0,99	0,72	0,86	0,80
Centroide – 2	0,88	0,71	0,72	0,74	0,77
Centroide – 3	0,78	0,39	0,72	0,83	0,67
Otimizado	0,91	0,59	0,65	0,97	0,75

*Valor após arredondamento

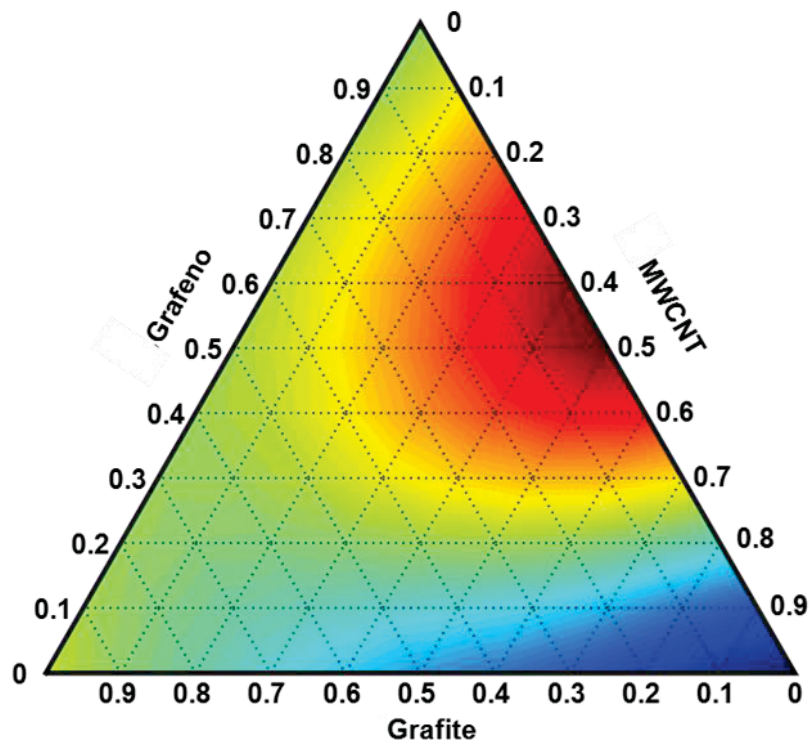
Fonte: O autor

Os valores dos coeficientes significativos estão apresentados diretamente na equação 17, sendo x_1 a proporção de grafite, x_2 a proporção de MWCNT e x_3 a proporção de grafeno. A partir dessa equação foi obtida a superfície de resposta apresentada na Figura 32, sendo que quanto mais para o vermelho maior a desejabilidade global e quanto mais para o azul menor a desejabilidade global.

$$D = 0,60 x_1 + 0,39 x_2 + 0,57 x_3 + 1,13 x_2 x_3 \quad (\text{Equação 17})$$

É importante notar que, o grafite apresentou o maior coeficiente de desejabilidade quando comparado com os demais componentes individualmente, isso se deve a seu baixíssimo custo e ao desempenho comparável com os demais. Contudo, a interação positiva entre MWCNT e grafeno faz com que composições contendo ambos (MWCNT e grafeno) tenham muito mais significância que aquelas contendo apenas grafite, que corrobora com o valor do coeficiente de $x_2 x_3$ que é quase o dobro do coeficiente do grafite puro. Desta forma, o ponto ótimo obtido através dessa regressão foi 0:42:58 (grafite: MWCNT: grafeno).

Figura 32 - Superfície de resposta para a desejabilidade global para as diferentes composições dos materiais carbonáceos. Quanto mais para o vermelho maior a desejabilidade global e quanto mais para o azul menor o valor de desejabilidade global.



Fonte: O autor

Desta forma, os experimentos de caracterização eletroquímica para o dispositivo montado utilizando eletrodos com a composição otimizada e o eletrólito HG/H₂Ca foram realizados de forma a validar o modelo proposto. Os resultados de voltametria cíclica e dos testes de GCD estão apresentados na Figura 31c para facilitar a comparação com as demais composições. Os valores de capacitância, queda ôhmica, retenção após 500 ciclos e custo podem ser conferidos também juntamente com os demais resultados na Tabela 10 e os valores de desejabilidade calculados na Tabela 12. Com exceção dos valores de retenção após 500 ciclos, os demais experimentos foram realizados em triplicata sendo que os valores apresentados nas tabelas citadas anteriormente representam a média da triplicata.

O experimento para a retenção da capacitância foi realizado apenas uma vez devido ao tempo de execução do experimento, porém, diferentemente do testado para os demais dispositivos, foram realizados 2000 ciclos de carga e descarga, além disso foram realizados experimentos de voltametria cíclica na velocidade de 20 mV s⁻¹ a cada 200 ciclos de carga e descarga durante os 1000 primeiros ciclos e, então, a cada 500 ciclos. A Figura 33 apresenta os resultados dos experimentos comentados nos parágrafos anteriores em que a Figura 33a apresenta os voltamogramas obtidos após 1, 600, 1000 e 2000 ciclos de carga e descarga, a Figura 33b as curvas de carga e descarga referentes aos mesmos ciclos citados anteriormente, a Figura 33c os valores de capacitância obtidos em diferentes densidades de corrente e a Figura 33d os valores de capacitância e retenção da capacitância ao longo de 2000 ciclos de carga e descarga, com intervalo de 100 ciclos.

A retenção após 2000 ciclos de carga e descarga foi de 81,9%, que apesar de não ser um valor muito elevado pode ser considerado satisfatório. Um resultado interessante é que após 500 ciclos esse valor foi igual a 85,2%, sendo que 1500 ciclos depois não houve uma variação elevada da capacitância indicando boa estabilidade do dispositivo.

Quando comparamos o valor de retenção após 1100 ciclos do dispositivo formado pelo eletrodo compósito (78%) com o valor obtido para o dispositivo formado pelo eletrodo apenas de PANI (91%) notamos que o dispositivo formado pelo eletrodo híbrido apresentou menor desempenho. Contudo, essa comparação deve ser realizada de forma mais cuidadosa uma vez que a densidade de corrente utilizada para o dispositivo formado pelos eletrodos compósitos foi 5 vezes maior do que aquela utilizada para o eletrodo de PANI. Uma densidade de corrente maior faz com que os

processos de carga e descarga ocorram mais rápido, fazendo com que as limitações de mobilidade iônica, bem como o estresse mecânico do polímero aumentem drasticamente, o que justifica o menor valor aqui apresentado. Além do mais, quando comparadas as retenções após 2000 ciclos, o dispositivo otimizado apresentou um desempenho muito superior àquele com PANI (82 contra 23%) o que confirma a melhora da estabilidade da PANI nesse meio.

