

## DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITOS GÉIS À BASE DE CARBOXIMETILCELULOSE (CMC) PARA DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS

LUANA USZACKI KRÜGER<sup>1</sup>; CAMILA MONTEIRO CHOLANT<sup>2</sup>; RAFAELA MOREIRA JAVIER LEMOS<sup>3</sup>; CESAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – luanauszacki@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – camila.scholant@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas - rafaela.mjl@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de eletrólitos de biopolímeros em substituição aos eletrólitos convencionais vem desempenhando um papel importante no avanço dos dispositivos eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia como células de combustível, células solares, capacitores, supercapacitores, sensores e baterias (NOOR, 2019) devido ao baixo custo, biodegradabilidade e abundância desses materiais naturais.

Os eletrólitos podem ser classificados em sólido, líquido e gel com base no estado físico, a composição e o mecanismo de formação. Os eletrólitos no estado gel são uma alternativa viável para a substituição dos eletrólitos líquidos por possibilitar melhor estabilidade e capacidade de vedação, diminuindo a ocorrência de vazamento. Além disso, apresenta alta condutividade iônica, excelente contato interfacial entre eletrodo-eletrólito (ILEPERUMA, 2013).

Ainda, a utilização de polímeros naturais surge como uma opção interessante e viável devido excelente desempenho, incluindo boas propriedades químicas e físicas, boa condutividade iônica, boa estabilidade térmica e eletroquímica (SHAMSUDIN, 2015). A literatura reporta alguns polímeros naturais tais como, ágar (SELVALAKSHMI, 2017), gelatina (PAWLICKA, 2013), quitosana (ALIAS, 2017), pectina (MENDES, 2017) e derivados da celulose (SAMSUDIN, 2018).

Trabalhos anteriores demonstraram que os polímeros naturais possuem a capacidade de solvatar o dopante que fornece íons móveis devido a presença de grupos funcionais com heteroátomos como oxigênio ou nitrogênio, que possibilitam uma interação direta entre o par de elétrons desses com os íons (ZAINUDDIN, 2018).

Um candidato potencial para atuar como polímero hospedeiro para eletrólito é o carboximetilcelulose (CMC) por ser de baixo custo, atóxico, biodegradável e abundante na natureza. O CMC é um polissacarídeo derivado da celulose, e se destaca por ser solúvel em água e por apresentar possibilidades de modificações em sua estrutura química, devido a presença de grupos funcionais reativos na cadeia como -OH e -COOH (conforme a Figura 1), que permitem a obtenção de novas propriedades físico-químicas e ampliação da sua aplicabilidade, como aglutinante ou espessante em produtos farmacêuticos, alimentícios e cerâmicos (ZHU, 2015).

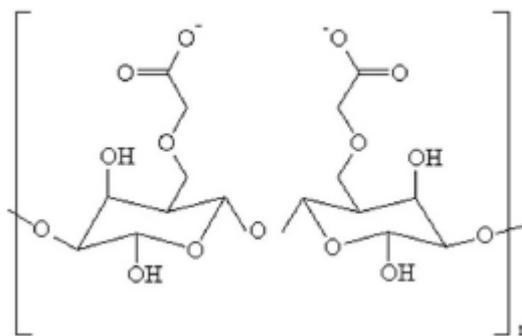


Figura 1: Estrutura química do carboximetilcelulose (SAMSUDIN, 2018)

No entanto, a principal limitação do eletrólito a base de CMC para fabricação em dispositivos eletroquímicos é sua baixa condutividade iônica, apresentando valores variando de  $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  S/cm, que são atribuídos ao movimento segmentar limitado da cadeia do polímero (SAMSUDIN, 2018). Portanto, existem várias abordagens para melhorar o desempenho de condução iônica, incluindo mistura de polímeros, a adição de plastificante e a adição de sal (RAYUNG, 2020). De acordo com SAMSUDIN (2018), a adição de sal é a forma mais simples e eficaz de melhorar a condutividade dos eletrólitos. Contudo, ainda se tem pouco estudo sobre CMC na forma gel e para os diferentes tipos de sais e plastificantes. A Tabela 1 apresenta valores de condutividade iônica para alguns eletrólitos a base de CMC com adição de sal e plastificante.

