



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LUCAS DE SOUSA SILVA

**Líquidos iônicos de aminoácidos
hidratados: uma alternativa para
potencializar o armazenamento de
energia em supercapacitores**

GOIÂNIA
2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Lucas de Sousa Silva

3. Título do trabalho

Líquidos iônicos de aminoácidos hidratados: uma alternativa para potencializar o armazenamento de energia em supercapacitores

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;

- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Lucas De Sousa Silva, Discente**, em 06/03/2025, às 16:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Colherinhas De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 07/03/2025, às 09:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5213515** e o código CRC **07623E80**.

LUCAS DE SOUSA SILVA

Líquidos iônicos de aminoácidos hidratados: uma alternativa para potencializar o armazenamento de energia em supercapacitores

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Estrutura Eletrônica de Moléculas, Líquidos e Sólidos

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Colherinhas de Oliveira

GOIÂNIA
2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Lucas de Sousa

Líquidos iônicos de aminoácidos hidratados: uma alternativa para potencializar o armazenamento de energia em supercapacitores [manuscrito] / Lucas de Sousa Silva. - 2025.

CXXVIII, 128 f.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Colherinhas de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2025. Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, abreviaturas, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Energia. 2. Líquidos Iônicos. 3. Dinâmica Molecular. 4. Supercapacitores. 5. Aminoácidos. I. Oliveira, Guilherme Colherinhas de , orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 223 da sessão de Defesa de Dissertação de Lucas de Sousa Silva, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 21 dias do mês de fevereiro de 2025, a partir das 14h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Líquidos iônicos de aminoácidos hidratados: uma alternativa para potencializar o armazenamento de energia em supercapacitores”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Guilherme Colherinhas de Oliveira (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Eudes Eterno Fileti (ICT/UNIFESP), membro titular externo; e Professor Doutor Agnaldo Rosa de Almeida (CCET/UEG), membro titular externo. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Guilherme Colherinhas de Oliveira, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora, aos 21 dias do mês de fevereiro de 2025.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Agnaldo Rosa de Almeida, Usuário Externo**, em 21/02/2025, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eudes Eterno Fileti, Usuário Externo**, em 21/02/2025, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Colherinhas De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 21/02/2025, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site



https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5097506** e o código CRC **15933885**.

Referência: Processo nº 23070.002310/2025-05

SEI nº 5097506

Dedico este trabalho aos meus pais, que, com cada sacrifício, pavimentaram o caminho para que eu pudesse alcançar meus sonhos. A vocês, que sempre estenderam a mão nos momentos difíceis e celebram comigo cada vitória, por menor que seja, dedico esta etapa com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus amados pais, Flávia Silva Oliveira Gonçalves e Wellington Gonçalves de Sousa cujo apoio inabalável e presença constante são fundamentais em todos os momentos da minha vida. Cada conquista minha é uma vitória que compartilhamos e celebramos juntos, pois vocês são parte essencial de quem sou e de tudo que alcanço. Amo vocês.
- Aos meus queridos avós, Benícia Gonçalves de Sousa e Cândido Fernandes Moreira, que têm sido uma fonte constante de apoio e encorajamento ao longo de cada dia da minha jornada em busca do sucesso.
- Ao meu estimado orientador, Prof. Dr. Guilherme Colherinhas de Oliveira, agradeço pela sua paciência, apoio, colaboração constante e orientação habilidosa. Obrigado por me conduzir nos caminhos da Dinâmica Molecular. Suas orientações foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e profissional.
- À minha querida amiga, Carlyne Valentin, cuja presença e apoio foram constantes mesmo à distância.
- Ao Prof. Dr. Márcio Adriano Rodrigues Souza que me supervisionou no estágio-docência na disciplina de Física I e muito me ensinou sobre o ofício de professor.
- Aos Profs. Drs. Leonardo Bruno Assis Oliveira e Agnaldo Rosa de Almeida, que participaram da banca de qualificação e muito contribuíram para a melhora deste trabalho.
- Ao Me. e futuro Dr. Henrique Chagas por me ajudar e me ensinar tanto sobre Dinâmica Molecular e supercapacitores durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos amigos e colegas da Universidade Federal de Goiás, principalmente do Instituto de Física.
- Aos professores do Instituto de Física que contribuíram para minha formação pessoal e profissional.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

*"Tenho o privilégio de não saber quase tudo.
E isso explica o resto."*

– Manoel de Barros

RESUMO

Neste estudo, utilizamos conceitos de Dinâmica Molecular (DM) para investigar o potencial de armazenamento de energia de supercapacitores (SCs) compostos por eletrólitos de líquidos iônicos derivados de aminoácidos (LIAAs) e eletrodos de grafeno. A escolha por compostos derivados de aminoácidos foi motivada por sua biodegradabilidade, alinhando-se a preocupações ambientais crescentes. Nossa investigação focou em sistemas contendo o cátion 1-etil-3-metilimidazólio (Emim) e os aminoácidos alanina (Ala), valina (Val), leucina (Leu) e isoleucina (Ile), considerando diferentes níveis de hidratação do eletrólito, variando de 10% a 40%, e uma condição de baixa concentração iônica com 90% de água. Os resultados indicaram que a capacidade máxima de armazenamento de energia dos dispositivos foi alcançada sob hidratação de 90%. Concluímos que o uso de LIAAs como eletrólitos em supercapacitores apresenta excelente potencial para dispositivos de armazenamento de energia, demonstrando desempenho superior a sistemas compostos por eletrólitos convencionais e eletrodos de mesma espécie, destacando-se ainda pela biodegradabilidade e viabilidade econômica.

Palavras - chave: Energia, Líquidos Iônicos, Dinâmica Molecular, Supercapacitores, Aminoácidos.

ABSTRACT

In this study, we employed Molecular Dynamics (MD) concepts to investigate the energy storage potential of supercapacitors (SCs) composed of amino acid ionic liquid (AAIL) electrolytes and graphene electrodes. The choice of amino acid derivatives was motivated by their biodegradability, aligning with increasing environmental concerns. Our investigation focused on systems containing the cation 1-ethyl-3-methylimidazolium (Emim) and the amino acids alanine (Ala), valine (Val), leucine (Leu), and isoleucine (Ile), considering different electrolyte hydration levels ranging from 10% to 40%, as well as a low ionic concentration condition with 90% water content. The results indicated that the devices achieved maximum energy storage capacity under 90% hydration. We conclude that the use of AAILs as electrolytes in supercapacitors holds excellent potential for energy storage devices, demonstrating superior performance compared to systems with conventional electrolytes and similar electrodes, while also standing out for their biodegradability and cost-effectiveness.

Key - words: Energy, Ionic Liquids, Molecular Dynamics, Supercapacitors, Amino Acids.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Representação de uma bateria. O armazenamento de energia acontece durante o processo de carga. Nesse processo, os elétrons que se encontram inicialmente no ânodo se deslocam para o cátodo devido a reações de oxirredução, gerando uma corrente elétrica. 28
- Figura 1.2:** Representação de um capacitor convencional formado por placas paralelas separadas por uma distância d com densidade superficial de cargas $+\sigma$ e $-\sigma$. As cargas positivas estão acumuladas na placa representada em vermelho, enquanto as cargas negativas estão acumuladas na placa representada em azul. Essas cargas são acumuladas quando uma diferença de potencial ε é aplicada, gerando um campo elétrico \vec{E} que armazena energia. O dielétrico está entre as placas, representado em cinza. 28
- Figura 1.3:** Representação de um supercapacitor (SC). Os íons estão representados pela cor azul (negativos) e vermelha (positivos). Os eletrodos possuem densidade de carga σ negativa e positiva, respectivamente. Entre os eletrodos está o eletrólito. Também está representado a Dupla Camada Elétrica, do inglês *Electric Double Layer* (EDL), note que nas proximidades do eletrodo com densidade de carga negativa se encontram os íons positivos e vice-versa. O valor $\Delta\Phi$ representa o potencial entre os terminais do dispositivo. 29
- Figura 1.4:** Representação parcial do grafeno. Em cinza são mostrados os átomos de carbono. Condições periódicas de contorno são aplicadas para representação infinita do sistema. 30
- Figura 1.5:** Representação geral de um aminoácido. O código de cores dos átomos está presente na imagem. O radical arbitrário é representado pela letra R. 30

Figura 1.6:	Moléculas que compõem os sistemas estudados neste trabalho. (a) Estrutura geral de um aminoácido, destacando os aminoácidos investigados neste estudo. (b) Estrutura da molécula de [Emim]. (c) Representação do grafeno. O código de cores de cada átomo está indicado na imagem.	35
Figura 2.1:	Representação das interações presentes nos átomos ligados: (a) Interação de Torção; (b) Interação de Estiramento; (c) Interação de Desdobramento.	39
Figura 2.2:	Representação das Condições Periódicas de Contorno. A caixa com fundo cinza (central) representa a caixa principal, enquanto as outras representam caixas virtuais vizinhas. As esferas apresentadas em vermelho representam as moléculas que saem da borda das caixas entrando na face oposta das caixas vizinhas.	42
Figura 2.3:	Modelo padrão de SC simulado. (a) Vista perspectiva do modelo rotacionado em 45° e (b) Representação na visão ortogonal demonstrando a caixa de simulação completa.	48
Figura 2.4:	Representação das regiões do supercapacitor para análise das LHs, cada uma com 2 nm de espessura a partir dos eletrodos positivo e negativo, que representam a EDL, onde ocorre a acumulação de carga. A região central, denominada bulk, possui 8 nm de espessura e caracteriza o ambiente onde as interações moleculares são menos influenciadas diretamente pelos eletrodos.	51
Figura 3.1:	Representação da EDL para os SCs formados por eletrólitos de (a) [Emim][Ala] e (b) [Emim][Ala] + 90% H_2O , em ambos os casos, com eletrodos submetidos a densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu C/cm^2$. As moléculas de alanina estão representadas em laranja, enquanto as moléculas de Emim são representadas pela cor azul. O grafeno está descrito em cinza, enquanto a água é mostrada na cor ciano. As imagens da esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, ao passo que as imagens da direita destacam a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.	53
Figura 3.2:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ala]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ala] com grafeno positivamente carregado; d) [Ala] com grafeno negativamente carregado.	54

Figura 3.3:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ala] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ala] com grafeno positivamente carregado; d) [Ala] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.	55
Figura 3.4:	Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Ala]; (b) Emim][Ala] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ala] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ala] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ala] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ala] + 90% H_2O	56
Figura 3.5:	O potencial eletrostático, representado por Φ , é expresso em termos da densidade de carga σ . Os pontos em vermelho representam o eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul representam o eletrodo negativo. As retas mostram o fit linear na forma $f(x) = ax + b$, sendo que os coeficientes angular e linear, assim como o coeficiente de correlação de Pearson estão detalhados na legenda para: (a) [Emim][Ala]; (b) Emim][Ala] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ala] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ala] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ala] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ala] + 90% H_2O	59
Figura 3.6:	Representação gráfica da energia armazenada por unidade de massa em função da diferença de potencial para [1-etil-3-metilimidazólio (Emim)][Ala] e seus respectivos percentuais de hidratação.	61
Figura 3.7:	Representação da EDL para os SCs formados por eletrólitos de (a) [Emim][Val] e (b) [Emim][Val] + 90% H_2O , em ambos os casos, com eletrodos submetidos a densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu C/cm^2$. As moléculas de valina estão representadas em vermelho, enquanto as moléculas de Emim são representadas pela cor azul. O grafeno está descrito em cinza, enquanto a água é mostrada na cor ciano. As imagens da esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, ao passo que as imagens da direita destacam a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.	63

Figura 3.8:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Val]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Val] com grafeno positivamente carregado; d) [Val] com grafeno negativamente carregado.	64
Figura 3.9:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Val] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Val] com grafeno positivamente carregado; d) [Val] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.	65
Figura 3.10:	Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Val]; (b) [Emim][Val] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Val] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Val] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Val] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Val] + 90% H_2O	66
Figura 3.11:	O potencial eletrostático Φ , é descrito em função da densidade de carga σ . Os pontos marcados em vermelho correspondem ao eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul indicam os dados referentes ao eletrodo negativo. As retas mostram a tendência linear através da equação $f(x) = ax + b$, com os coeficientes angular e linear, além do coeficiente de correlação de Pearson, apresentados na legenda para: (a) [Emim][Val]; (b) [Emim][Val] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Val] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Val] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Val] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Val] + 90% H_2O	68
Figura 3.12:	Representação gráfica da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial dos dispositivos modelados com [Emim][Val] e respectivas hidratações.	70

Figura 3.13:	Representação da EDL para os SCs formados por eletrólitos de (a) [Emim][Leu] e (b) [Emim][Leu] + 90% H_2O , em ambos os casos, com eletrodos submetidos a densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu C/cm^2$. As moléculas de leucina estão representadas em verde, enquanto as moléculas de Emim são representadas pela cor azul. O grafeno está descrito em cinza, enquanto a água é mostrada na cor ciano. As imagens da esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, ao passo que as imagens da direita destacam a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.	71
Figura 3.14:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Leu]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Leu] com grafeno positivamente carregado; d) [Leu] com grafeno negativamente carregado.	72
Figura 3.15:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Leu] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Leu] com grafeno positivamente carregado; d) [Leu] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.	73
Figura 3.16:	Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Leu]; (b) [Emim][Leu] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Leu] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Leu] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Leu] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Leu] + 90% H_2O	74
Figura 3.17:	O potencial eletrostático Φ , é descrito em relação à densidade de carga σ . Os pontos marcados em vermelho correspondem ao eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul indicam o eletrodo negativo. As retas indicam o fit linear na forma $f(x) = ax + b$, com os coeficientes angular, linear e de correlação de Pearson apresentados na legenda para: (a) [Emim][Leu]; (b) [Emim][Leu] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Leu] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Leu] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Leu] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Leu] + 90% H_2O	76
Figura 3.18:	Representação gráfica da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial dos dispositivos modelados com [Emim][Leu] e respectivas hidratações.	78