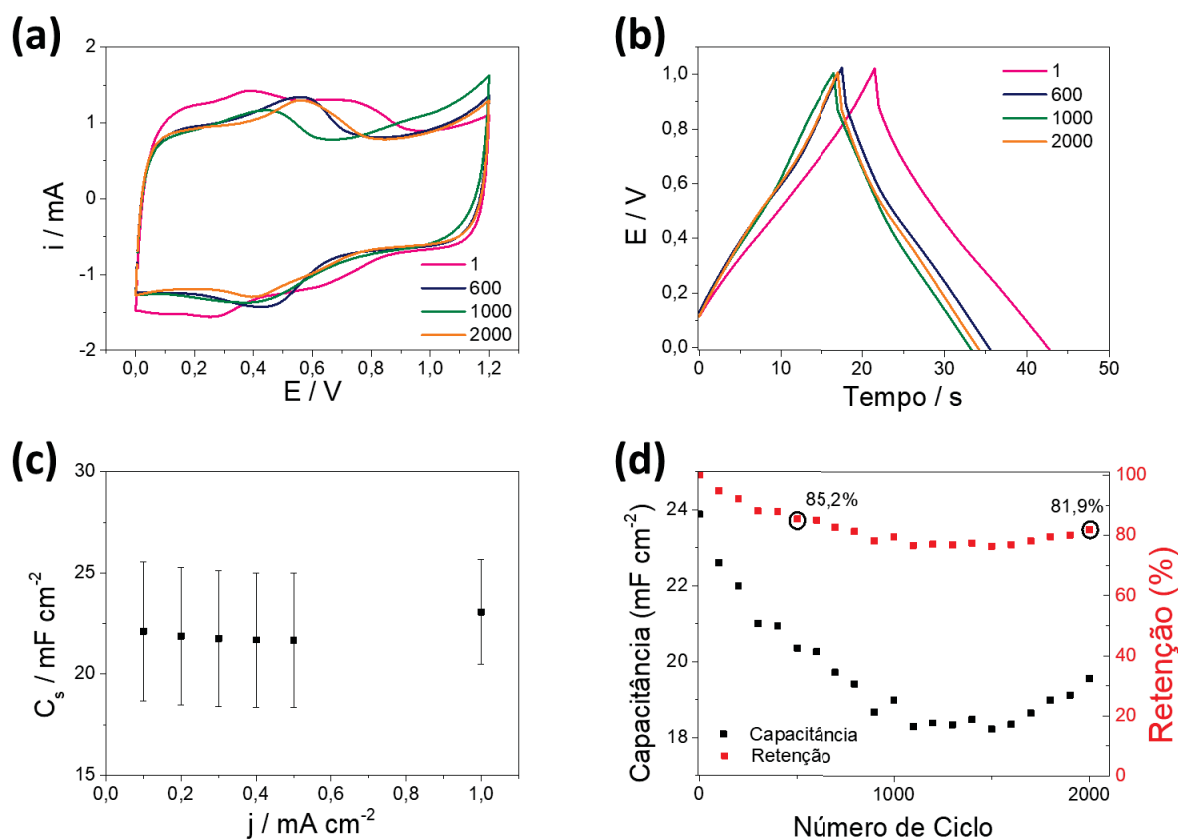
O aumento da estabilidade da PANI na presença das estruturas de carbono frente àquela apresentada na ausência dessas estruturas está relacionado a diminuição do estresse mecânico que o polímero sofre. Durante os processos de carga e descarga, a PANI e outros polímeros condutores passam por processos de inchamento e encolhimento devido a inserção e expulsão dos íons que contrabalanceiam as cargas geradas durante os processos de oxidação e redução do polímero. Esses processos são menos pronunciados na presença das estruturas carbonáceas, seja devido a facilitação da troca iônica, ou por uma restrição dos movimentos da cadeia polimérica.

Um resultado interessante é a tendência de aumento da capacitância após cerca de 1500 ciclos (Figura 33d). Devido ao experimento ser demorado, ocupando o equipamento por várias horas, não foi possível realizar mais ciclos para confirmar a tendência ou mesmo verificar a estabilização dos valores.

Os resultados de voltametria cíclica na Figura 33a mostram que após 2000 ciclos a eletroatividade do material se assemelhou muito a apresentada após 600 ciclos, além disso houve uma melhora considerável quando comparado com o voltamograma obtido após 1000 ciclos (Figura 33b), vale comentar que o dispositivo foi estabilizado durante 15 ciclos de voltametria cíclica a 20 mV s^{-1} antes do início da execução do experimento como pode ser conferido no voltamograma na Figura A 5. Apesar de que mais experimentos seriam necessários para confirmar os mecanismos pelos quais isto acontece, uma possível hipótese para esse fenômeno é uma estabilização na formação da dupla camada elétrica que pode ser cineticamente desfavorecida devido à baixa mobilidade dos íons no eletrólito gel. Conforme o eletrodo e o eletrólito se aproximam do equilíbrio a capacitância apresenta esse aumento, que tenderia a estabilizar e, por fim, decair. Vale ressaltar que, para todos os ciclos analisados os valores de queda ôhmica não foram muito elevados, ficando sempre entre 0,13 e 0,14 V.

Uma vez realizados os experimentos eletroquímicos para a composição otimizada, resta confrontar os resultados obtidos com o modelo matemático. Para isso a desejabilidade global experimental para a composição otimizada foi calculada usando os mesmos parâmetros utilizados para as composições do planejamento experimental, em seguida o valor de desejabilidade global foi calculada para essa composição utilizando a equação 17.

Figura 33 – Resultados obtidos para o dispositivo otimizado sendo em (a) voltamogramas cíclicos obtidos para o em velocidade de 20 mV s^{-1} antes dos ciclos de carga e descarga e após 600, 1000 e 2000 ciclos, (b) curvas de carga e descarga obtidas no ciclo 1, 600, 1000 e 2000 com densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, (c) valores de capacitância específica para diferentes densidades de corrente com as barras de desvio padrão ($N=3$) e (d) capacitância específica e retenção obtidos ao longo de 2000 ciclos de carga e descarga com densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: O autor

De forma análoga a utilizada para a regressão da desejabilidade, foram realizadas regressões individuais para cada um dos demais fatores estudados (capacitância, retenção e queda ôhmica). Os resultados da ANOVA para as regressões e as equações podem ser conferidos no ANEXO 1 nas Tabela A 4, Tabela A 5 e Tabela A 6 e equação A1, A2 e A3 respectivamente. As equações A1, A2 e A3 foram utilizadas para calcular os valores esperados para cada um dos fatores

analisados. A Tabela 13 apresenta os valores experimentais e calculados para os diferentes fatores de desempenho e para a desejabilidade global do dispositivo construído utilizando a proporção otimizada. Cabe destacar que o custo não foi analisado da mesma forma por se tratar de um valor calculado pela equação 16, e não um resultado experimental.