Tabela 1: Condutividade iônica para eletrólitos géis à base de CMC

| Eletrólito                        | $\sigma$ (S/cm)      | Referências     |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------|
| CMC-LiClO <sub>4</sub> -PC        | $4.7 \times 10^{-2}$ | (KIRISTI, 2014) |
| CMC-LiPF <sub>6</sub> -EC/DMC/DEC | $4.8 \times 10^{-4}$ | (ZHU, 2015)     |
| CMC/PEO-NaI-I <sub>2</sub> -MPII  | $2.5 \times 10^{-3}$ | (BELLA, 2013)   |

Assim, o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de um eletrólito gel à base de CMC com adição de perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>) e carbonato de etileno (EC), o qual apresenta bons resultados nas matrizes de outros biopolímeros, com intuito de entender a influência destes aditivos nas propriedades do eletrólito, até a obtenção de amostras com propriedades suficientes para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

## 2. METODOLOGIA

O procedimento será conforme a Figura 2. Inicialmente, 0.5 g de CMC será adicionado em 40 mL de água destilada sob agitação magnética e a 70 °C durante 2h, até a completa homogeneização e a formação de um solução viscosa. Após a solução será vertida em um placa petri e levada para a estufa a 80 °C por 48 h até evaporação completa do solvente e obtenção de um filme sólido. Posterior, o filme sólido será embebido em carbonato de etileno seguida da adição do LiClO<sub>4</sub> sob agitação magnética até a formação de um eletrólito em gel. Serão testados diferentes concentrações de sal e plastificante. A análise inicial será espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com uma faixa de frequência de  $10^6$  a  $10^{-2}$  Hz e um sinal de amplitude de 10 mV que possibilitará a obtenção da condutividade iônica e os estudo dos processos de condução.

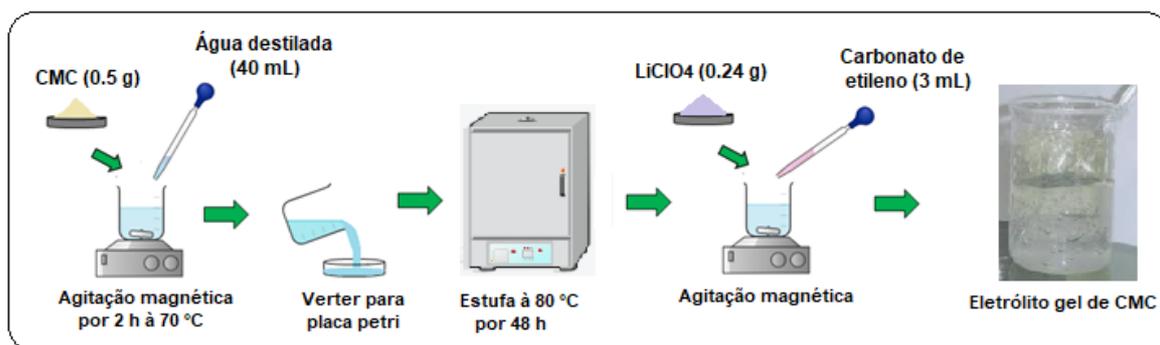


Figura 2: Preparação do eletrólito gel à base de CMC.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em meio a pandemia a metodologia experimental não pode ser testada. Portanto, foram realizadas pesquisas bibliográficas, as quais possibilitaram levantamento de metodologias e resultados até o desenvolvimento do procedimento apresentado. Considerando a estrutura atual do laboratório e com o intuito de desenvolver uma metodologia simples e de baixo custo foram selecionados procedimentos que se enquadravam nesses objetivos com capacidade de produzir um eletrólito com ótimo desempenho para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

Espera-se, que os eletrólitos apresentem textura em gel, com condutividade iônica de no mínimo  $10^{-3}$  S/cm, ainda que a adição de plastificante contribua no aumento da condutividade através da facilitação da dissolução do sal e no estabelecimento da estrutura polimérica amorfa.