Figura 3.19:	Representação da EDL para os supercapacitores formados por eletrólitos de (a) [Emim][Ile] e (b) [Emim][Ile] + 90% de água. Em ambos os casos, os eletrodos são submetidos a uma densidade superficial de carga de $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. As moléculas de [Ile] são mostradas em rosa, enquanto as moléculas de [Emim] são representadas em azul. O grafeno é ilustrado em cinza, e a água, em ciano. As imagens à esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, enquanto as imagens à direita mostram a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.	79
Figura 3.20:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ile]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ile] com grafeno positivamente carregado; d) [Ile] com grafeno negativamente carregado.	80
Figura 3.21:	Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ile] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ile] com grafeno positivamente carregado; d) [Ile] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.	81
Figura 3.22:	Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Ile]; (b) [Emim][Ile] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ile] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ile] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ile] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ile] + 90% H_2O .	82
Figura 3.23:	O potencial eletrostático Φ é descrito em relação à densidade de carga σ . Os pontos marcados em vermelho correspondem ao eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul indicam o eletrodo negativo. As retas representam o ajuste linear na forma $f(x) = ax + b$, com os coeficientes angular e linear, além do coeficiente de correlação de Pearson, apresentados na legenda para as seguintes condições: (a) [Emim][Ile]; (b) [Emim][Ile] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ile] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ile] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ile] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ile] + 90% H_2O	85
Figura 3.24:	Representação gráfica da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial dos dispositivos modelados com [Emim][Ile] e respectivas hidratações.	87

Figura A.1:	Representação do perfil do potencial $\Phi(z)$ ao longo do eixo: (a) sem ajuste dos dados; (b) com ajuste dos dados.	108
Figura B.1:	Exemplo de verificação para checagem do equilíbrio termodinâmico. Estão representados o comportamento do potencial, pressão e temperatura ao longo da simulação para [Emim][Ala] com densidade superficial de carga $\sigma=0.00 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	109
Figura B.2:	Exemplo de verificação para checagem do equilíbrio termodinâmico. Estão representados o comportamento do potencial, pressão e temperatura ao longo da simulação para [Emim][Ala] com densidade superficial de carga $\sigma=2.40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	110
Figura B.3:	Exemplo de verificação para checagem do equilíbrio termodinâmico. Estão representados o comportamento do potencial, pressão e temperatura ao longo da simulação para [Emim][Ala] com densidade superficial de carga $\sigma=4.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	111
Figura C.1:	Densidade de número de moléculas normalizada a fim de verificar a formação da EDL para [Emim][Ala] + 40% H_2O com densidade superficial de carga $\sigma=0.00 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	112
Figura C.2:	Densidade de número de moléculas normalizada a fim de verificar a formação da EDL para [Emim][Ala] + 40% H_2O com densidade superficial de carga $\sigma=2.40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	113
Figura C.3:	Densidade de número de moléculas normalizada a fim de verificar a formação da EDL para [Emim][Ala] + 40% H_2O com densidade superficial de carga $\sigma=4.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	114
Figura E.1:	Apresentação do artigo <i>Sustainable supercapacitors using advanced hydrated amino acid ionic liquids: A novel approach to biodegradable energy storage</i> publicado na <i>Journal of Molecular Liquids</i>	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Composição dos eletrólitos dos SCs estudados. Nas informações referentes à solução estão sendo considerados LI e H_2O . Os eletrodos de grafeno tem em sua composição 540 átomos. Como temos um eletrodo positivo e outro negativo, no total temos 1080 átomos que descrevem os eletrodos.	47
Tabela 2.2:	Densidade superficial de carga elétrica fixa e cargas elétricas individuais de cada átomo no eletrodo de grafeno (em unidades de carga elétrica).	49
Tabela 3.1:	Resultados obtidos após os cálculos de potencial eletrostático no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também estão representados os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$, sendo que $\Delta\Phi$ para uma densidade superficial de cargas nula é conhecido como potencial de carga zero, e a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado $\Delta(\Delta\Phi)$. Os dados desta tabela se referem aos dispositivos compostos por [Emim][Ala].	57
Tabela 3.2:	Valores obtidos para as capacitâncias de cada dispositivo modelado com [Emim][Ala]. Estão sendo mostrados os valores da capacitâncias C^+ e C^- , bem como a capacitância total do dispositivo C^{Total} . Todas as capacitâncias estão em $\mu F/cm^2$	58
Tabela 3.3:	Valores de densidade volumétrica de energia armazenada e densidade gravimétrica de energia armazenada para cada SC modelado com [Emim][Ala] e suas respectivas densidades superficiais de carga.	60
Tabela 3.4:	Projeção dos valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$, onde os valores de m podem ser encontrados na Figura (3.6).	62

Tabela 3.5:	Resultados para o perfil de potencial para os dispositivos formados por [Emim][Val]. São apresentados os potenciais no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também são fornecidos os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$. Vale ressaltar que a diferença de potencial total para uma densidade superficial de cargas nula é referido como potencial de carga zero. Além disso, é apresentada a diferença de potencial total considerando o dispositivo tanto carregado quanto descarregado, denominada $\Delta(\Delta\Phi)$	66
Tabela 3.6:	Resultados das capacitâncias obtidas para cada configuração modelada por [Emim][Val] e respectivas hidratações. Os valores de capacitância C^+ e C^- , assim como a capacitância total do dispositivo C^{Total} são apresentados.	67
Tabela 3.7:	Valores de densidade volumétrica de energia armazenada e densidade gravimétrica de energia armazenada para os dispositivos modelados com Emim e Val e suas respectivas densidades superficiais de carga.	69
Tabela 3.8:	Projeção de valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$ para os dispositivos que possuem como eletrólito [Emim][Val] e seus respectivos percentuais de hidratação.	70
Tabela 3.9:	Resultados obtidos após os cálculos de potencial eletrostático no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também estão representados os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$, sendo que $\Delta\Phi$ para uma densidade superficial de cargas nula é conhecido como potencial de carga zero, e a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado $\Delta(\Delta\Phi)$. Os dados desta tabela se referem aos dispositivos compostos por [Emim][Leu] e seus percentuais de hidratação.	75
Tabela 3.10:	Valores das capacitâncias C^+ , C^- e C^{Total} para as configurações modeladas a partir de [Emim][Leu] e seus percentuais de hidratação.	77
Tabela 3.11:	Valores de densidade de energia volumétrica e gravimétrica para as configurações modeladas com [Emim][Leu] e seus respectivos percentuais de hidratação.	77
Tabela 3.12:	Projeção de valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$ para os dispositivos que possuem como eletrólito [Emim][Leu] e seus respectivos percentuais de hidratação.	79

Tabela 3.13:	Resultados obtidos após os cálculos de potencial eletrostático no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também estão representados os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$, sendo que $\Delta\Phi$ para uma densidade superficial de cargas nula é conhecido como potencial de carga zero, e a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado $\Delta(\Delta\Phi)$. Os dados desta tabela se referem aos dispositivos compostos por [Emim][Ile] e seus percentuais de hidratação.	84
Tabela 3.14:	Valores das capacitâncias nos eletrodos e capacitância total do dispositivo para as configurações modeladas a partir de [Emim][Ile] e seus percentuais de hidratação.	84
Tabela 3.15:	Valores de densidade de energia volumétrica e gravimétrica para as configurações modeladas a partir de [Emim][Ile] como eletrólito e seus respectivos percentuais de hidratação.	86
Tabela 3.16:	Projeção de valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$, onde os valores de m podem ser encontrados na Figura (3.24) para os dispositivos que possuem como eletrólito [Emim][Ile] e seus respectivos percentuais de hidratação.	87
Tabela 3.17:	Tabela adaptada da Ref. [16]. Resultados da Ref. [30] também são destacados. Os resultados obtidos para janela de voltagem, em volts, e energia armazenada, em J/g, para dispositivos estudados na literatura estão descritos. A referência específica de cada trabalho também se encontra na tabela.	92

LISTA DE SIGLAS

SC	Supercapacitor
EDL	Dupla Camada Elétrica, do inglês <i>Electric Double Layer</i>
LI	Líquido Iônico
LIAA	Líquido Iônico à base de Aminoácidos
DM	Dinâmica Molecular
Emim	1-etil-3-metilimidazólio
Ala	Alanina
Val	Valina
OPLS	Potencial Otimizado para Sistemas Líquidos, do inglês <i>Optimized Potential for Liquid Systems</i> .
AMBER	Modelagem Assistida com Refinamento de Energia, do inglês <i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
GROMOS	Simulação Molecular de Groningen, do inglês <i>Groningen Molecular Simulation</i>
CHARMM	Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics
NVT	Ensemble canônico com número de partículas (N), volume (V) e temperatura (T) constantes
PZC	Potencial de Carga Zero (do inglês, <i>Potential Zero Charge</i>)
PME	Método de Ewald de partículas de malha, do inglês <i>Particle Mesh Ewald</i>
GROMACS	Groningen Machine for Chemical Simulations
LINCS	Linear Constraint Solver
VMD	Visual Molecular Dynamics
Leu	Leucina
Ile	Isoleucina

Me₃BuImBF₄	Tetrafluoroborato de 1-metil-3-butilimidazolio
APV	Álcool polivinílico
CA	Carvão Ativado
AA	Aminoácido
OPE	Óxido de Polietileno
PAN	Poliacrilonitrila
FTAL	Fosfato de Titânio Alumínio de Lítio
BF₄	Tetrafluoroborato
LJ	Lennard-Jones
LH	Ligação de Hidrogênio

SUMÁRIO

Capítulo 1:	Introdução	27
Capítulo 2:	Metodologia	37
2.1	Dinâmica Molecular (DM)	37
2.1.1	Princípios da DM	37
2.1.2	Campos de Força	38
2.1.3	O algoritmo de Verlet	40
2.1.4	O algoritmo de <i>Velocity</i> -Verlet	41
2.1.5	Condições Periódicas de Contorno	42
2.2	Ligações de Hidrogênio	43
2.3	Propriedades Elétricas	43
2.4	Aspectos Computacionais	46
Capítulo 3:	Resultados e Discussões	52
3.1	Modelos [Emim][Ala]	52
3.1.1	Análise estrutural e energética da EDL	52
3.1.2	Análise do perfil de potencial eletrostático	56
3.1.3	Análise da capacitância dos sistemas	58
3.1.4	Análise do armazenamento de energia	60
3.2	Modelos [Emim][Val]	62
3.2.1	Análise estrutural e energética da EDL	62
3.2.2	Análise do perfil de potencial eletrostático	64
3.2.3	Análise da capacitância dos sistemas	67
3.2.4	Análise do armazenamento de energia	68
3.3	Modelos [Emim][Leu]	71
3.3.1	Análise estrutural e energética da EDL	71
3.3.2	Análise do perfil de potencial eletrostático	74
3.3.3	Análise da capacitância dos sistemas	75
3.3.4	Análise do armazenamento de energia	76
3.4	Modelos [Emim][Ile]	79
3.4.1	Análise estrutural e energética da EDL	79
3.4.2	Análise do perfil de potencial eletrostático	83
3.4.3	Análise da capacitância dos sistemas	83

3.4.4	Análise do armazenamento de energia	86
3.5	Comparação entre os modelos	88
3.6	Comparação com outros modelos	91
Capítulo 4:	Conclusões e Perspectivas	94
 APÊNDICES		107
Apêndice A:	Perfil de Potencial $\Phi(z)$ ao longo do eixo	108
Apêndice B:	Verificação do Equilíbrio Termodinâmico dos SCs	109
Apêndice C:	Densidade de Número Normalizada ao longo da coordenada Z	112
Apêndice D:	Códigos utilizados no trabalho	115
Apêndice E:	Trabalho publicado	128

INTRODUÇÃO

A busca por qualidade de vida e facilidade nas atividades do cotidiano é um dos objetivos da humanidade vistas em diferentes épocas da civilização. Um dos marcos históricos mais significativos nesse sentido foi a Revolução Industrial, período em que os meios de produção se modificaram promovendo a transição para novos processos de fabricação na Grã-Bretanha, Europa Continental e Estados Unidos [1]. Nessa época, começou-se a extrair energia de fontes de carbono, como carvão, gás e petróleo [2]. Todavia, o uso massivo e excessivo de combustíveis fósseis trouxeram fatores preocupantes, principalmente no que se refere às questões ambientais [3, 4].

Para cumprir as metas de emissão de carbono, é essencial buscar outras fontes de energia renováveis e restringir o uso de recursos fósseis na geração de energia. Entre estas principais fontes, podem ser citadas a energia solar, a energia das marés, a energia geotérmica e a energia eólica [5–7]. De fato, a maior parte dessas fontes funcionam convertendo diferentes tipos de energia em energia elétrica. Dessa maneira, a busca por dispositivos eficientes de armazenamento de energia são indispensáveis para o cenário atual.

Neste contexto, dispositivos de armazenamento de energia distintos, como baterias, capacitores e supercapacitores são opções interessantes. As baterias são constituídas por várias células formadas por dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, além de uma interface onde fica o eletrólito [8, 9]. Em cada célula são exploradas as reações de oxirredução que acontecem na área de interação entre o eletrodo e o eletrólito. O processo de armazenamento nas baterias se dá ao carregá-la. Nesse momento, ocorre uma reação de oxidação no eletrodo negativo (ânodo), na qual elétrons são removidos do material do eletrodo [8, 9]. Simultaneamente, no eletrodo positivo (cátodo), ocorre uma reação de redução, na qual elétrons são adicionados ao material do eletrodo. Essas reações geram uma corrente elétrica [8, 9]. Na Figura (1.1) está representado um modelo de bateria de lítio, a mais utilizada comercialmente.

Por outro lado, os capacitores são compostos, em sua maioria, por duas placas condutoras paralelas e um material isolante entre estas (chamado de dielétrico) [10]. Quando uma diferença de potencial é aplicada neste capacitor, acontece um acúmulo de cargas opostas nestas placas, e um campo elétrico é gerado. A energia então é armazenada no campo elétrico [10]. Na Figura (1.2) está representado um modelo de capacitor de placas paralelas com dielétrico.

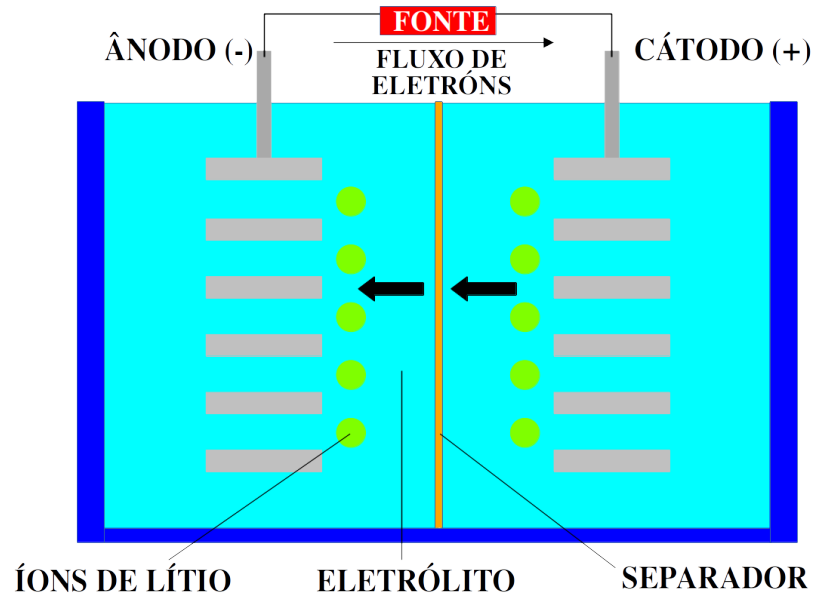


Figura 1.1: Representação de uma bateria. O armazenamento de energia acontece durante o processo de carga. Nesse processo, os elétrons que se encontram inicialmente no ânodo se deslocam para o cátodo devido a reações de oxirredução, gerando uma corrente elétrica.