Tabela 13 - Valores experimentais e calculados para os diferentes fatores de desempenho do dispositivo otimizado

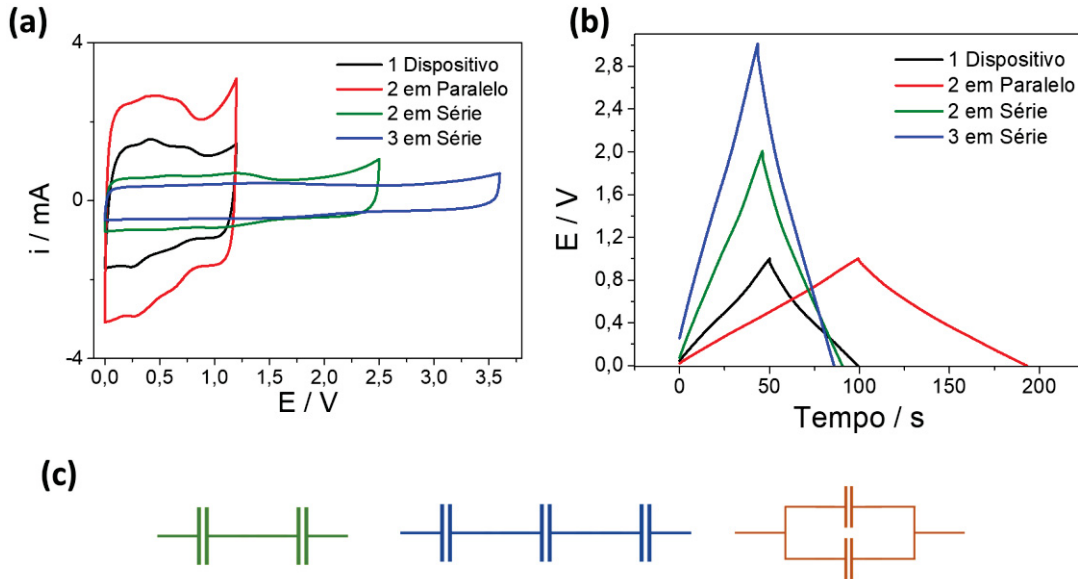
	Experimental	Calculado	Desvio Relativo	Desvio Absoluto	Erro Padrão da Regressão
Capacitância (mF cm ⁻²)	23,07	22,58	0,02	0,49	2,22
Queda Ôhmica (V)	0,10	0,21	0,51	0,10	0,04
Retenção (%)	86,00	98,30	0,13	12,31	8,58
Desejabilidade	0,75	0,77	0,03	0,02	0,07

Fonte: O autor

O valor de desejabilidade global experimental foi de encontro com o previsto pela regressão, apresentando um desvio dentro do erro padrão da regressão. De forma semelhante a capacitância foi prevista dentro da acurácia da regressão utilizada. Por outro lado, os valores experimentais encontrados para a queda ôhmica e para a retenção foram inferiores aos valores calculados sendo que a queda ôhmica apresentou o maior desvio relativo. O maior desvio para a queda ôhmica pode estar relacionado com a escala de grandeza desse valor e suas variações pequenas, assim o modelo falha em explicar com acurácia, para a retenção da capacitância, como comentado para o experimento de mais longa durabilidade, parece que o dispositivo não atinge seu equilíbrio ao longo de 500, ou até mesmo 2000 ciclos de carga e descarga, podendo ser que o valor final estivesse dentro do limite aceitável para o modelo. De todo modo, os modelos aqui apresentados conseguem prever propriedades importantes para dispositivos construídos com diferentes composições.

Para a explorar a potencialidade do supercapacitor otimizado este foi estudado em diferentes circuitos contendo até três dispositivos, os voltamogramas cíclicos e as curvas de carga e descarga obtidos para as diferentes configurações podem ser conferidos na Figura 34.

Figura 34 - (a) Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s⁻¹ e (b) curvas de carga e descarga obtidas em densidade de carga de 0,5 mA cm⁻² para o dispositivo individualmente e em circuitos contendo 2 dispositivos em paralelo, 2 e 3 dispositivos em série e (c) a representação dos circuitos equivalentes para 2 e 3 dispositivos em série e 2 dispositivos em paralelo da esquerda para direita.



Fonte: O autor

Quando associados em série, a capacitância do sistema pode ser calculada como o inverso da soma dos inversos das capacitâncias individuais, como na equação 13, quando os capacitores são idênticos, como neste caso, a capacitância equivalente em série (C_{eqs}) será dada pela associação será dada pela capacitância de um capacitor (C) dividida pelo número (n) de capacitores conforme a equação 18. Isso pode parecer uma desvantagem, contudo esse tipo de associação permite que o dispositivo atinja maiores valores de janela de potencial aumentando a densidade de energia.

$$C_{eqs} = \frac{C}{n} \quad (\text{Equação 18})$$

Por outro lado, ao associar capacitores em paralelo a capacitância equivalente será dada pela soma das capacitâncias, de forma que se os capacitores forem idênticos a capacitância equivalente em paralelo (C_{eqp}) será dada pela capacitância de um dispositivo (C) vezes o número de dispositivos associados (n) conforme a equação 19. Ao aumentar a capacitância também é possível observar um aumento da densidade de energia para a mesma janela de potencial.

$$C_{eqs} = C \cdot n \quad (\text{Equação 19})$$

A Tabela 14 apresenta os valores de capacitância, densidade de energia e de potência equivalentes para os diferentes circuitos testados na mesma corrente de 1,32

mA. Os resultados vão de encontro com a discussão realizada anteriormente, sendo que a capacitância apresentada para dois dispositivos em série foi cerca de metade da apresentada para um dispositivo e a capacitância apresentada para dois dispositivos em paralelo foi cerca do dobro daquela apresentada para um dispositivo, os desvios encontrados ocorrem uma vez que os dispositivos apresentam diferenças das capacitâncias entre eles, fazendo com que as considerações matemáticas descritas nos parágrafos anteriores não sejam estritamente seguidas.

Tabela 14 - Valores de capacitância, densidade de energia e densidade de potência para as diferentes configurações de dispositivos.

Nº De dispositivos / configuração	Capacitância (mF cm ⁻²)	Densidade de Energia (mWh m ⁻²)	Densidade de Potência (W m ⁻²)
1	25,5	3263,2	238,8
2 / paralelo	47,3	6360,5	482,6
2 / série	11,4	5979,3	722,5
3 / série	7,3	8549,7	244,6

Fonte: O autor

Por fim, três dispositivos foram associados em série para ascender um LED vermelho de 3,0 V idêntico ao utilizado na seção 5.3 deste trabalho, O LED foi aceso durante 10 segundos com uma luz intensa e por 44 segundos com uma iluminação menos intensa.

Embora o circuito formado com os dispositivos contendo PANI tenha sido capaz de manter o LED vermelho aceso por um tempo maior, o LED aceso pelo dispositivo contendo o eletrodo compósito apresentou um brilho muito mais intenso. Isso pode ser devido a característica dos materiais EDLC entregarem a energia muito mais rápido do que os pseudocapacitores.

Os valores de DE e DP foram calculados seguindo as equações 3 e 4 respectivamente, para os dispositivos formados com o compósito e sem os materiais carbonáceos na densidade de corrente de 1,0 mA cm⁻². Nessas condições o dispositivo compósito alcançou uma DE cerca de 11 vezes maior (2685 contra 239,0 mWh m⁻²) e uma DP cerca de 2 vezes maior (455,4 contra 175,3 W m⁻²) demonstrando o melhor desempenho do material compósito frente ao preparado sem os materiais carbonáceos.