### 4. CONCLUSÕES

Contudo, ressalta-se a relevância das pesquisas bibliográficas para o desenvolvimento de novas metodologias e materiais. Além da urgência em pesquisar materiais biodegradáveis e renováveis que atenuem os problemas que enfrentamos atualmente.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NOOR, N.A.M, ISA, M.I.N. Investigation on transport and thermal studies of solid polymer electrolyte based on carboxymethylcellulose doped ammonium thiocyanate for potential application in electrochemical devices. **International journal of hydrogen energy**, v.44, p.8298-8306, 2019.

ILEPERUMA, O.A. Gel polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: a review. **Materials Technology**, v.28, n.65, p.1-2, 2013.

SHAMSUDIN, I.J, AHMAD, A., HASSAN, N.H, KADDAMI, H. Bifunctional Ionic Liquid In Conductive Biopolymer Based On Chitosan For Electrochemical Devices Application. **Solid State Ionics**, v.278, p.1-9, 2015.

SELVALAKSHMI S, VIJAYA N, SELVASEKARAPANDIAN S, PREMALATHA M. Biopolymer Agar-Agar Doped With NH<sub>4</sub>SCN As Solid Polymer Electrolyte For Electrochemical Cell Application. **J Appl Polym Sci**, v.44, n.702, p.1-10, 2017.

PAWLICKA A, VIEIRA DF, SABADINI RC. Gelatin-Hcl Biomembranes With Ionic Conducting Properties. **Ionics**, v.19, n.17, p.23-31, 2013.

ALIAS SS, SIEW MC, MOHAMAD AA. Chitosan-Ammonium Acetate-Ethylene Carbonate Membrane For Proton Batteries. **Arab J Chem**, v.10, n.36, p.87-98, 2017.

MENDES JP, ESPERANCA JMSS, MEDEIROS MJ, PAWLICKA A, SILVA MM. Structural, Morphological, Ionic Conductivity, And Thermal Properties Of Pectin-Based Polymer Electrolytes. **Mol Cryst Liq Cryst**; v.643, n.2, p.66-73, 2017.

ZAINUDDIN N. K., RASALI N. M., SAMSUDIN J. A. S. Study on the effect of PEG in ionic transport for CMC-NH<sub>4</sub>Br-based solid polymer electrolyte. **Ionics** 2018.

DE LIMA, B.V. **Avaliação das propriedades físico-químicas de sistemas à base de carboximetilcelulose e poli(N-isopropilacrilamida) em soluções aquosas para aplicação na indústria do petróleo.** 2014. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ZHU, Y.S.; XIAO, S.Y.; LI, M.X.; CHANG, Z.; WANG, F.X.; GAO, J.; WU, Y.P. Natural macromolecule based carboxymethyl cellulose as a gel polymer electrolyte with adjustable porosity for lithium ion batteries. **J. Power Sources**, v.288, p.368–375, 2015.

RAYUNG M., AUNG M.M., AZHAR S.C., ABDULLAH L.C., SU'AIT M.S., AHMAD A. AND JAMIL S.N.A.M. Bio-Based Polymer Electrolytes for Electrochemical Devices: Insight into the Ionic Conductivity Performance. **Materials**, v.13, n.838, 2020

KIRISTI, M.; BOZDUMAN, F.; GULEC, A.; TEKE, E.; OKSUZ, L.; OKSUZ, A.U.; DELIGOZ, H. Complementary all solid state electrochromic devices using carboxymethyl cellulose based electrolytes. **J. Macromol. Sci. Part A** v.51, p.481–487, 2014.

BELLA, F.; NAIR, J.R.; GERBALDI, C. Towards green, efficient and durable quasi-solid dye-sensitized solar cells integrated with a cellulose-based gel-polymer electrolyte optimized by a chemometric DoE approach. **RSC Adv.** v.36, p.15993–16001, 2013.