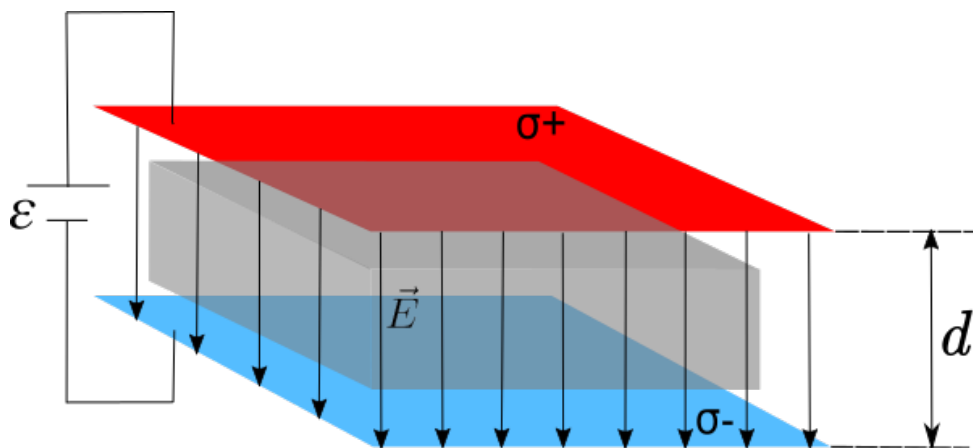


Figura 1.2: Representação de um capacitor convencional formado por placas paralelas separadas por uma distância d com densidade superficial de cargas $+\sigma$ e $-\sigma$. As cargas positivas estão acumuladas na placa representada em vermelho, enquanto as cargas negativas estão acumuladas na placa representada em azul. Essas cargas são acumuladas quando uma diferença de potencial ϵ é aplicada, gerando um campo elétrico \vec{E} que armazena energia. O dielétrico está entre as placas, representado em cinza.

Nos SCs, o armazenamento energético ocorre por meio da formação de uma Dupla Camada Elétrica (EDL, do inglês *Electric Double Layer*) [11–13] na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Quando uma diferença de potencial é aplicada nos terminais do SC, os íons do eletrólito são atraídos para as proximidades das superfícies dos eletrodos, formando a EDL. Uma dessas camadas é majoritariamente composta por cátions, enquanto a outra tem em sua maioria a concentração de ânions. Nesses dispositivos há um maior armazenamento de energia quando comparado com baterias tradicionais [14]. Além disso, por não envolver nenhum processo eletroquímico, somente processos eletrostáticos [15], esse dispositivo possui uma vida útil maior

com longos ciclos de carga. Na Figura (1.3) está representado um modelo teórico de um SC. É importante ressaltar que os SCs são utilizados em sistemas que precisam de uma alta densidade de energia, onde a carga e descarga devem acontecer de maneira rápida e precisa. Atualmente é habitual observar seu uso em carros elétricos ou híbridos [16].

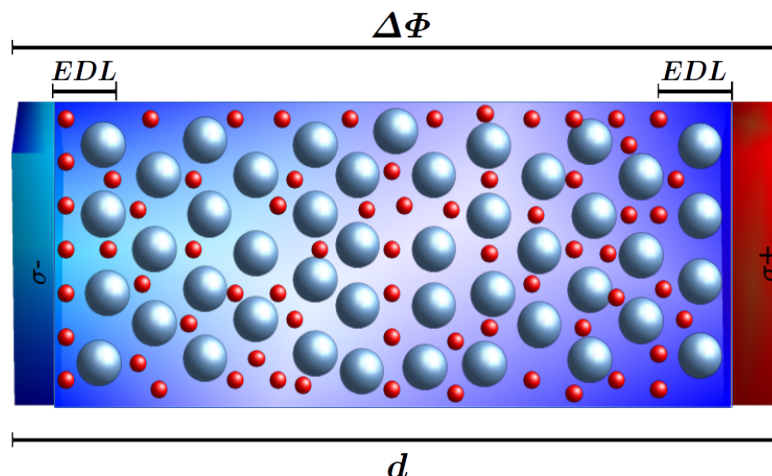


Figura 1.3: Representação de um supercapacitor (SC). Os íons estão representados pela cor azul (negativos) e vermelha (positivos). Os eletrodos possuem densidade de carga σ negativa e positiva, respectivamente. Entre os eletrodos está o eletrólito. Também está representado a EDL, note que nas proximidades do eletrodo com densidade de carga negativa se encontram os íons positivos e vice-versa. O valor $\Delta\Phi$ representa o potencial entre os terminais do dispositivo.

Para a construção de um SC é necessário definir com cuidado os materiais e elementos que o constituem, isto é, escolher com a devida cautela os componentes que serão utilizados como eletrodos e eletrólito. Um material de interesse da comunidade científica é o grafeno (cuja representação parcial pode ser encontrada na Figura (1.4)). O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 [17] através de uma técnica conhecida como "esfoliação mecânica". Este material é conhecido por possuir propriedades únicas como alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, resistência mecânica e flexibilidade [18]. Estas propriedades fazem do grafeno um excelente material para aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia, desde o âmbito da mecânica quântica até na utilização como eletrodos em dispositivos de armazenamento e geração de energia, principalmente em uma zona específica de diferença de potencial, entre 2 – 3 V, onde o grafeno apresenta seu melhor desempenho como eletrodo [12, 13, 16, 19, 20].

Por outro lado, existem critérios para se definir o eletrólito, que pode ser de natureza orgânica, aquosa ou até mesmo um líquido iônico (LI) [21, 22]. Os LIs são sais de baixo ponto de fusão que formam líquidos compostos exclusivamente por íons, tanto cátions quanto ânions [23]. Os LIs surgiram inicialmente no século XIX, quando um "óleo vermelho" foi identificado como um intermediário estável em uma reação catalisada por AlCl_3 [23]. Posteriormente, no século XX, cátions heterocíclicos, como piridínio e imidazólio, foram combinados com ânions para formar os líquidos iônicos modernos [23].

Os LIs possuem uma vasta gama de aplicações devido às suas propriedades únicas. Eles são utilizados como solventes em diversas reações químicas, principalmente em catálise

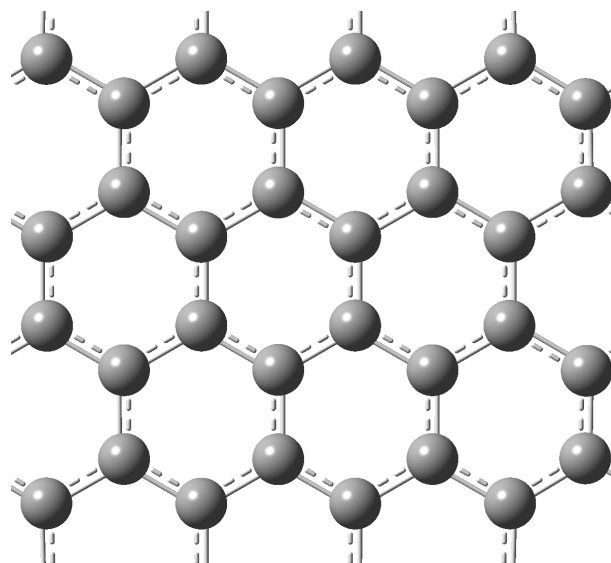


Figura 1.4: Representação parcial do grafeno. Em cinza são mostrados os átomos de carbono. Condições periódicas de contorno são aplicadas para representação infinita do sistema.

homogênea de metais de transição, onde proporcionam maior velocidade e controle das reações [23]. Além disso, estudos recentes demonstraram que LIIs a base de aminoácidos (AAs), conhecidos como LIAAs são uma classe especializada de líquidos iônicos com diversas aplicações em catálise, síntese orgânica e, principalmente, eletroquímica, devido às suas propriedades únicas e versatilidade em diferentes campos da química e da engenharia [24].

Os aminoácidos são compostos que possuem em sua estrutura dois grupos funcionais, o grupo funcional amina $-NH_2$ e o grupo funcional carboxila $-COOH$, ligados a um carbono central (também chamado de carbono α). A representação geral desse composto pode ser vista na Figura (1.5).

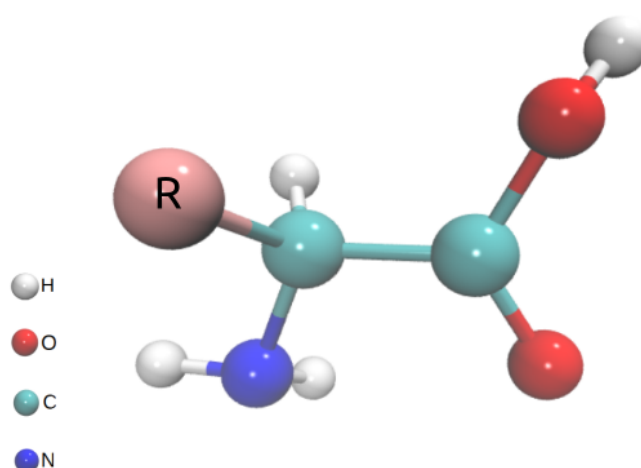


Figura 1.5: Representação geral de um aminoácido. O código de cores dos átomos está presente na imagem. O radical arbitrário é representado pela letra R.

O radical R varia de acordo com o aminoácido e indica a polaridade do composto [25]. Dessa maneira, novos estudos são conduzidos com LIAAs, uma vez que esta nova classe apresenta

inúmeras vantagens, entre elas, o baixo custo, uma vez que os aminoácidos são facilmente disponíveis em grandes quantidades a valores factíveis, tornando os LIAAs economicamente viáveis [26]. Os LIAAs possuem a vantagem de serem biodegradáveis, o que é ambientalmente sustentável [26, 27]. Além disso, evidencia-se sua atividade biológica e versatilidade, já que os aminoácidos possuem grupos funcionais que podem ser modificados quimicamente para ajustar as propriedades dos LIAAs para aplicações específicas [26]. Entre suas versáteis características, destaca-se a capacidade dos LIAAs em formar ligações de hidrogênio em comparação com os líquidos iônicos convencionais [28]. Esta propriedade torna os LIAAs altamente eficazes como solventes quirais¹ e reagentes para dissolver e estabilizar biomoléculas em diversas áreas, como na medicina, na síntese orgânica e na farmacologia [28]. Apresentam, ainda, potencial aplicação em reações enzimáticas, química de proteínas e são úteis como modelos em estudos sintéticos, graças às suas propriedades de hidrofobicidade, capacidade de formação de ligações de hidrogênio e características ácido-base únicas [28]. Ademais, é possível realizar a combinação de diferentes aminoácidos com cátions específicos que pode resultar em LIAAs com propriedades ajustáveis, como viscosidade, ponto de fusão e temperatura de transição vítrea, permitindo a adaptação dos líquidos iônicos para diferentes finalidades [26–28]. Logo, pode-se afirmar que a pesquisa de eficiência de SCs utilizando LIs é muito vasta e promissora, uma vez que estes são conhecidos por apresentarem boa condutividade iônica, possuir alta estabilidade, além de mostrarem resultados promissores em trabalhos com uma vasta variedade de potenciais [12, 13, 22, 29].

O estudo sobre SCs a base de LIs e materiais a base de carbono tem sido objeto de considerável interesse na comunidade acadêmica, refletido pela abundância de trabalhos que abordam esse tema fornecendo uma variedade de perspectivas e descobertas significativas como pode ser visto nas Refs. [30–41].

Nas Refs. [16, 35] são apresentados reviews de aplicações de LIs em baterias e SCs. Nestas referências, é possível notar várias modificações viáveis em um dispositivo desta classe a fim de melhorar sua eficiência. Neste contexto, Chagas et al. [30] buscaram realizar uma comparação entre SCs com diferentes eletrólitos a base de LIs variando o eletrodo entre grafeno e grafino. Neste trabalho foram obtidas propriedades estruturais e eletrônicas utilizando Dinâmica Molecular (DM) variando a densidade de carga presente nos eletrodos. Foi identificado que a performance do dispositivo depende diretamente da forma estrutural e da composição da EDL, sendo que os sistemas simulados, foram analisados considerando uma janela de operação eletroquímica de cerca de 2,0 V. Foi identificado que nos eletrodos de grafino a capacitância total é significativamente maior do que nos eletrodos de grafeno, com diferenças percentuais na faixa de 3 a 14%. Além disso, o estudo verificou que para propriedades dinâmicas tanto os eletrodos de grafeno quanto os de grafino não afetam significativamente a mobilidade iônica.

1. Algumas moléculas na natureza são enantiômeras, isto é, possuem uma forma que se organiza voltada para direita e outra forma voltada para a esquerda. Quando essas moléculas são colocadas em um solvente quiral, ocorre a preferência do solvente por uma dessas formas, uma vez que a reação entre a forma dextrógira e levógira ocorrem de forma diferente.

Ainda, foi observado que a combinação de eletrodos de grafeno e grafino no mesmo dispositivo híbrido também tem o potencial de otimizar o desempenho para armazenamento de energia. Na mesma direção, o estudo conduzido por Guilherme Ferreira e colaboradores [40] buscou analisar o comportamento de três diferentes líquidos iônicos em contato com poros formados por eletrodos de óxido de grafeno mantidos sob potencial constante através de simulações de dinâmica molecular atomística. Os autores conseguiram obter informações estruturais sobre a formação e composição da EDL, além de uma descrição detalhada tanto da dinâmica de carga quanto do desempenho dos dispositivos investigados.

No trabalho de Wong et al. [31] foi realizada uma análise experimental do LI binário composto por 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluormetilsulfonil)imida [Emim][NTf₂] e butiltrimetilamônio bis(trifluormetilsulfonil)imida [N₁₁₁₄][NTf₂] como eletrólito para SC baseado em grafeno de alta densidade de energia. Wong e colaboradores modificaram o cátion (substituindo [Emim] por [N₁₁₁₄]), mantendo o mesmo ânion, com essa mudança de cátions esperava-se a ampliação da faixa de ajuste na viscosidade e na janela de estabilidade eletroquímica do LI binário. Essa escolha baseou-se na premissa que a viscosidade interfere diretamente no transporte de cargas e, conseqüentemente, altera as características elétricas do dispositivo. A partir das análises, foi descoberto que para o LI binário em questão, ao variar a concentração volumétrica de [Emim][NTf₂] de 0 a 1 encontra-se uma tensão de operação máxima na faixa de 4,1 a 4,7 V e capacitâncias altas até 293,1 F/g, bem como uma alta capacidade de armazenamento de energia chegando a armazenar energia na ordem de 177 Wh/kg, classificando o dispositivo como uma classe ultrahigh. Nesse mesmo contexto, Zheng Bo et al. [39] investigaram o comportamento da densidade de energia em supercapacitores com eletrólito composto por LIs binários, identificando que os sistemas estudados também são classificados como ultrahigh.