Com base nos resultados apresentados e discutidos nesta e nas seções anteriores, é possível concluir que foi possível preparar um supercapacitor do estado quasi-sólido utilizando hidrogel baseado em alginato e através de ferramentas matemáticas foi possível otimizar a relação custo/desempenho do eletrodo compósito entre PANI e materiais carbonáceos grafiticos, melhorando o desempenho frente ao dispositivo preparado utilizando eletrodos apenas de PANI.

O grafite se mostrou inferior aos outros materiais carbonáceos aqui estudados, principalmente quando combinados MWCNT e grafeno em um mesmo eletrodo. A otimização da relação custo/benefício aqui realizada considerou os fatores de desempenho de forma geral mais relevantes que o custo, sendo assim o baixo custo do grafite não foi atrativo o suficiente para o modelo.

Outros estudos podem ser conduzidos de forma a buscar maior compreensão sobre os fenômenos associados a sinergia do MWCNT, bem como outros materiais de baixo custo que podem ser estudados através de uma metodologia semelhante à aqui apresentada buscando reduzir o custo do eletrodo tornando-o mais atrativo economicamente. Ainda neste sentido, outro fator que deve ser levado em consideração é o custo do dispositivo como um todo, considerando coletor de corrente, a própria PANI, o eletrólito e o invólucro do dispositivo, que pode torná-lo ainda mais atrativo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de um supercapacitor envolve diversas etapas, neste trabalho foi reportado o desenvolvimento e estudo de um hidrogel baseado em alginato de sódio para atuar como eletrólito de um supercapacitor de PANI, sendo que o hidrogel de melhor desempenho foi o HG/H_{Ca}, que possui HNO₃ e CaCl₂ como agentes reticulantes. O supercapacitor desenvolvido utilizando PANI eletropolimerizada em malha de aço e o hidrogel selecionado apresentou capacitância específica máxima de 15,08 F g⁻¹ à 0,05 mA cm⁻² e retenção da capacitância de 92% após 1100 ciclos a 0,2 mA cm⁻². O dispositivo foi capaz de manter um LED aceso por aproximadamente 2 minutos, demonstrando a potencialidade de aplicação prática.

Para melhorar o desempenho do supercapacitor, um material compósito entre PANI e materiais carbonáceos grafiticos foi desenvolvido. O desenvolvimento desse material utilizou o planejamento de misturas ternárias de forma a obter a proporção ótima entre os materiais aqui estudados (grafite, MWCNT e grafeno).

Através da função de desejabilidade de Derringer e Suich foi possível realizar a análise de respostas múltiplas em que foram avaliados os fatores de desempenho (capacitância, queda ôhmica e retenção da capacitância) e o custo dos materiais carbonáceos. A proporção otimizada por esse modelo foi 0:42:58 (grafite: MWCNT: grafeno) devido ao grande efeito sinérgico encontrado entre o MWCNT e o grafeno. Os resultados obtidos experimentalmente para o ponto otimizado vão de acordo com os previstos pelos modelos matemáticos demonstrando a acurácia do modelo.

O dispositivo montado utilizando o eletrodo otimizado e o eletrólito gel apresentou uma capacitância de 23,1 mF cm⁻² na densidade de corrente de 1,0 mA cm⁻² o que representa uma melhoria de quase duas vezes se comparado com o valor de capacitância do dispositivo utilizando apenas PANI na mesma densidade de corrente (12,6 mF cm⁻²). Além disso, o dispositivo otimizado apresentou uma queda ôhmica muito inferior (101 contra 760 mV) à 1,0 mA cm⁻² e uma retenção da capacitância muito superior após 2000 ciclos de carga e descarga (82 contra 23%). Os resultados confirmaram o maior desempenho do dispositivo além de uma maior estabilidade eletroquímica do dispositivo quando utilizados os materiais compósitos.

Mesmo estando aquém dos demais materiais o grafite atua na melhoria das propriedades do polímero condutor em que o dispositivo montado utilizando esse material e o HG/H_{Ca} teve capacitância de 13,0 mF cm⁻², queda ôhmica de 472 mV

e retenção da capacitância de 91% após 500 ciclos todos os resultados em densidade de corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Apesar disso o baixo custo do eletrodo de grafite e o desempenho do dispositivo fabricado com este eletrodo ser comparável ao preparado com grafeno, sua aplicação não se mostrou tão favorável frente aos parâmetros de desempenho quando comparados com os materiais MWCNT e grafeno combinados.

Este trabalho mostrou, de forma inovadora que ferramentas quimiométricas podem ser aplicadas em eletroquímica de forma a extrair informações mais precisas dos sistemas estudados, além de ajudar a otimizar parâmetros de interesse, como a capacitância. Além disso, o trabalho apresenta uma abordagem de otimização do custo do material a ser produzido de forma a ir de encontro com as tendências mercadológicas.

REFERÊNCIAS

1. G. D. P. da Silva and D. A. C. Branco, *J Energy Storage* **17**, 11 (2018).
2. A. Ferreira, S. S. Kunh, K. C. Fagnani, T. A. de Souza, C. Tonezer, G. R. dos Santos, and C. H. Coimbra-Araújo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**, 181 (2018).
3. Poonam, K. Sharma, A. Arora, and S. K. Tripathi, *J Energy Storage* **21**, 801 (2019).
4. J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlaříková, *J Energy Storage* **17**, 224 (2018).
5. M. Z. Iqbal, S. Zakar, and S. S. Haider, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **858**, 113793 (2020).
6. J. M. Baptista, J. S. Sagu, U. W. KG, and K. Lobato, *Chemical Engineering Journal* **374**, 1153 (2019).
7. D. HALLIDAY, R. RESNICK, and Jearl. WALKER, in *Fundamentos de Física* (LTC, Rio de Janeiro, 2009), pp. 111–116.
8. M. A. Scibioh and B. Viswanathan, in *Materials for Supercapacitor Applications* (Elsevier, 2020), pp. 15–33.
9. Y. Liu, P. R. Shearing, G. He, and D. J. L. Brett, in *Advances in Sustainable Energy* (Springer International Publishing, Cham, 2021), pp. 417–449.
10. E. E. Miller, Y. Hua, and F. H. Tezel, *J Energy Storage* **20**, 30 (2018).
11. S. Karthikeyan, B. Narenthiran, A. Sivanantham, L. D. Bhatlu, and T. Maridurai, *Mater Today Proc* (2021).
12. F. Wang, X. Wu, X. Yuan, Z. Liu, Y. Zhang, L. Fu, Y. Zhu, Q. Zhou, Y. Wu, and W. Huang, *Chem Soc Rev* **46**, 6816 (2017).
13. G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, *Chem Soc Rev* **41**, 797 (2012).
14. M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang, *Journal of Energy Engineering* **139**, 72 (2013).
15. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, *Chem Soc Rev* **44**, 7484 (2015).
16. W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, and E. E. Kwon, *Nano Energy* **52**, 441 (2018).
17. M. A. Scibioh and B. Viswanathan, in *Materials for Supercapacitor Applications* (Elsevier, 2020), pp. 35–204.
18. P. Liu, J. Yan, Z. Guang, Y. Huang, X. Li, and W. Huang, *J Power Sources* **424**, 108 (2019).
19. B. S. Li and W. W. Zhang, *Adv Mat Res* **800**, 406 (2013).
20. B. Sim and H. J. Choi, *RSC Adv* **5**, 11905 (2015).
21. H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, and S. Wang, *J Power Sources* **190**, 578 (2009).
22. T. Sen, S. Mishra, and N. G. Shimpi, *RSC Adv* **6**, 42196 (2016).
23. R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, *Nat Mater* **14**, 271 (2015).
24. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat Mater* **6**, 183 (2007).
25. J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, X. Shen, and F. Wei, *J Power Sources* **195**, 3041 (2010).
26. X. Wang, D. Wu, X. Song, W. Du, X. Zhao, and D. Zhang, *Molecules* **24**, (2019).
27. Sigmaaldrich, (2023).
28. Graphene Supermaket, (2023).
29. Êxodo científica, (2023).

30. B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, *Nanoscale Adv* **1**, 3807 (2019).
31. M. A. Scibioh and B. Viswanathan, in *Materials for Supercapacitor Applications* (Elsevier, 2020), pp. 205–314.
32. E. M. Ahmed, *J Adv Res* **6**, 105 (2015).
33. X. Cao, C. Jiang, N. Sun, D. Tan, Q. Li, S. Bi, and J. Song, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **6**, 338 (2021).
34. M. J. Costa, A. M. Marques, L. M. Pastrana, J. A. Teixeira, S. M. Sillankorva, and M. A. Cerqueira, *Food Hydrocoll* **81**, 442 (2018).
35. K. Y. Lee and D. J. Mooney, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **37**, 106 (2012).
36. S. K. Tam, S. Bilodeau, J. Dusseault, G. Langlois, J. P. Hallé, and L. H. Yahia, *Acta Biomater* **7**, 1683 (2011).
37. C. Bennacef, S. Desobry-Banon, L. Probst, and S. Desobry, *Food Hydrocoll* **118**, (2021).
38. D. Kühbeck, J. Mayr, M. Häring, M. Hofmann, F. Quignard, and D. Díaz Díaz, *New Journal of Chemistry* **39**, 2306 (2015).
39. C. Hu, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, and Y. Fang, *Int J Biol Macromol* **177**, 578 (2021).
40. J. Zeng, L. Wei, and X. Guo, *J Mater Chem A Mater* **5**, 25282 (2017).
41. J. Zhao, Y. Chen, Y. Yao, Z.-R. Tong, P.-W. Li, Z.-M. Yang, and S.-H. Jin, *J Power Sources* **378**, 603 (2018).
42. R. N. Biswas, *Electronicsfor* (2020).
43. M. R. Lukatskaya, B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Nat Commun* **7**, 12647 (2016).
44. A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **101**, 123 (2019).
45. A. Sumboja, J. Liu, W. G. Zheng, Y. Zong, H. Zhang, and Z. Liu, *Chem Soc Rev* **47**, 5919 (2018).
46. A. Tanwilaisiri, Y. Xu, R. Zhang, D. Harrison, J. Fyson, and M. Areir, *J Energy Storage* **16**, 1 (2018).
47. C. Yu, J. An, Q. Chen, J. Zhou, W. Huang, Y. Kim, and G. Sun, *Small Methods* **4**, 1900824 (2020).
48. S. Wang, B. Pei, X. Zhao, and R. A. W. Dryfe, *Nano Energy* **2**, 530 (2013).
49. Q. Xue, J. Sun, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, H. Li, Y. Wang, N. Li, H. Zhang, and C. Zhi, *Small* **13**, 1701827 (2017).
50. B. B. Neto, I. S. Scarminio, and R. E. Bruns, in (2005), pp. 313–364.
51. L. Vera Candioti, M. M. De Zan, M. S. Cámara, and H. C. Goicoechea, *Talanta* **124**, 123 (2014).
52. L. Pilla, in *Físico-Química II: Equilíbrio Entre Fases, Soluções Líquidas e Eletroquímica*, edited by J. Schifino, 2nd ed. (Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2010), pp. 323–346.
53. Malvern Instruments Limited, *WHITEPAPER* (2016).
54. D. R. Picout and S. B. Ross-Murphy, *The Scientific World JOURNAL* **3**, 105 (2003).
55. I. Zazzali, T. R. Aguirre Calvo, V. M. Pizones Ruíz-Henestrosa, P. R. Santagapita, and M. Perullini, *Carbohydr Polym* **206**, 749 (2019).
56. O. Smidsrød and K. I. Draget, in *Food Colloids* (Elsevier, 2004), pp. 279–293.
57. Y. Zhao, W. Shen, Z. Chen, and T. Wu, *Carbohydr Polym* **148**, 45 (2016).
58. L. Hou and P. Wu, *Carbohydr Polym* **205**, 420 (2019).
59. D. Leal, B. Matsuhira, M. Rossi, and F. Caruso, *Carbohydr Res* **343**, 308 (2008).