Em outro trabalho, Hua Li et al. [32] prepararam um aerogel por reação hidrotérmica e o modificaram com líquido iônico [Bzmim][Cys]. Essa modificação objetivava aumentar a superfície porosa do eletrodo, evidenciando que superfícies porosas possuem maior absorção de íons quando comparada a outras não porosas, como também pode ser visto na Ref. [42]. Esperavam, ainda, que a adsorção de íons do eletrólito e infiltração rápida de íons fosse observada. De fato, foi verificado que o valor da capacitância do SC a base de grafeno modificado em combinação com o LI diminui gradualmente de 39 para 32 F/g. Essa mudança indica uma faixa de energia armazenada entre 104 e 33 Wh/kg e de potência entre 944 e 15,860 W/kg.

Um dos grandes fatores que interferem na performance de SCs é o gerenciamento térmico, uma vez que essa classe de dispositivos atua em condições de elevada temperatura. Assim, os trabalhos encontrados nas Refs. [33, 34] mostraram como dispositivos com eletrodos a base de carbono e eletrólitos formados por LIs se comportam em condições hostis, analisando suas aplicabilidades. Especificamente, na Ref. [33], Ahmed Bahaa et al. avaliaram o desempenho eletroquímico e propriedades de transporte de oito LIs hidrofóbicos, comercialmente disponíveis, com o objetivo de alcançar um supercapacitor cuja janela de performance fosse maior que 5 V e capaz de operar em altas temperaturas (até 353,15 K). Os pesquisadores descobriram que dentre os oito LIs estudados, seis se destacaram na janela de funcionamento desejada. Pietro Zaccagnini et al. [34], estudaram um SC formado por eletrodos a base de carvão ativado e LI

[PYR14][TFSI] submetido a condições adversas de temperatura e pressão (170°C e 640 bar). Os resultados obtidos foram promissores, sendo encontrados valores de capacitância variando entre 46,4 mF/cm² até 84,6 mF/cm², sendo que a referência utilizada foi de 58,8 mF/cm². Para este desempenho, foi estimado um valor de energia armazenada na ordem de 92,8 mWh/cm² e 169,1 mWh/cm². Outros trabalhos buscaram estudar o potencial de LIAAs usados como eletrólitos em SCs [43–45]. Em [43], Fanxiao He et al. utilizaram conceitos da Teoria do Funcional da Densidade [46,47] a fim de avaliar o processo de adsorção de LIAAs em superfícies de grafeno. Eles verificaram que o processo de adsorção ocorre espontaneamente e que a inclusão de nitrogênio na estrutura direcionou de forma significativa a distribuição local de elétrons, aprimorando a interação entre íons, resultando em uma maior transferência de carga entre LIAAs e N-grafeno em comparação com o grafeno puro. Isso sugere que o N-grafeno pode exibir um desempenho superior ao grafeno convencional. Além disso, a adsorção ocorreu predominantemente por interações não covalentes, um aspecto crucial para a difusão de íons em sistemas eletrodo-eletrólito. Ademais, Alessio D’Alessandro et al. [44] sugeriram um conceito de eletrólitos aquosos baseados em soluções concentradas de aminoácidos, especificamente, L-lisina e L-prolina adicionados a uma solução de 2 M de NaNO₃, verificando através da caracterização experimental que os SCs de EDL aquosa obtiveram um aumento em torno de 50% em sua capacitância para baixas correntes (na ordem de 0,1 A/g). Também forneceram uma comparação com um modelo teórico computacional, sugerindo um aumento na melhora do dispositivo com mudanças específicas no eletrólito, como maior acessibilidade iônica por meio de materiais com maior porosidade.

Tamar e Calum [48], descobriram que materiais de carbono funcional co-dopados podem ser sintetizados com LIs. Com isso, outros estudos [49–54] verificaram que a introdução de átomos de fósforo e nitrogênio beneficiam o desempenho capacitivo de dispositivos que buscam eficiência no armazenamento de energia. Dessa forma, Hua Zhou et al. [45] prepararam materiais de carbono poroso dopados com nitrogênio e fósforo a partir do LI de ácido fosfórico de arginina (Arg[H₂PO₄]₂) e (NH₄)₂HPO₄. Os materiais foram caracterizados por meio de técnicas de espectroscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espectroscopia Raman. Os resultados apontaram um grande potencial do material para utilização como eletrodos de SC, uma vez que apresentaram comportamento estável na janela de tensão de 0 – 1,3 V. Para esta zona, foi obtida uma capacitância elevada de, aproximadamente, 152 F/g a 1 A/g. Ainda, encontraram um elevado valor para a densidade de energia e densidade de potência, na ordem de 8,8 Wh/kg e 320 W/kg, respectivamente. Os resultados foram consistentes com outros trabalhos que seguiam a mesma linha [55–57]. Neste cenário, outros elementos são empregados como dopantes para investigar o desempenho dos dispositivos, como destacado nas referências [58,59], onde foram utilizados átomos de boro.

O estudo dos LIAAs tem recebido grande atenção [60–62], especialmente no que tange às propriedades físico-químicas dessa classe de moléculas. Como exemplo, pode-se mencionar a Ref. [63], onde os pesquisadores analisaram como o comprimento da cadeia lateral do ânion dos aminoácidos influencia a estrutura da camada da EDL entre aminoácidos de alanina e isoleucina próximos a grafenos, comparando os resultados com líquidos iônicos convencionais. Por outro

lado, Herrera et al. realizaram uma investigação em nível microscópico das propriedades de misturas de líquidos iônicos contendo ânions de aminoácidos [64]. Além disso, Herrera [65] e Rao [66] utilizaram DFT para explorar a formação de pares de íons em líquidos iônicos baseados em 1-etil-3-metilimidazólio (Emim). Outros trabalhos buscam otimizar estudos computacionais estudando campos de forças mais apropriados para simulações específicas. Wang et al. [67] focaram em campos de força mais apropriados para a interface entre uma superfície de ouro (Au(111)) e um LI. Neste contexto de maximização computacional, cita-se Khalili e Rimaz [68] que examinaram as interações moleculares entre seis aminoácidos em líquidos iônicos usando métodos B3LYP e MP2, combinados com uma variedade de conjuntos de bases. Aponta-se ainda, os estudos realizados por Eudes e Chaban [69, 70] que conseguiram desenvolver um novo campo de força não polarizável para 15 tipos de líquidos iônicos baseados em Emim, os quais foram capazes de prever com sucesso propriedades estruturais e dinâmicas dos líquidos iônicos em questão. Por fim, ressaltando as descobertas físico-químicas em LIAAs, Haron e colaboradores [71] investigaram o comportamento de equilíbrio de fase de soluções aquosas de líquidos iônicos formados por aminoácidos em diferentes proporções de água através de simulações de dinâmica molecular clássica.

Apesar da grande variedade de trabalhos sobre SCs e LIs, a busca por estudos específicos de LIAAs na literatura é um verdadeiro desafio. De fato, são poucos estudos que possuem em seu escopo caracterizações sobre propriedades estruturais. Dentre poucos, ressalta-se a pesquisa realizada por Andrew Sirjoosingh et al. [72], na qual utilizaram técnicas de DM para avaliar propriedades de equilíbrio e transporte em estado líquido dos sais de Emim e 20 aminoácidos distintos. O objetivo principal desse trabalho foi obter computacionalmente a densidade, polaridade, número de transferência e condutividade iônica desta família de solventes, indicando potenciais LIs para o uso em SCs. Em consonância com esta abordagem, M. H. Kowsari et al. [73] conduziram um estudo que buscou avaliar a estrutura, dinâmica e propriedades de transporte dos líquidos iônicos compostos pelo cátion tetra-butilfosfônio ($[\text{TBP}]^+$, ou $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$) com seis ânions de aminoácidos. Nas Refs. [74, 75] também são encontradas investigações que utilizaram métodos computacionais com objetivo de calcular propriedades de transportes fundamentais no estudo de SCs. Para estes dois últimos trabalhos, técnicas de DFT foram utilizadas como metodologia. Ainda, trabalhos como o da Ref. [76] investigaram os efeitos específicos do grupo carboxila nas interações entre LIAAs e eletrodos de grafeno na formação da dupla camada elétrica e estudos que investigam a utilização de AAs também em eletrodos (e não somente em eletrólitos como visto na maioria dos casos), como na Ref. [77], onde foi avaliado a utilização de arginina em combinação com o grafeno em eletrodos de supercapacitores obtendo uma excelente performance.

Com inspiração nestes trabalhos que buscaram compreender propriedades estruturais em LIAAs, Mohammad Razmkhah et al. [78] procuraram investigar como a EDL era formada em um SC composto por eletrólito de 1-etil-3-metilimidazólio fenilalanina $[\text{Emim}][\text{Phe}]$ comparando seus resultados com outros obtidos utilizando o LI convencional $[\text{Emim}][\text{PF}_6]$. Outro estudo conduzido por Wu et al. [29] analisou de forma direta a capacitância dos dispositivos formados por quatro tipos de líquidos iônicos de aminoácidos como eletrólitos para os super-

capacitores, sendo eles: 1-etil-3-metilimidazólio glicina ([Emim][Gly]), 1-etil-3-metilimidazólio serina ([Emim][Ser]), 1-etil-3-metilimidazólio valina ([Emim][Val]) e 1-etil-3-metilimidazólio fenilalanina ([Emim][Phe]) [29]. Na mesma abordagem, cita-se o trabalho de Wang et al. [79], que prepararam três eletrólitos em gel à base mistura de quitosana ($C_6H_{11}NO_4$) $_n$ com sais de prótons de aminoácidos de diferentes níveis de acidez a fim de apontar diretrizes para o projeto de materiais de eletrodo e eletrólito de alta performance para supercapacitores, onde verificaram grande potencial de uso desses materiais obtendo uma alta densidade de energia do dispositivo.

Sabendo da importância e promissora utilização de SCs biodegradáveis, no presente trabalho utilizamos conceitos de Dinâmica Molecular (DM) a fim de estudar e analisar características energéticas estruturais de SCs formados por eletrodos de grafeno, representado na Figura (1.4), e eletrólitos a base de LIAAs em função da hidratação do LI no eletrólito nas proporções de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 90%. Foram estudados quatro casos distintos: o primeiro, considerando o LI composto por 1-etil-3-metilimidazólio (Emim) e alanina (Ala), denotado neste trabalho como [Emim][Ala]; o segundo estudando os dispositivos formados por Emim e valina (Val), denotado como [Emim][Val]; o terceiro (quarto) constituídos por Emim e leucina (Leu) (Emim e isoleucina (Ile)), os quais são denotados como [Emim][Leu] ([Emim][Ile]). Na Figura (1.6) estão representadas todas as moléculas mencionadas, bem como os átomos que as compõem.

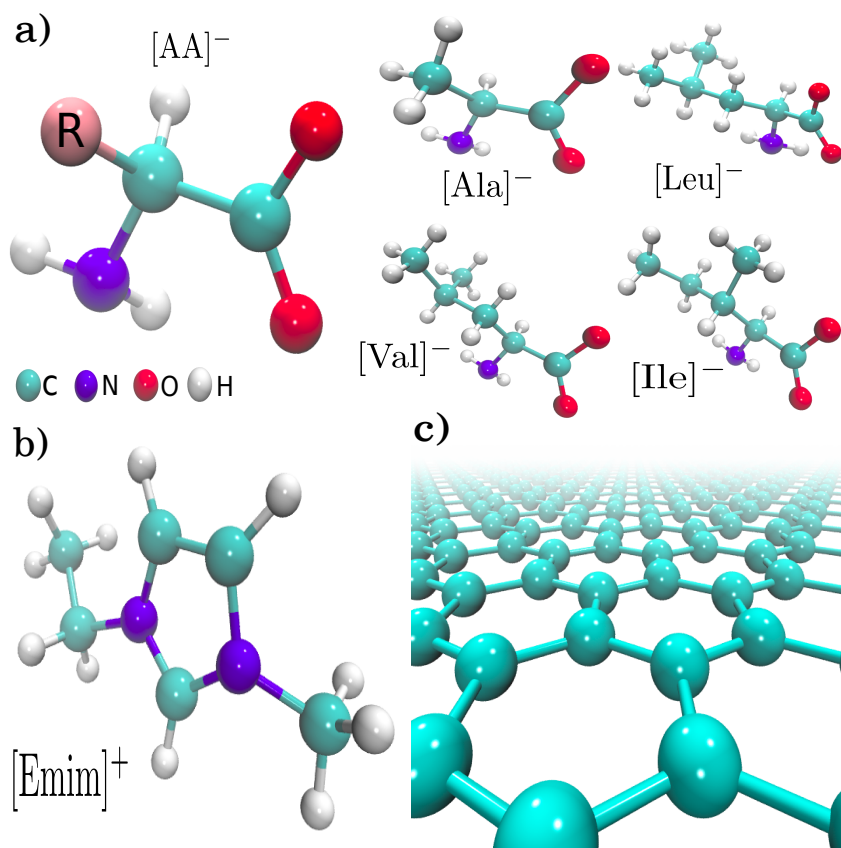


Figura 1.6: Moléculas que compõem os sistemas estudados neste trabalho. (a) Estrutura geral de um aminoácido, destacando os aminoácidos investigados neste estudo. (b) Estrutura da molécula de [Emim]. (c) Representação do grafeno. O código de cores de cada átomo está indicado na imagem.

Esta dissertação está dividida em 4 capítulos. No segundo capítulo, apresentaremos a metodologia empregada no trabalho, bem como um resumo teórico sobre DM, além de detalhar as propriedades que foram avaliadas e o protocolo de simulação utilizado. No terceiro capítulo, serão mostrados os resultados obtidos para cada SC estudado. No Capítulo 4, traremos nossas conclusões, perspectivas e considerações.

2.1 Dinâmica Molecular (DM)

2.1.1 Princípios da DM

Simulações computacionais de moléculas são úteis para a comunidade científica uma vez que é possível obter informações relevantes de um sistema sem a necessidade de realizar experimentos. Neste contexto, destaca-se a técnica de DM que é baseada no comportamento dinâmico das moléculas do sistema ao longo do tempo. A partir dessas simulações é possível obter além de uma trajetória das moléculas, propriedades importantes, como densidade, viscosidade, energia entre outras.