60. C. Larosa, M. Salerno, J. S. de Lima, R. Merijs Meri, M. F. da Silva, L. B. de Carvalho, and A. Converti, *Int J Biol Macromol* **115**, 900 (2018).
61. I. Soulairol, N. M. Sanchez-Ballester, A. Aubert, N. Tarlier, B. Bataille, F. Quignard, and T. Sharkawi, *Carbohydr Polym* **197**, 576 (2018).
62. C. G. van Hoogmoed, H. J. Busscher, and P. de Vos, *J Biomed Mater Res A* **67**, 172 (2003).
63. W. P. Voo, B. B. Lee, A. Idris, A. Islam, B. T. Tey, and E. S. Chan, *RSC Adv* **5**, 36687 (2015).
64. L. Marangoni Júnior, R. G. da Silva, C. A. R. Anjos, R. P. Vieira, and R. M. V. Alves, *Carbohydr Polym* **269**, (2021).
65. S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, and F. K. Katsaros, *Carbohydr Res* **345**, 469 (2010).
66. W.-S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **82**, 2385 (1986).
67. E. Song and J.-W. Choi, *Nanomaterials* **3**, 498 (2013).
68. S. Kumar and A. S. Dhaliwal, *Mater Today Proc* **21**, 1833 (2020).
69. F. Huerta, C. Quijada, F. Montilla, and E. Morallón, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **897**, 115593 (2021).
70. B. M. Hryniewicz, R. v. Lima, F. Wolfart, and M. Vidotti, *Electrochim Acta* **293**, 447 (2019).
71. L. F. Marchesi, S. C. Jacumasso, R. C. Quintanilha, H. Winnischofer, and M. Vidotti, *Electrochim Acta* **174**, 864 (2015).
72. S. Zhang and N. Pan, *Adv Energy Mater* **5**, 1401401 (2015).
73. W. Zheng, R. Lv, B. Na, H. Liu, T. Jin, and D. Yuan, *J Mater Chem A Mater* **5**, 12969 (2017).
74. K. Ghosh and C. Y. Yue, *Electrochim Acta* **276**, 47 (2018).
75. Y. He, X. Wang, H. Huang, P. Zhang, B. Chen, and Z. Guo, *Appl Surf Sci* **469**, 446 (2019).
76. H. Heydari and M. B. Gholivand, *New Journal of Chemistry* **41**, 237 (2016).
77. Y. Qu, C. Lu, Y. Su, D. Cui, Y. He, C. Zhang, M. Cai, F. Zhang, X. Feng, and X. Zhuang, *Carbon N Y* **127**, 77 (2018).
78. B. Yao, L. Yuan, X. Xiao, J. Zhang, Y. Qi, J. Zhou, J. Zhou, B. Hu, and W. Chen, *Nano Energy* **2**, 1071 (2013).
79. B. de Barros Neto, I. Spacino Scarminio, and R. Edward Bruns, in *COMO FAZER EXPERIMENTOS PESQUISA E DESENVOLVIMENTO NA CIÊNCIA E NA INDÚSTRIA*, 1st ed. (Editora da Unicamp, Campinas, 2001).
80. X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, and S. Dai, *Chemical Communications* **46**, 4487 (2010).
81. Y.-Z. Wang, T. Chen, X.-F. Gao, H.-H. Liu, and X.-X. Zhang, *Materials Express* **7**, 491 (2017).
82. Y.-Z. Wang, T. Chen, X.-F. Gao, H.-H. Liu, and X.-X. Zhang, *Materials Express* **7**, 491 (2017).
83. B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, and G. de With, *Powder Technol* **221**, 351 (2012).
84. M. Pumera, *Chem Soc Rev* **39**, 4146 (2010).
85. J. Li and M. Östling, *Crystals (Basel)* **3**, 163 (2013).
86. M. Pumera, *The Chemical Record* **9**, 211 (2009).

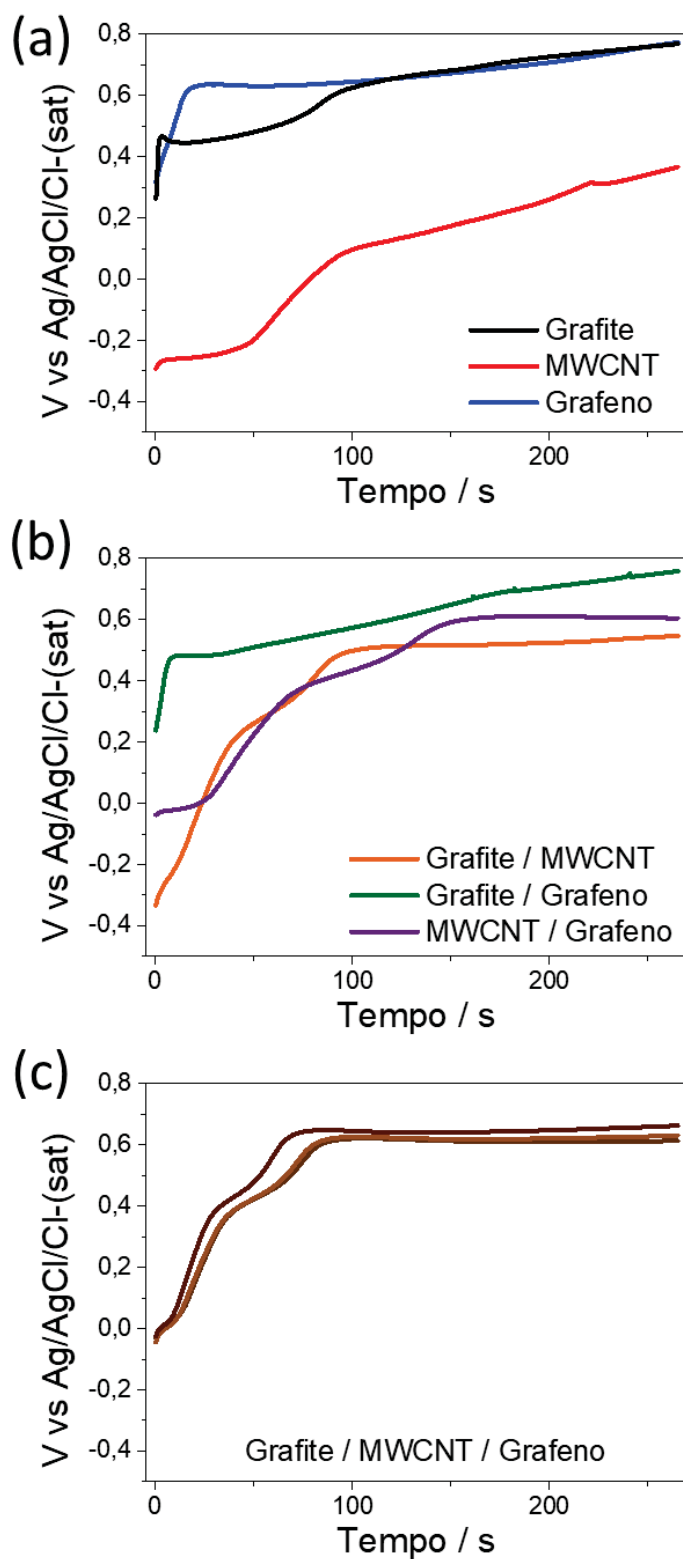
ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura A 1 - Tilt tube test realizado para hidrogel contendo 6 mL da dispersão de ALG 2% (m/V) e 400 μ L de HNO₃.



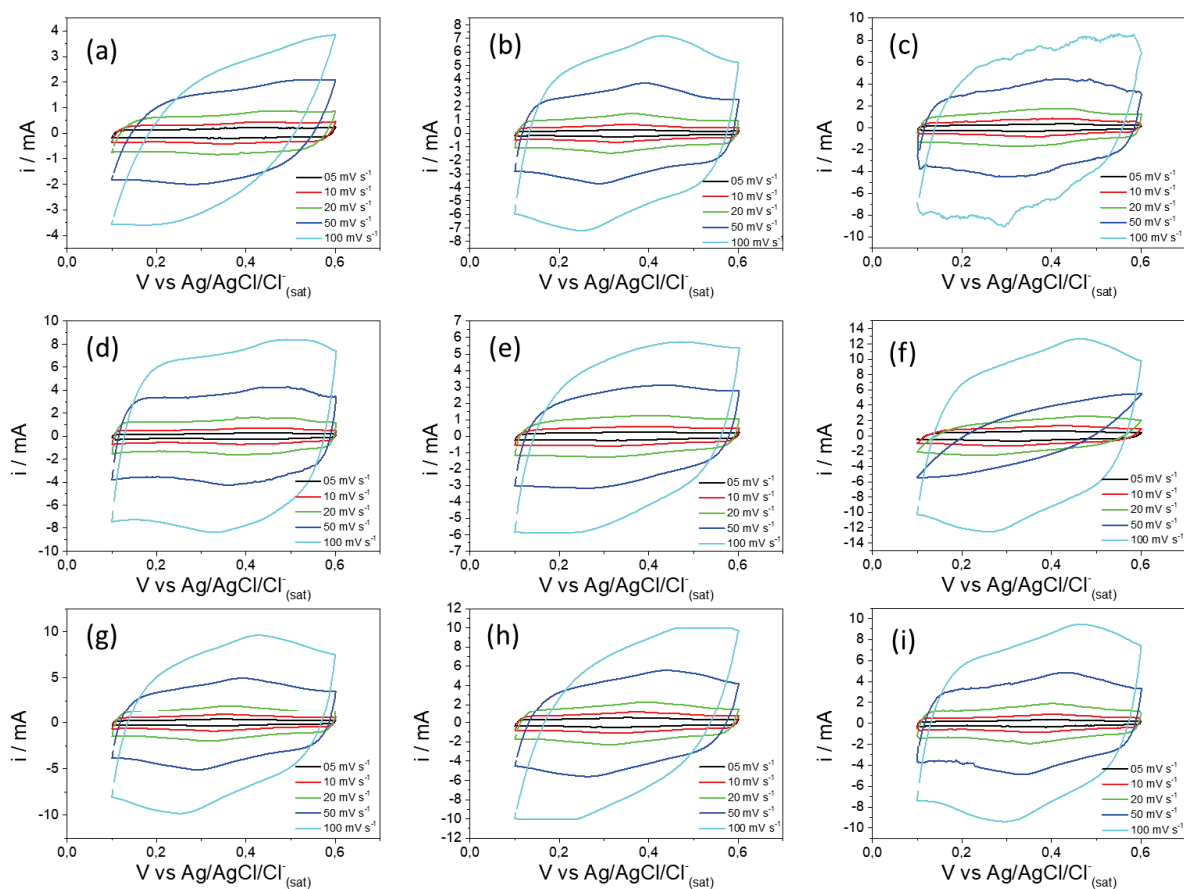
Fonte: O autor

Figura A 2 - Curvas de deposição potenciométrica para os compósitos preparados a partir de (a) grafite, MWCNT e grafeno, (b) misturas dos materiais carbonáceos dois a dois (50:50) e (c) triplicatas da mistura dos três materiais carbonáceos (33:33:33). As curvas foram obtidas aplicando uma corrente constante de 1 mA durante 264 segundos.



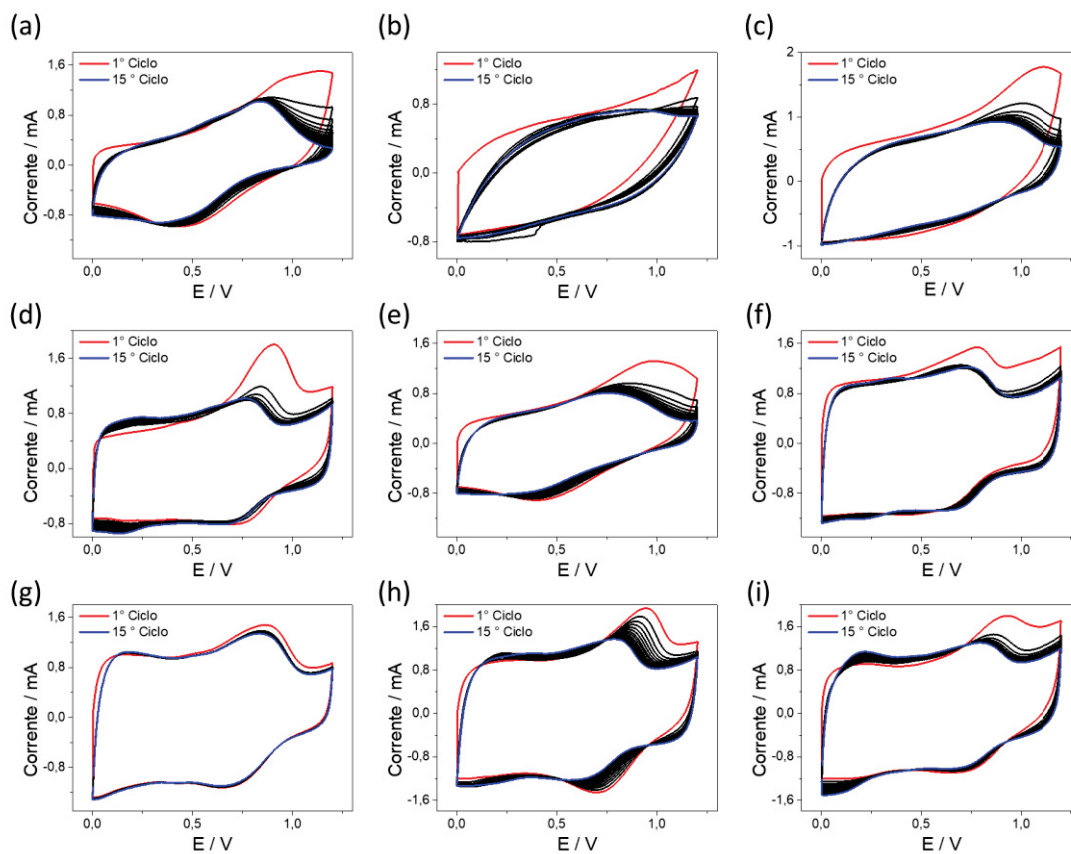
Fonte: O autor

Figura A 3 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 100 mV s^{-1}) para (a) grafite, (b) MWCNT, (c) grafeno, (d) grafite / MWCNT, (e) grafite / grafeno, (f) MWCNT / grafeno, (g, h, i) grafite / MWCNT / grafeno em triplicata.



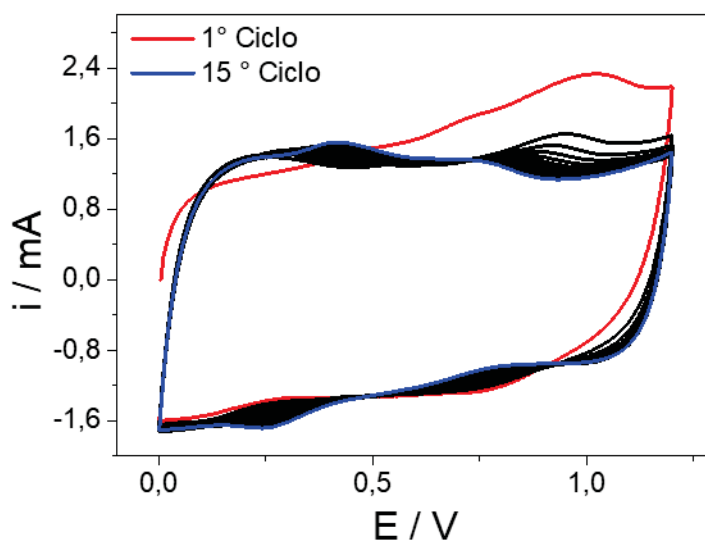
Fonte: O autor

Figura A 4 - Voltamogramas cíclicos obtidos em 20 mV s^{-1} até a estabilização para os dispositivos simétricos com os eletrodos de (a) grafite, (b) MWCNT, (c) grafeno, (d) grafite / MWCNT, (e) grafite / grafeno, (f) MWCTN / grafeno, (g, h, i) grafite / MWCNT / grafeno em triplicata.