Simulações de DM são baseadas na solução da equação de movimento de Newton [80–83]. Para cada átomo i do sistema, teremos

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2}, \quad \forall i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

onde m_i representa a massa de cada i -ésimo átomo, \vec{v}_i a velocidade de cada átomo, \vec{r}_i a posição de cada átomo e \vec{F}_i a respectiva força que faz cada átomo do sistema se mover. De fato, podemos escrever essa força como função de um potencial V , uma vez que para um sistema conservativo,

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V \quad (2.2)$$

$$\vec{F}_i = -\frac{dV}{d\vec{r}_i}. \quad (2.3)$$

O potencial V depende da posição de cada átomo, isto é, $V = V(\vec{r}_i)$ e, obviamente, deve ser calculado para cada átomo i . De fato, a equação de movimento de Newton se refere aos átomos individualmente, sendo que os aspectos moleculares são introduzidos por meio de campos de força [83]. Esses campos de força, por sua vez, levam em conta tanto as interações intermoleculares quanto as interações intramoleculares. Para as ligações intermoleculares, estamos interessados no potencial de ligação entre as moléculas [84], enquanto nas interações intramoleculares, destaca-se interações do tipo van der Walls (vdW) e interações de Coulomb [84]. Logo, podemos resumir

o potencial total como sendo a soma dos potenciais

$$V = \sum V_{lig} + \sum V_{nlig}, \quad (2.4)$$

em que V_{lig} representa o potencial de ligação e V_{nlig} o potencial dos átomos não ligados. Para o cálculo de simulações de DM é considerado que as interações de átomos não ligados é feita aos pares, isto é, quando existem mais de dois átomos não ligados interagindo, algumas são descartadas e corrigidas por meio de um fator de ajuste [83]. Algumas das interações entre átomos não ligados, que merecem destaque, são as interações de Coulomb e interações de Lennard-Jones [85]. As interações de Coulomb ocorrem entre dois átomos carregados (ou parcialmente carregados), definidas a partir da equação

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.5)$$

em que ϵ_0 indica a permeabilidade elétrica no vácuo, q_i e q_j representam as cargas dos átomos i e j , respectivamente e, r_{ij} a distância entre eles. Por outro lado, o potencial de Lennard-Jones considera dois fenômenos distintos, as interações de van der Waals e as interações de repulsão entre dois átomos próximos [83]. Matematicamente, este potencial pode ser escrito como

$$V_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

em que ϵ_{ij} representa a profundidade do poço de potencial, ou seja, é a energia mínima necessária para separar completamente as duas partículas que interagem. Este termo mede a intensidade da atração entre as partículas, enquanto o termo σ_{ij} representa a distância na qual o potencial entre as duas partículas é zero. Na prática, σ_{ij} indica a distância na qual a repulsão de curto alcance passa a ser dominante.

Por outro lado, para os átomos ligados as interações se dão de uma maneira mais complexa. Como os átomos estão ligados, é notório que estes não tem liberdade para se mover independentemente. Porém, eles podem interagir por meio da influência de torções, estiramentos ou desdobramentos. A Figura (2.1) mostra como são essas interações.

2.1.2 Campos de Força

Como vimos na seção anterior, para resolver as equações de movimento de Newton para todos os átomos de um sistema é necessário conhecer as interações intermoleculares e intramoleculares. Em outras palavras, é preciso conhecer o potencial total V do sistema. Nas simulações de DM, o potencial é definido através de campos de força¹.

1. Métodos de campo de força tratam a energia do sistema classicamente, em função das posições nucleares, com os efeitos eletrônicos incluídos indiretamente nos parâmetros do campo de força (mais detalhes em [86, Capítulo 3] e [87, Capítulo 2]).

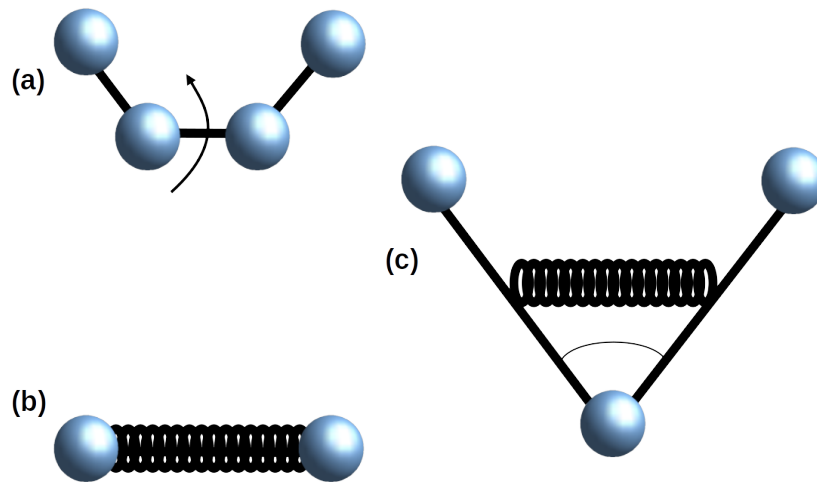


Figura 2.1: Representação das interações presentes nos átomos ligados: (a) Interação de Torção; (b) Interação de Estiramento; (c) Interação de Desdobramento.

Desta forma, podemos definir um campo de força como um modelo matemático que descreve o potencial das interações intermoleculares e intramoleculares, isto é, o campo de força dita como cada átomo do sistema vai se comportar através de um conjunto de parâmetros modelo para os termos funcionais [83, 87].

Um dos campos de força mais utilizados em simulações de DM é o Potencial Otimizado para Sistemas Líquidos, do inglês *Optimized Potential for Liquid Systems* (OPLS) [88], o qual é comumente utilizado em simulações de misturas de líquidos ou componentes orgânicos [83]. Na Eq. (2.7) temos o potencial que o define

$$V = \sum_{lig} k_{lig}(r - r_0)^2 + \sum_{angulos} k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{torcao} \sum_n \frac{V_n}{2} [1 \pm \cos(n\phi)] + \sum_i \sum_{j>i} [V_{ij}^C + V_{ij}^{LJ}]. \quad (2.7)$$

Na Eq. (2.7), os primeiros termos se referem as interações intermoleculares enquanto o último termo às interações intramoleculares. Nesta equação, k se refere às constantes de mola para ligação e angulação. Note que as interações intermoleculares de ligação (estiramento e desdobramento) podem ser tratadas como forças elásticas, como representado na Figura (2.1). Além do OPLS, existem outros campos de força, como os campos de força AMBER (Modelagem Assistida com Refinamento de Energia, do inglês *Assisted Model Building with Energy Refinement*) [89] e GROMOS (Simulação Molecular de Groningen, do inglês *Groningen Molecular Simulation*) [90]. Além destes, destaca-se ainda o campo de força CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) [91, 92]. No campo de força CHARMM ocorre a presença de dois novos termos: um que adiciona o chamado fator de Urey-Bradley [93], o qual preserva a distância entre dois átomos que não estão ligados de três que definem um ângulo de desdobramento, enquanto o outro termo, também chamado de diedro impróprio, é um fator que descreve a não planaridade em um conjunto de 4 átomos. A Eq. (2.8) descreve o potencial

$$\begin{aligned}
V = & \sum_{\text{lig}} k_{\text{lig}}(r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torção}} \sum_n \frac{V_n}{2} [1 \pm \cos(n\phi)] \\
& + \sum_i \sum_{j>i} [V_{ij}^C + V_{ij}^{LJ}] + \sum_{UB} k_{UB}(r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} k_{\alpha}(\alpha - \alpha_0)^2,
\end{aligned} \tag{2.8}$$

em que k_{UB} é a constante da mola, r_{ij} é a distância entre os átomos não ligados, r_0 é a distância de equilíbrio, k_{α} é a constante de mola, α e α_0 são o ângulo entre os átomos e o plano e o ângulo de equilíbrio, respectivamente.

Neste trabalho, empregamos uma abordagem que utiliza o campo de força CHARMM, na sua versão 36, a qual incorpora melhoria de parâmetros visando aprimorar a precisão e a eficácia das simulações moleculares realizadas.

2.1.3 O algoritmo de Verlet

Como vimos anteriormente, o principal objetivo da técnica de Dinâmica Molecular é resolver a equação de movimento de Newton, de modo que sabendo a posição \vec{r}_i de uma partícula i no tempo t , é possível avaliar sua posição em um instante infinitesimal posterior $t + \Delta t$. Se expandirmos a expressão da posição em torno de t em uma série de Taylor, ficaremos com

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 + O((\Delta t)^3) \tag{2.9}$$

ou ainda,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t) (\Delta t)^2 + O((\Delta t)^3). \tag{2.10}$$

Com a Eq. (2.10) é possível determinar a posição de cada partícula i em um instante infinitesimal de tempo $t + \Delta t$ posterior, a partir da posição, velocidade e aceleração no tempo t . Esse método é conhecido como Método de Euler [94]. Todavia temos que com essa abordagem é necessário lidar com um erro da ordem de $O((\Delta t)^3)$, o que pode gerar instabilidades numéricas caso o valor do erro não for definido com a devida cautela.

A fim de melhorar a precisão desse método reduzindo o erro associado a ele, Verlet [95] utiliza o fato de que a mesma expansão pode ser realizada para um intervalo de tempo infinitesimal anterior ao atual, isto é

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 - O((\Delta t)^3), \tag{2.11}$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t) (\Delta t)^2 - O((\Delta t)^3). \tag{2.12}$$

Somando as Eqs. (2.10) e (2.12), obtemos

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t) (\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4). \tag{2.13}$$

Dessa forma, para se obter a posição posterior $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ de uma partícula i são necessárias as posições em um instante atual $\vec{r}_i(t)$, em um instante anterior $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ e a aceleração no instante atual t , $\vec{a}_i(t)$. De fato, o erro associado a esse método é de quarta ordem, mais preciso que o método de Euler, sendo possível utilizar incrementos de tempo Δt menores sem prejudicar os resultados das simulações.

A velocidade não aparece diretamente no método de Verlet clássico, porém ela é facilmente obtida subtraindo as Eqs. (2.10) e (2.12), obtendo

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2), \quad (2.14)$$

onde o erro associado é consideravelmente alto, na ordem de $O((\Delta t)^2)$. Além disso, é notório que para se obter a velocidade da partícula é preciso conhecer a posição da mesma em um instante posterior. Para contornar essa problemática um novo algoritmo foi desenvolvido como veremos na próxima sessão.

2.1.4 O algoritmo de *Velocity-Verlet*

O algoritmo de *Velocity-Verlet* [86, 96] é uma alternativa de integrador baseado no método de Verlet clássico [95]. Esse algoritmo é mais vantajoso quando comparado ao método de Verlet clássico, uma vez que permite o cálculo da velocidade e da posição no mesmo instante de tempo $t + \Delta t$. As Eqs. que regem esse método são [86]

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t + O((\Delta t)^4), \quad (2.15)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)}{2}\Delta t + O((\Delta t)^2), \quad (2.16)$$

e podem ser obtidas através das Eqs. (2.13) e (2.14). De fato, é calculado a velocidade da partícula na metade do intervalo de tempo

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t. \quad (2.17)$$

Posteriormente, calcula-se as posições e velocidades nos instantes $t + \Delta t$, isto é

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t + O((\Delta t)^4), \quad (2.18)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t)}{2}\Delta t + O((\Delta t)^2). \quad (2.19)$$

Em outras palavras, as velocidades são atualizadas para a metade do intervalo de tempo $\Delta t/2$, e então esse valor intermediário é utilizado para calcular as posições ao final do intervalo de tempo $t + \Delta t$. Após a atualização da posição, calcula-se a força que atua no sistema, o que permite calcular a aceleração $\vec{a}(t + \Delta t)$ e, conseqüentemente, obter a velocidade $\vec{v}(t + \Delta t)$ [86].

2.1.5 Condições Periódicas de Contorno

O principal objetivo de realizar simulações computacionais é obter resultados diminuindo custos físicos e financeiros. Porém, existem alguns desafios nessa tarefa. Além do aumento do custo computacional ao aumentar o número de átomos do sistema, grande parte das moléculas ficam localizadas próximas às bordas da caixa de simulação. Por esta razão, estabelecer um tratamento adequado aos efeitos de borda é fundamental.

Um excelente método para tratar os efeitos de borda é considerar condições periódicas de contorno. Para compreender esta ideia, podemos pensar em uma caixa de simulação central com várias caixas de simulação vizinhas como retratado na Figura (2.2). Na caixa de simulação central, existem N moléculas, que ao se movimentarem podem ultrapassar a borda, entrando em outra caixa virtual. À medida que cada molécula se move de forma consistente, tanto na caixa central quanto nas caixas virtuais, quando as moléculas transitam entre caixas virtuais devido ao seu movimento, as mesmas ressurgem na face oposta da caixa principal. Com isso, o número de partículas N inicialmente colocados na caixa de simulação permanece inalterado.

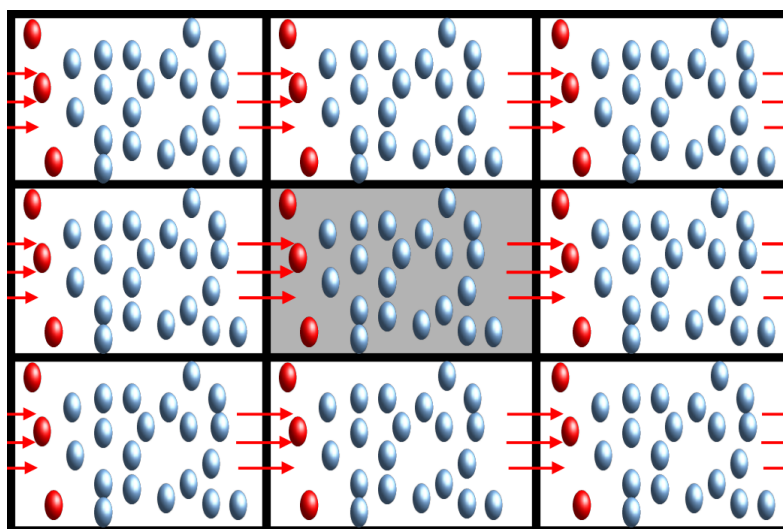


Figura 2.2: Representação das Condições Periódicas de Contorno. A caixa com fundo cinza (central) representa a caixa principal, enquanto as outras representam caixas virtuais vizinhas. As esferas apresentadas em vermelho representam as moléculas que saem da borda das caixas entrando na face oposta das caixas vizinhas.

É importante destacar que ao considerar condições periódicas de contorno em simulações computacionais, é fundamental calcular a mínima distância entre as moléculas. Isso implica em determinar a menor distância entre duas moléculas, levando em consideração que a caixa de simulação é periódica, ou seja, que as moléculas podem ser consideradas adjacentes mesmo quando estão em extremidades opostas da caixa. Esse cálculo é essencial para garantir a precisão das interações moleculares simuladas, especialmente em sistemas onde a proximidade das bordas da caixa influencia significativamente o comportamento molecular.

2.2 Ligações de Hidrogênio

Ligações de Hidrogênio (LHs) são um tipo de interação atrativa entre duas espécies que surge de uma ligação do tipo $A - H \dots B$, em que A e B são elementos altamente eletronegativos, sendo que B possui um par de elétrons não ligantes [97]. Convencionalmente, considera-se que as LHs são limitadas a nitrogênio, oxigênio e flúor, mas, caso o elemento B for uma espécie aniônica, como Cl^- , também pode participar de ligações dessa natureza [97]. Além disso, a LH pode ser entendida como a aproximação entre a carga positiva do hidrogênio e a carga negativa de um átomo B , ou ainda, como um caso de formação de orbitais moleculares [97]. Nesse caso, os átomos A , B e H contribuem com um orbital atômico cada, permitindo a construção de três orbitais moleculares [97].

Matematicamente, podemos considerar que a ligação $A - H$ se forma pela sobreposição de um orbital de A , ψ_A com o orbital $1s$ do hidrogênio, ψ_H , enquanto o par de elétrons não ligantes de B ocupam um orbital de B , ψ_B . Logo, quando essas moléculas se aproximam, podemos ter a construção de três orbitais, sendo

$$\psi = c_1\psi_A + c_2\psi_H + c_3\psi_B, \quad (2.20)$$

em que c_1 , c_2 e c_3 são coeficientes arbitrários. De fato, as LHs consideravelmente mais fortes do que as interações convencionais de dipolo-dipolo ou forças de dispersão e, portanto, desempenham importantes papéis em uma vasta gama de sistemas, por exemplo, no auxílio de estabilidade de estruturas de proteínas [97, 98]. Em SCs, essas interações desempenham um papel fundamental, principalmente na formação da EDL e, especialmente, em sistemas que utilizam eletrólitos aquosos ou LIs, uma vez que as LHs auxiliam na organização e estabilidade da EDL, influenciando diretamente na capacidade de armazenamento de energia do dispositivo.

O software GROMACS [99] é capaz de calcular a quantidade de LHs de um sistema. A quantidade de LHs é definida a partir de critérios geométricos: a distância entre dois átomos de hidrogênio doador e aceitador deve ser menor que $3,5 \text{ \AA}$ e o ângulo entre grupos hidroxilas e oxigênio deve ser menor que 30° , por padrão [99].

2.3 Propriedades Elétricas

Como discutimos na introdução deste trabalho, a utilização de SCs é muito requisitada em aplicações que exigem alta densidade de energia, capacidade de carga rápida e longa vida útil. Nesse cenário, o principal objetivo deste trabalho é estudar e analisar as propriedades energéticas de SCs, formados a base de LIAAs, a fim de verificar a sua eficiência energética. Para tanto, busca-se analisar, principalmente, o potencial eletrostático, a capacitância e a quantidade de energia armazenada nestes sistemas. Para realizar tais tarefas, é necessário relembrar conceitos fundamentais de eletromagnetismo. Para um campo conservativo, é possível encontrar uma força através do gradiente de uma função escalar [10, 100, 101]. Se calcularmos o trabalho realizado por essa força, podemos obter a variação de energia potencial elétrica (ΔU) [10, 100, 101], escrita

como

$$\Delta U = - \int_a^b \vec{F} \cdot d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Podemos, ainda, escrever a força elétrica como sendo o produto entre uma carga de prova q e um campo elétrico \vec{E} , ou seja,

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (2.22)$$

e, se substituirmos a Eq. (2.22) na Eq. (2.21), obteremos

$$\Delta U = -q \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad (2.23)$$

ou, ainda,

$$\frac{\Delta U}{q} = - \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad (2.24)$$

$$\frac{U_b}{q} - \frac{U_a}{q} = - \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad (2.25)$$

$$\frac{U_a}{q} - \frac{U_b}{q} = \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r}. \quad (2.26)$$

Definindo U/q como sendo o potencial eletrostático Φ , que representa a quantidade de energia potencial elétrica por unidade de carga elétrica [10, 100, 101], teremos

$$\Phi_a - \Phi_b = \int_a^b \vec{E} \cdot d\vec{r}. \quad (2.27)$$

No caso de um SC, estamos interessados no potencial eletrostático ao longo de um eixo, mas especificamente no eixo z , que é o eixo do SC. Para calcular esse potencial $\Phi(z)$ podemos assumir uma distribuição de cargas arbitrária e utilizar a Eq. [13]

$$\Phi(z) = -4\pi \sum_{\alpha} \int_{-z_0}^{z_0} (z - z') \overline{\rho_{\alpha}}(z') dz', \quad (2.28)$$

onde $\overline{\rho_{\alpha}}(z')$ é a média da densidade de carga em z no plano xy . O somatório \sum_{α} denota a soma sob todas as espécies iônicas α . A média $\overline{\rho_{\alpha}}$ pode ser obtida fazendo [13]

$$\overline{\rho_{\alpha}} = \frac{1}{A_0} \int_{-x_0}^{x_0} \int_{-y_0}^{y_0} dx' dy' \rho_{\alpha}(x', y', z), \quad (2.29)$$

onde $\rho_{\alpha}(x', y', z)$ é a densidade de carga local originária da distribuição de carga das espécies iônicas α e A_0 é a área superficial dos eletrodos do SC (que de maneira geral, são iguais).

A Eq. (2.28) nos dá o potencial sob cada ponto ao longo do SC. De fato, estamos interessados em obter o potencial nos eletrodos, isto é, no eletrodo positivo Φ^+ e no eletrodo negativo Φ^- . Delimitaremos, assim, a região de interesse, visto que a partir destes potenciais eletrostáticos é possível obter a queda de potencial eletrostática do SC carregado e descarregado

(*vide*, por exemplo [10, 100, 101]), ou seja,

$$\Delta\Phi = \Phi^+ - \Phi^- \quad (2.30)$$

e

$$\Delta(\Delta\Phi) = \Delta\Phi^{car} - \Delta\Phi^{desc} \quad (2.31)$$

ou ainda

$$\Delta(\Delta\Phi) = (\Phi^+ - \Phi^-)^{car} - (\Phi^+ - \Phi^-)^{desc}. \quad (2.32)$$

É fundamental calcular a diferença de potencial considerando os eletrodos descarregados, pois, mesmo nessa condição, ocorre o fenômeno conhecido como Potencial de Carga Zero (PZC, do inglês, *Potential Zero Charge*). Embora a carga líquida do eletrodo seja nula, a distribuição dos elétrons em sua superfície pode gerar um potencial intrínseco. Ademais, em SCs, a interação entre as moléculas do eletrodo e o eletrólito pode resultar na formação de uma camada adsorvida próxima à superfície, na qual íons interagem e produzem um potencial eletrostático residual não nulo, o qual deve ser considerado nos cálculos.

Um exemplo do perfil do potencial em torno do eixo z pode ser encontrado no Apêndice A, descrito na Figura (A.1). Na Figura (A.1a) está representado o potencial eletrostático sem qualquer ajuste, enquanto na Figura (A.1b) é representado o perfil após ajuste. Na descrição do potencial sem ajuste, este se encontra inicialmente nulo e decrescente no interior do dispositivo. Fato problemático, uma vez que a capacitância C é proporcional ao inverso do potencial, ou seja

$$C \sim \frac{1}{\Phi}. \quad (2.33)$$

Logo, em pontos em que $\Phi \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $C \rightarrow \infty$, não há significado físico. Dito isto, é necessário fazer o ajuste de tal forma que o potencial no interior do dispositivo seja nulo e se torne a referência do sistema. Essa mudança é válida, pois, estamos interessados na diferença de potencial entre os eletrodos. Além disso, a apresentação dos dados fica mais organizada e de fácil interpretação. Esse ajuste é realizado encontrando a equação da reta definida pelos pontos na região interna do dispositivo e somando tais valores ao potencial eletrostático $\Phi(z)$ ao longo de todo o dispositivo. O código utilizado para fazer esse ajuste pode ser encontrado no Apêndice D.

Com o perfil de potencial, é possível obter a capacitância C do sistema, definida em função da densidade superficial de cargas (σ) e da área de contato (A) entre o eletrodo e o potencial Φ , isto é

$$C = \frac{A|\sigma|}{\Phi} \quad (2.34)$$

ou ainda,

$$C^+ = \frac{A\sigma^+}{\Phi^+} \quad \text{e} \quad C^- = \frac{A\sigma^-}{\Phi^-} \quad (2.35)$$

onde C^+ representa a capacitância do eletrodo positivamente carregado (cátodo) e C^- representa a capacitância do eletrodo negativamente carregado (ânodo). Como os dois eletrodos estão em

série [10, 101], a capacitância total do sistema é

$$\frac{1}{C^{Total}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-}, \quad (2.36)$$

e a energia total armazenada

$$U = \frac{1}{2} C^{Total} (\Delta(\Delta\Phi))^2. \quad (2.37)$$

A energia armazenada por unidade de volume, também conhecida como densidade de energia volumétrica, é

$$u_v = \frac{1}{2} \frac{C^{Total} (\Delta(\Delta\Phi))^2}{v}, \quad (2.38)$$

em que o volume do dispositivo v é definido como o produto entre a área de cada eletrodo e a distância entre eles. Também podemos analisar a quantidade de energia armazenada por unidade de massa, denominada densidade de energia gravimétrica, isto é

$$u_m = \frac{1}{2} \frac{C^{Total} (\Delta(\Delta\Phi))^2}{m}. \quad (2.39)$$

2.4 Aspectos Computacionais

Neste trabalho utilizamos para os eixos $X = 3,708$ nm, $Y = 3,8529$ nm (dimensões dos eletrodos de grafeno) e $Z = 12$ nm, descrevendo o tamanho do dispositivo². Posteriormente, analisou-se a quantidade de íons de cada LI necessária para preencher a caixa de simulação na região interior aos eletrodos com base em sua densidade (os dados de densidade utilizados foram baseados na Ref. [24]). Vale ressaltar que apesar dos dados de densidade serem baseados na Ref. [24], fizemos um reescalonamento de cargas a fim de ajustar os valores de densidade de forma mais detalhada. Desta forma, os valores de carga utilizados nos cálculos foram de +1 e -1 para $[Emim]^+$ e $[AA]^-$, respectivamente. A densidade

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.40)$$

é a densidade do LI, m a massa e V o seu volume. Uma vez que temos o volume e a densidade dos LIs bem definidas, é fácil obter a massa m de LI que ocupa o referido volume. Foi calculada a massa molar de cada LI a fim de obter o número de mols que ocupam de forma máxima o dispositivo, já que podemos definir o número de mols n como

$$n = \frac{m}{M_\mu}, \quad (2.41)$$

²O volume das caixas de simulação neste trabalho é de 171,43 nm³

em que M_μ é a massa molar. Com o número de mols n , pode-se obter a quantidade de moléculas N , uma vez que é válida a relação

$$N = nN_A, \quad (2.42)$$

sendo N_A o número de Avogadro $N_A = 6,0221408 \times 10^{23}$. A composição de cada SC pode ser verificada na Tabela (2.1). Todas as configurações foram modeladas utilizando o software Packmol [102].

Tabela 2.1: Composição dos eletrólitos dos SCs estudados. Nas informações referentes à solução estão sendo considerados LI e H_2O . Os eletrodos de grafeno tem em sua composição 540 átomos. Como temos um eletrodo positivo e outro negativo, no total temos 1080 átomos que descrevem os eletrodos.

Eletrólito	Pares Iônicos	Moléculas H_2O	Átomos da Solução	Massa da Solução ($\times 10^{-19}g$)	Massa Eletrodos ($\times 10^{-19}g$)	Massa Total ($\times 10^{-19}g$)	Átomos Totais
[Emim][Ala]	568	0	18176	1,89	0,215	2,10	19256
[Emim][Ala] + 10% H_2O	511	714	18494	1,91	0,215	2,13	19574
[Emim][Ala] + 20% H_2O	454	1080	17768	1,83	0,215	2,05	18848
[Emim][Ala] + 30% H_2O	397	1477	17135	1,76	0,215	1,98	18215
[Emim][Ala] + 40% H_2O	340	1727	16061	1,65	0,215	1,86	17141
[Emim][Ala] + 90% H_2O	56	4578	15526	1,55	0,215	1,77	16606
Eletrólito	Pares Iônicos	Moléculas H_2O	Átomos da Solução	Massa da Solução ($\times 10^{-19}g$)	Massa Eletrodos ($\times 10^{-19}g$)	Massa Total ($\times 10^{-19}g$)	Átomos Totais
[Emim][Val]	468	0	17784	1,93	0,215	2,15	18864
[Emim][Val] + 10% H_2O	421	874	18620	2,00	0,215	2,21	19700
[Emim][Val] + 20% H_2O	374	1182	17758	1,90	0,215	2,11	18838
[Emim][Val] + 30% H_2O	327	1558	17100	1,81	0,215	2,03	18180
[Emim][Val] + 40% H_2O	280	1900	16340	1,72	0,215	1,94	17420
[Emim][Val] + 90% H_2O	46	4612	15584	1,57	0,215	1,78	16664
Eletrólito	Pares Iônicos	Moléculas H_2O	Átomos da Solução	Massa da Solução ($\times 10^{-19}g$)	Massa Eletrodos ($\times 10^{-19}g$)	Massa Total ($\times 10^{-19}g$)	Átomos Totais
[Emim][Leu]	433	0	17753	1,74	0,215	1,96	18833
[Emim][Leu] + 10% H_2O	389	851	18025	1,80	0,215	2,02	19105
[Emim][Leu] + 20% H_2O	346	1170	17696	1,74	0,215	1,96	18776
[Emim][Leu] + 30% H_2O	303	1541	17046	1,68	0,215	1,90	18126
[Emim][Leu] + 40% H_2O	259	1991	16592	1,63	0,215	1,85	17672
[Emim][Leu] + 90% H_2O	43	4596	15551	1,54	0,215	1,76	16631
Eletrólito	Pares Iônicos	Moléculas H_2O	Átomos da Solução	Massa da Solução ($\times 10^{-19}g$)	Massa Eletrodos ($\times 10^{-19}g$)	Massa Total ($\times 10^{-19}g$)	Átomos Totais
[Emim][Ile]	436	0	17876	1,75	0,215	1,97	18956
[Emim][Ile] + 10% H_2O	392	861	18655	1,83	0,215	2,05	19735
[Emim][Ile] + 20% H_2O	348	1207	17889	1,76	0,215	1,98	18969
[Emim][Ile] + 30% H_2O	305	1548	17149	1,69	0,215	1,91	18229
[Emim][Ile] + 40% H_2O	261	1924	16473	1,62	0,215	1,84	17553
[Emim][Ile] + 90% H_2O	43	4612	15599	1,55	0,215	1,77	16679

Foram modeladas duas colunas de vácuo depois de cada eletrodo do supercapacitor (cada uma com 24 nm de comprimento no eixo Z), uma vez que estamos usando condições periódicas de contorno [vide seção 2.1.5] e não é desejável a interação entre os átomos do eletrodo positivo com os átomos do eletrodo negativo (para reforçar esta ideia, nossas simulações foram realizadas com os eletrodos fixos). A Figura (2.3) representa um modelo dos dispositivos que foram simulados. Vale ressaltar que a solvatação, ou adição de água, foi feita retirando as moléculas de LI na devida proporção de hidratação desejada e utilizando a função *gmx solvate* do software GROMACS [99], a qual preenche com água os espaços vazios da caixa de simulação.