Fonte: O autor

Figura A 5 - Voltamogramas cíclicos obtidos em 20 mV s^{-1} até a estabilização para o dispositivo simétricos com eletrodos de composição otimizada 42% MWCNT e 58% grafeno.



Fonte: O autor

Tabela A 1 - ANOVA - Regressão para os valores de capacitância obtidos para os eletrodos com densidade de corrente de 0,5 mA cm⁻²

	gl	SQ	MQ	F Calculado	F de significação	F Tabelado
Regressão	6	31840,19	5306,70	346,92	0,002877	14,73
Resíduo	3	45,89	15,30			
Falta de ajuste	1	8,11	8,11	0,43		38,51
EP	2	37,78	18,89			
Total	9	31886,08				

Fonte: O autor

Tabela A 2 - ANOVA – Regressão para a corrente de pico de oxidação dos voltamogramas obtidos para os eletrodos híbridos em velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹

	gl	SQ	MQ	F calculado	F de significação	F Tabelado
Regressão	6	6,65 10 ⁻⁶	1,11 10 ⁻⁶	101,65	0,009774	14,73472
Resíduo	3	3,27 10 ⁻⁸	1,09 10 ⁻⁸			
Falta de ajuste	1	3,92 10 ⁻¹²	3,92 10 ⁻¹²	2,40 10 ⁻⁴		38,50633
EP	2	3,27 10 ⁻⁸	1,63 10 ⁻⁸			
Total	9	6,68 10 ⁻⁶				

Fonte: O autor

Tabela A 3 - ANOVA – Regressão para a desejabilidade global dos eletrodos híbridos

	gl	SQ	MQ	F calculado	F de significação	F Tabelado
Regressão	6	3,7589	0,6265	115,8753	0,0086	14,7347
Resíduo	3	0,0162	0,0054			
Falta de ajuste	1	0,0075	0,0075	1,6994		38,5063
EP	2	0,0088	0,0044			
Total	9	3,7751				

Fonte: O autor

Tabela A 4 - ANOVA - Regressão para os valores de capacitância obtidos para os dispositivos em densidade de corrente de 1,0 mA cm⁻².

	gl	SQ	MQ	F calculado	F de significação	F Tabelado
Regressão	6	2732,228	455,3713	92,23817	0,010764	14,73471
Resíduo	3	14,81072	4,936908			
Falta de ajuste	1	12,78922	12,78922	12,65317		38,50633
EP	2	2,021504	1,010752			
Total	9	2747,039				

Fonte: O autor

Tabela A 5 - ANOVA – Regressão para a retenção da capacitância dos dispositivos após 500 ciclos de carga e descarga obtidos com densidade de corrente de 1,0 mA cm⁻².

	gl	SQ	MQ	F calculado	F de significação	F Tabelado
Regressão	6	76874,25	12812,38	174,0599	0,005723	14,73472
Resíduo	3	220,827	73,60899			
Falta de ajuste	1	0,025173	0,025173	0,000228		38,50633
EP	2	220,8018	110,4009			
Total	9	77095,08				

Fonte: O autor

Tabela A 6 - ANOVA – Regressão para a queda ôhmica observada para os dispositivos nas curvas galvanostáticas de carga e descarga na corrente de 1,0 mA cm⁻².

	gl	SQ	MQ	F calculado	F de significação	F Tabelado
Regressão	6	1,0434	0,1739	118,8471	0,0084	14,7347
Resíduo	3	0,0044	0,0015			
Falta de ajuste	1	0,0008	0,0008	0,4308		38,5063
EP	2	0,0036	0,0018			
Total	9	1,0478				

Fonte: O autor

$$C_S = 12,62 x_1 + 13,50 x_2 + 12,24 x_3 + 40,29 x_2 x_3 \quad (\text{Equação A-1})$$

$$R(\%) = 90,85 x_1 + 100,35 x_2 + 96,82 x_3 \quad (\text{Equação A-2})$$

$$\text{Queda Ôhmica} = 0,4759 x_1 + 0,1545 x_2 + 0,5970 x_3 - 0,8419 x_2 x_3 \quad (\text{Equação A-3})$$

ANEXO 2 – INFORMAÇÃO ACADÊMICA

Disciplinas cursadas

Código	Nome	Créditos	Conceito	Modalidade
QUIM-7026	QUÍMICA ANALÍTICA AVANÇADA	4	A	Eletiva
QUIM-7042	SEMINÁRIOS M1	1	A	Obrigatória
QUIM-7024	PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA	1	A	Eletiva
QUIM-7020	MÉTODOS ESPECTROQUÍMICOS DE ANÁLISE	4	A	Eletiva
QUIM-7043	SEMINÁRIOS M2	1	A	Obrigatória
QUIM-7021	MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MACROMOLÉCULAS E COLOIDES	4	A	Eletiva
QUIM-7003	COLÓIDES E QUÍMICA DE SUPERFÍCIES	4	A	Eletiva

Publicações

Costa, F. S., Moreira, L. S., Silva, A. M., Silva, R. J., dos Santos, M. P., da Silva, E. G. P., Grassi, M. T., Gonzalez, M. H., & Amaral, C. D. B. (2022). Natural deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction in the medicinal herb sample preparation and elemental determination by ICP OES. *Journal of Food Composition and Analysis*, 109, 104510. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104510>

De Alvarenga, G., Bach-Toledo, L., Klobukoski, V., Deller, A., Ruthes, J. G. de A., Silva, R. J., de Paula, J. I. S., Vidotti, M., & Hryniewicz, B. M. (2022). Overview of Electroactive Polymers. In *Electroactive Polymeric Materials* (pp. 27–49). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003173502-2>

Lorenzen, A. L., Silva, R. J., Klobukoski, V., Soares, F. L. F., Fornari, M. R., Mangrich, A. S., & Vidotti, M. (2022). Ultrasonic-Assisted Synthesis of Nanosized Graphite Obtained from Biomass and Its Assembly in Polyaniline-Composite Material for Energy Storage. *Energy and Fuels*, 36(13), 7130–7139. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01412>

Silva, R. J., Klobukoski, V., de Paula, J. I. S., Riegel-Vidotti, I. C., & Vidotti, M. (2022). Assembly of symmetric supercapacitor based on alginate hydrogel electrolyte and polyaniline modified electrodes. *Electrochimica Acta*, 429. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140914>

BACH-TOLEDO, Larissa et al. Emerging Applications of Polymers for Supercapacitors. *Em: Specialty Polymers*. Boca Raton: CRC Press, 2022. p. 411–425. DOI: 10.1201/9781003278269-27.