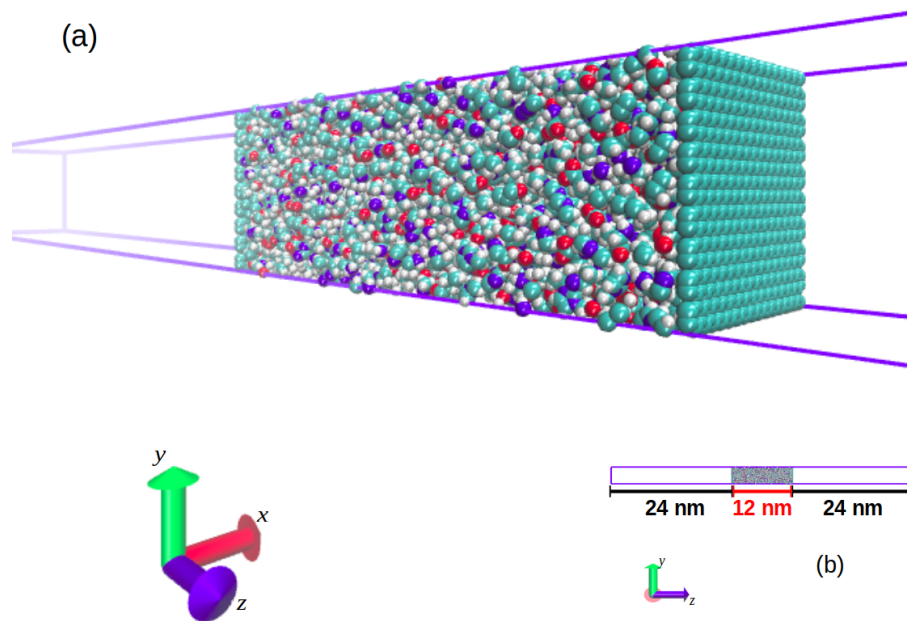


Figura 2.3: Modelo padrão de SC simulado. (a) Vista perspectiva do modelo rotacionado em 45° e (b) Representação na visão ortogonal demonstrando a caixa de simulação completa.

Com todos os sistemas modelados, estabeleceu-se os parâmetros das simulações da DM. Como já mencionado no Capítulo 2, foram escolhidos parâmetros do campo de força CHARMM, na sua versão 36, para descrever as interações entre as moléculas dos sistemas. Como um dos princípios básicos explorados nesse trabalho é a hidratação da mistura iônica presente no eletrólito, também se fez necessário utilizar parâmetros do campo de força TIP3P [103], o qual descreve com excelência as interações entre moléculas de água. Esses campos de força são muito utilizados no âmbito da simulação de SCs em DM como notado nas Refs. [11, 12, 24, 103, 104].

Foram realizadas 3 simulações para cada sistema modelado descrito na Tabela (2.1), variando a densidade superficial de carga σ dos eletrodos de grafeno. Foi considerado o modelo de carga elétrica fixa, isto é, foram estabelecidos valores constantes de carga elétrica para cada átomo de cada eletrodo. Em termos matemáticos, podemos escrever

$$\sigma = \frac{Q}{A} = \frac{nq}{A}, \quad (2.43)$$

em que Q representa a carga total do eletrodo, a qual pode ser reescrita como o produto entre a carga de cada átomo q e o número de átomos n e A que descreve a área transversal do eletrodo. Se isolarmos a carga de cada átomo na Eq. (2.43), encontramos

$$q = \frac{\sigma A}{n}. \quad (2.44)$$

As densidades de carga σ analisadas neste trabalho foram $\sigma = 0,00$, $\sigma = 2,40$ e $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, uma vez que temos que levar em consideração que estamos trabalhando com grafeno, que na prática pode sofrer danos quando submetido a diferenças de potenciais muito elevadas. As cargas elétricas individuais para cada átomo estão descritas na Tabela (2.2).

Tabela 2.2: Densidade superficial de carga elétrica fixa e cargas elétricas individuais de cada átomo no eletrodo de grafeno (em unidades de carga elétrica).

σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	q (e)
0,00	0,00000000
$\pm 2,40$	$\pm 0,00396849$
$\pm 4,81$	$\pm 0,00793697$

As primeiras simulações foram feitas com o intuito de atingir o equilíbrio termodinâmico nos sistemas. Para isso, foram realizados 20 ciclos de simulação. Após o equilíbrio termodinâmico, as primeiras simulações foram descartadas, salvando-se apenas as configurações do sistema final equilibrado, o qual é submetido a simulação de produção, que nos fornece as propriedades desejadas. As simulações realizadas foram feitas considerando a temperatura de 500 K e pressão de 1,013 bar, no ensemble canônico NVT, isto é, com número de partículas, volume e temperatura constantes. A escolha desse ensemble é feita visto que não queremos modificar a natureza da caixa ou dos eletrodos dos sistemas, fato que ocorreria em um ensemble com a pressão constante.

O passo de tempo em todas as simulações foi mantido constante em 0,001 ps, proporcionando uma resolução temporal adequada para capturar eventos significativos durante a evolução das simulações. O número de passos de simulação variou significativamente entre as simulações cujo intuito era atingir o equilíbrio termodinâmico e a simulação de produção, indo de 10^4 até 5×10^7 passos. Essa variação permitiu explorar uma ampla janela de escalas temporais e investigar a evolução do sistema em diferentes períodos de tempo. Quanto às interações eletrostáticas, dois métodos foram empregados: o método de corte direto, conhecido como *Cut-off*, e o método Particle Mesh Ewald (PME). Enquanto algumas simulações adotaram o método *Cut-off* para calcular as interações de Coulomb, outras utilizaram o método PME. O raio de corte associado a essas interações foi fixado em 1,2 nm em todas as simulações, garantindo uma representação adequada das interações de longo alcance. No que diz respeito às interações de van der Waals, todas as simulações optaram pelo método de corte direto, com um raio de corte também fixado em 1,2 nm. As interações *Cut-off* possuem um custo computacional menor quando comparadas as interações PME [86]. As interações *Cut-off* não consideram interações de longo alcance, ou seja, quando a distância entre dois átomos excede o raio de corte, as interações entre eles são interrompidas abruptamente. Por outro lado, as interações PME consideram interações de longo alcance, fazendo uso de transformadas de Fourier para calcular as interações no espaço recíproco e, em seguida, invertendo a transformada para obter as interações no espaço real [86].

Durante todo o processo de simulação fez-se necessário manter a temperatura do sistema constante. Para tanto, usamos o método de acoplamento de temperatura *v-rescale* [105], reescalando a velocidade das partículas em um período de tempo de 0,1 ps. Também foi utilizado o modificador *Potential-shift-Verlet* a fim de melhorar a precisão no tratamento das interações de Lennard-Jones e Coulomb. Todas as simulações neste trabalho foram realizadas utilizando o Software GROMACS [99], com comprimentos de ligação fixos com base no algoritmo LINCS [106]. Para visualização dos sistemas foi utilizado o Software VMD [107].

Com as simulações realizadas, verificamos se para os sistemas analisados as etapas de produção representam uma condição de equilíbrio termodinâmico. No Apêndice B, é possível observar o comportamento da energia potencial, pressão e temperatura do sistema em função do tempo de simulação para alguns sistemas analisado, a título de exemplo. Também observamos o comportamento da densidade de número das moléculas perto dos eletrodos a fim de verificar se a EDL realmente foi formada como esperado. Tal comportamento pode ser visto no Apêndice C. Após esta etapa de verificação, os esforços se concentraram em obter o perfil de potencial eletrostático $\Phi(z)$, ao longo do eixo z . Usando a Eq. (2.28), com os valores das diferenças de potencial do dispositivo corrigidas pelo PZC, é possível obter a capacitância do dispositivo para cada densidade superficial de carga utilizada.

Com os valores do perfil de potencial, e a Eq. (2.35), obtemos as capacitâncias C^+ e C^- em cada eletrodo. Para isso, foram feitos gráficos do potencial eletrostático Φ em função da densidade de carga σ , como veremos no próximo capítulo. De fato, essa estratégia foi feita a fim de realizar um fit linear para se obter as capacitâncias. Note que se isolarmos os potenciais de cada eletrodo na Eq. (2.35), teremos

$$\Phi^+ = \frac{A\sigma^+}{C^+} \quad \text{e} \quad \Phi^- = \frac{A\sigma^-}{C^-}, \quad (2.45)$$

e se fizermos o fit na forma

$$f(x) = ax + b, \quad (2.46)$$

podemos escrever que

$$a^\pm = \frac{A}{C^\pm} \quad (2.47)$$

ou ainda,

$$C^\pm = \frac{A}{a^\pm}. \quad (2.48)$$

Logo, com os valores das capacitâncias de cada eletrodo foi possível obter o valor da capacitância total, utilizando a Eq. (2.36). Além disso, buscamos analisar a capacidade dos SCs de armazenar energia. A partir dos valores de capacitância que foram obtidos, calculou-se os valores de densidade de energia volumétrica e gravimétrica de cada dispositivo por meio das Eqs. (2.38) e (2.39). Foi realizado um fit na forma

$$g(x) = mx^2, \quad (2.49)$$

a fim de verificar qual dispositivo apresenta maior capacidade de armazenar energia por unidade de massa, uma vez que

$$U = \frac{1}{2}C^{Total}(\Delta(\Delta\Phi))^2 \quad (2.50)$$

e

$$m = \frac{1}{2}C^{Total}. \quad (2.51)$$

Para investigar de forma detalhada como as LHs influenciam na formação da EDL nos SCs, foram selecionadas 10000 configurações ao longo da trajetória de simulação. Essas

configurações foram utilizadas para uma análise estatística que quantificou o número médio de LHs por AA presentes nas diferentes regiões do sistema: nas regiões próximas aos eletrodos, definidas com faixas de 2 nm a partir de cada eletrodo) e na região central (bulk), com comprimento de 8 nm. A Figura (2.4) mostra como essas regiões estão descritas.

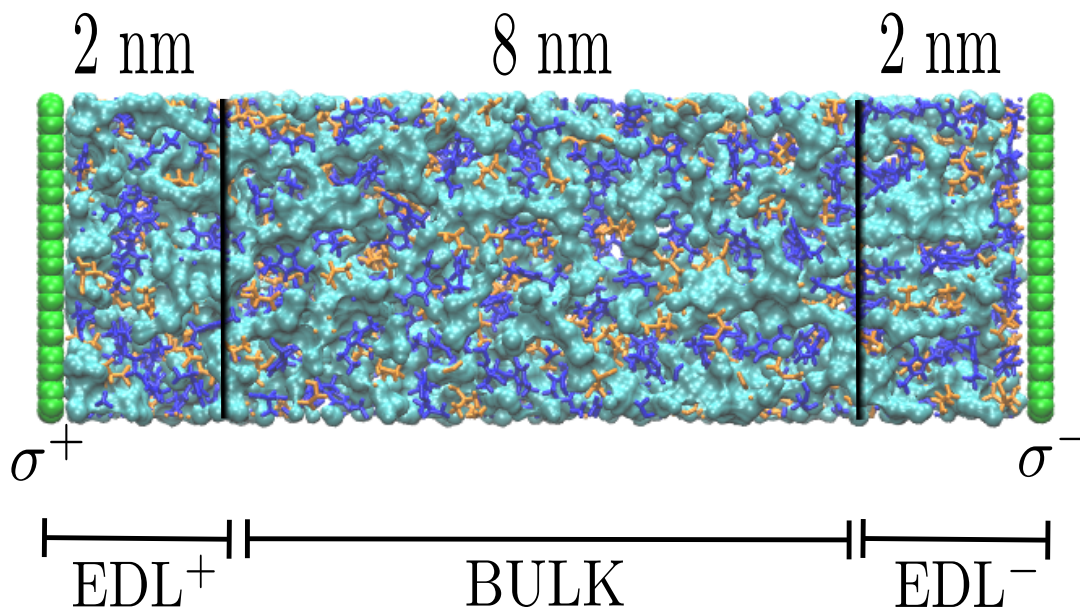


Figura 2.4: Representação das regiões do supercapacitor para análise das LHs, cada uma com 2 nm de espessura a partir dos eletrodos positivo e negativo, que representam a EDL, onde ocorre a acumulação de carga. A região central, denominada bulk, possui 8 nm de espessura e caracteriza o ambiente onde as interações moleculares são menos influenciadas diretamente pelos eletrodos.

Essa abordagem foi realizada utilizando um código na linguagem *bash*, disponível no Apêndice D e permitiu uma avaliação robusta da formação de LHs em diferentes partes do sistema, identificando variações na organização e nas interações das moléculas em resposta à proximidade dos eletrodos. Os resultados obtidos para todas as propriedades analisadas são apresentados no capítulo a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os resultados de nossas análises referentes aos modelos de SCs compostos por Emim em conjunto com alanina (Ala), valina (Val), leucina (Leu) e isoleucina (Ile) e suas respectivas estruturas hidratadas no interior do SC.

3.1 Modelos [Emim][Ala]

3.1.1 Análise estrutural e energética da EDL

Quando uma diferença de potencial é aplicada nos terminais de um SC, ocorre o rearranjo das moléculas que formam o eletrólito, fazendo os íons positivamente carregados se aproximarem do eletrodo negativamente carregado e vice-versa. Essa reestruturação forma a EDL. Na Figura (3.1) é possível ver como a EDL foi formada para os dispositivos cujos eletrólitos eram compostos por [Emim][Ala] e [Emim][Ala] com adição de água na proporção de 90%, ambos com os eletrodos submetidos a uma densidade de cargas $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. É notório que para o dispositivo que tem o eletrólito constituído por LI puro, temos uma maior concentração de alanina nas proximidades do eletrodo positivo, como era esperado, uma vez que a alanina possui carga negativa em nossas simulações. Por outro lado, próximo ao eletrodo negativo nota-se uma maior concentração de Emim, visto que ele possui carga positiva. Para o dispositivo com baixa concentração de íons no eletrólito, identifica-se que a EDL formada na vizinhança do eletrodo positivo é majoritariamente composta por água, enquanto no eletrodo negativo, é possível observar uma alta concentração de Emim.

Na Figura (3.2), são apresentados os valores das energias de interação de Coulomb e Lennard-Jones por par iônico para o SC formado por [Emim][Ala] descarregado e com os eletrodos a uma densidade de carga de $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Observa-se que os valores positivos para a interação de Coulomb entre as moléculas de Emim e o grafeno positivamente carregado indicam uma força repulsiva entre eles. Em contraste, para o eletrodo negativamente carregado, os valores são negativos, sugerindo uma atração entre Emim e o grafeno. No caso das moléculas de alanina, o comportamento é oposto: há uma força atrativa entre alanina e o grafeno positivo e uma força repulsiva entre alanina e o grafeno negativo. No entanto, é importante destacar

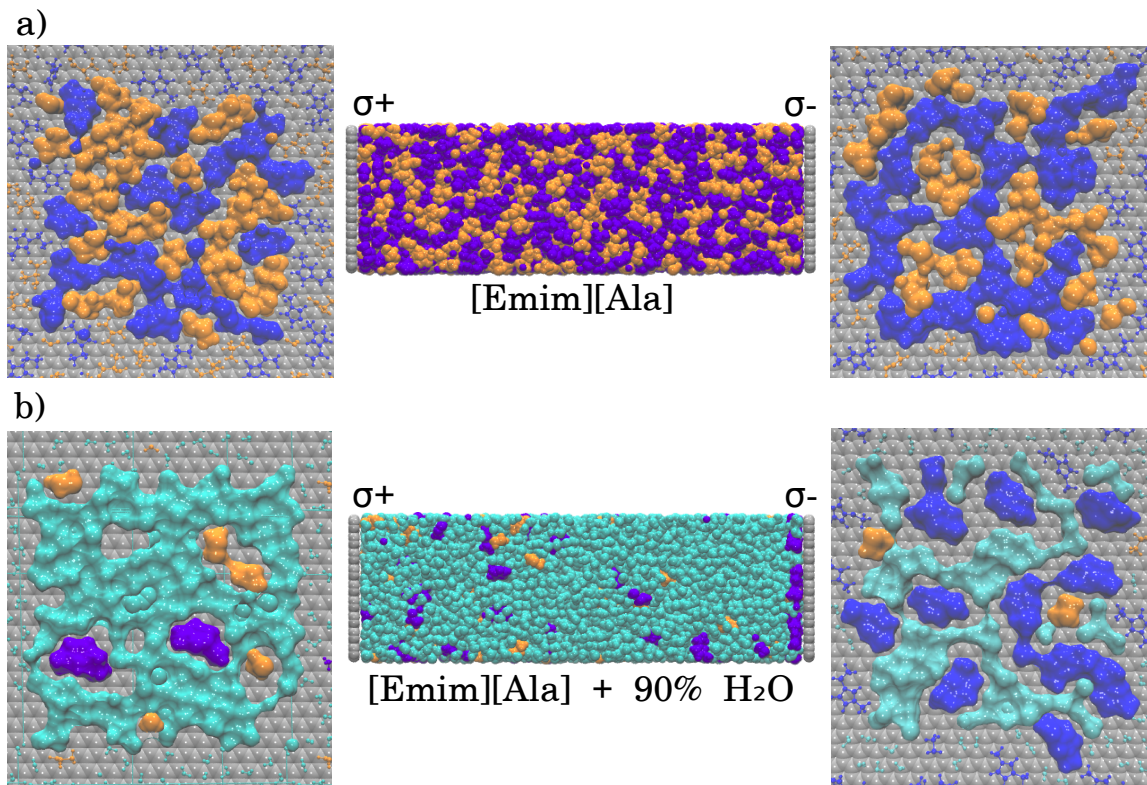


Figura 3.1: Representação da EDL para os SCs formados por eletrólitos de (a) [Emim][Ala] e (b) [Emim][Ala] + 90% H_2O , em ambos os casos, com eletrodos submetidos a densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu C/cm^2$. As moléculas de alanina estão representadas em laranja, enquanto as moléculas de Emim são representadas pela cor azul. O grafeno está descrito em cinza, enquanto a água é mostrada na cor ciano. As imagens da esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, ao passo que as imagens da direita destacam a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.

que, em todos os casos, a energia de interação de Lennard-Jones é consideravelmente superior à de Coulomb. Isso ocorre porque a carga de cada átomo de carbono nos grafenos é relativamente pequena, tornando as interações de Coulomb insignificantes em comparação com as interações de Lennard-Jones. Como resultado, observa-se uma competição por espaço nas proximidades das EDLs, que são formadas principalmente devido às interações de Lennard-Jones.

A Figura (3.3) apresenta as energias de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC com o eletrólito [Emim][Ala] e adição de água na proporção de 90%. Observa-se assim como no eletrólito de LI puro, que as interações de Coulomb são insignificantes quando comparadas às interações de Lennard-Jones. Destaca-se também que devido à baixa concentração de íons, a interação entre as moléculas de água e o grafeno positivamente carregado é elevada (também visível na Figura (3.1)). Isso resulta em uma alta concentração de moléculas de água na EDL formada nas proximidades do grafeno positivo. Em contrapartida, para o grafeno negativamente carregado, a maior interação ocorre entre as moléculas de Emim e o grafeno.

Observou-se que, com a adição de água, ocorre um significativo rearranjo físico na interface eletrodo-eletrólito. Esse processo leva à formação de estruturas hidratadas que se

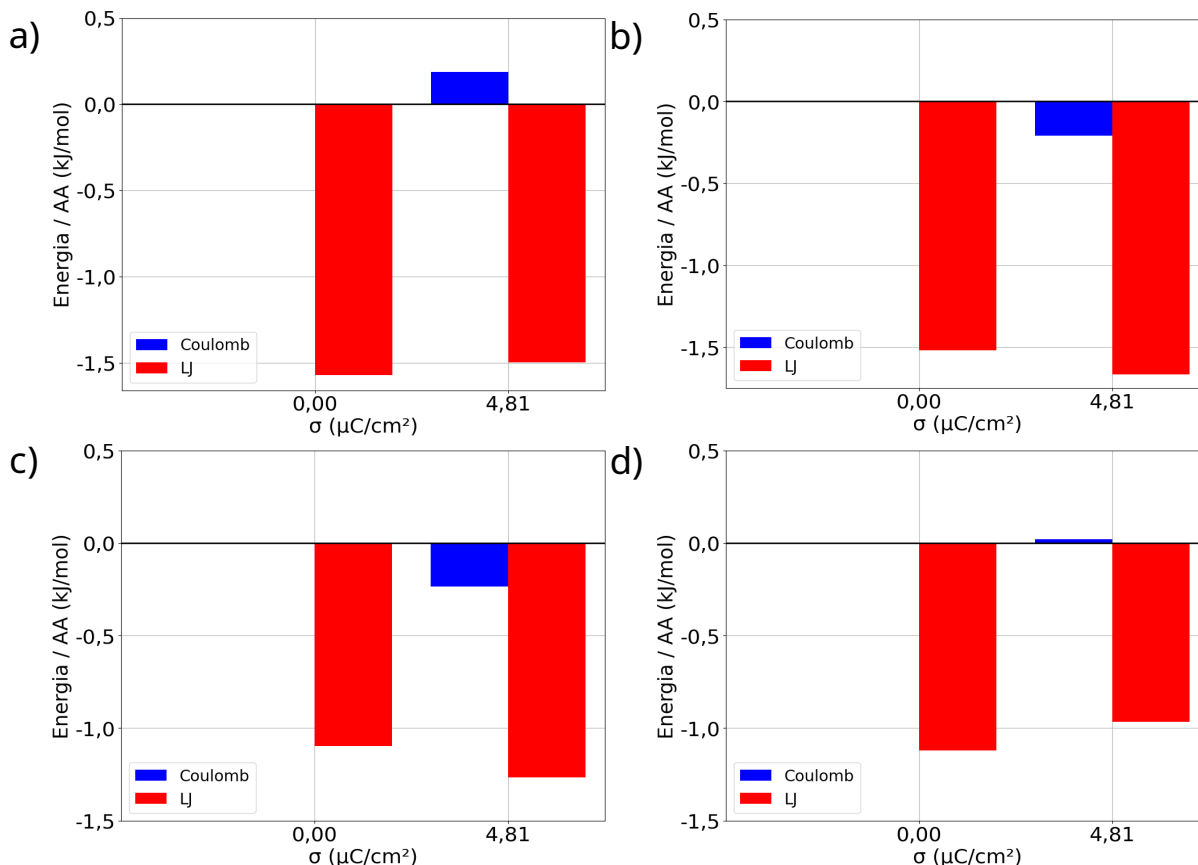


Figura 3.2: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ala]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ala] com grafeno positivamente carregado; d) [Ala] com grafeno negativamente carregado.

destacam pela intensa presença de ligações de hidrogênio (LHs) entre os aminoácidos (AAs) e as moléculas de água, resultando em uma interface com propriedades distintas. Essas ligações desempenham um papel fundamental na estabilidade e organização das camadas próximas aos eletrodos, como evidenciado na Figura (3.4).

Para o sistema em que o eletrólito é composto por LIAA puro, o número médio de LHs por AA foi de 0,39, 0,42 e 0,35 para as regiões esquerda, bulk e direita, respectivamente, para as interação [Ala]-[Ala]. Com a adição de 10% de água, observou-se que a maioria das ligações de hidrogênio ocorre entre os aminoácidos e as moléculas de água, enquanto as interações entre AA-AA e H_2O - H_2O se mostraram desprezíveis. No caso das interações AA- H_2O , os valores médios de LHs identificados foram 2,45, 2,5 e 2,2 para as regiões esquerda, bulk e direita, nessa ordem. À medida que a hidratação do eletrólito aumentou, esse padrão foi mantido, isto é, as interações entre AA-AA foram insignificantes, porém as interações entre H_2O - H_2O se mostraram crescentes. Identificou-se que no nível de hidratação de 90%, as interações H_2O - H_2O passaram a predominar. Para essa condição, o número médio de LHs por AA foi de 75 no lado esquerdo, 111 na região bulk e 69 no lado direito.

A análise revela que a presença de água no eletrólito afeta diretamente as interações

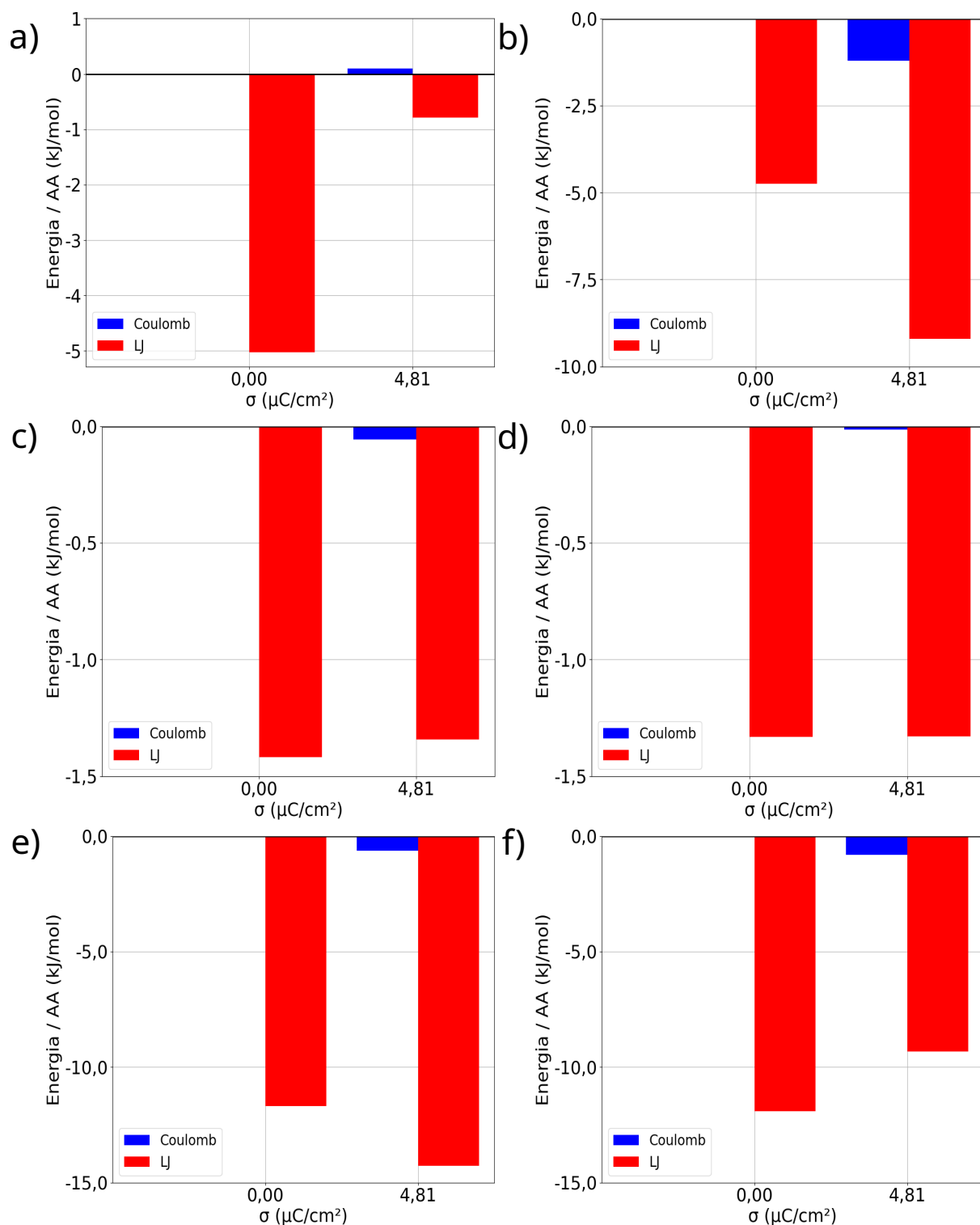


Figura 3.3: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ala] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ala] com grafeno positivamente carregado; d) [Ala] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.

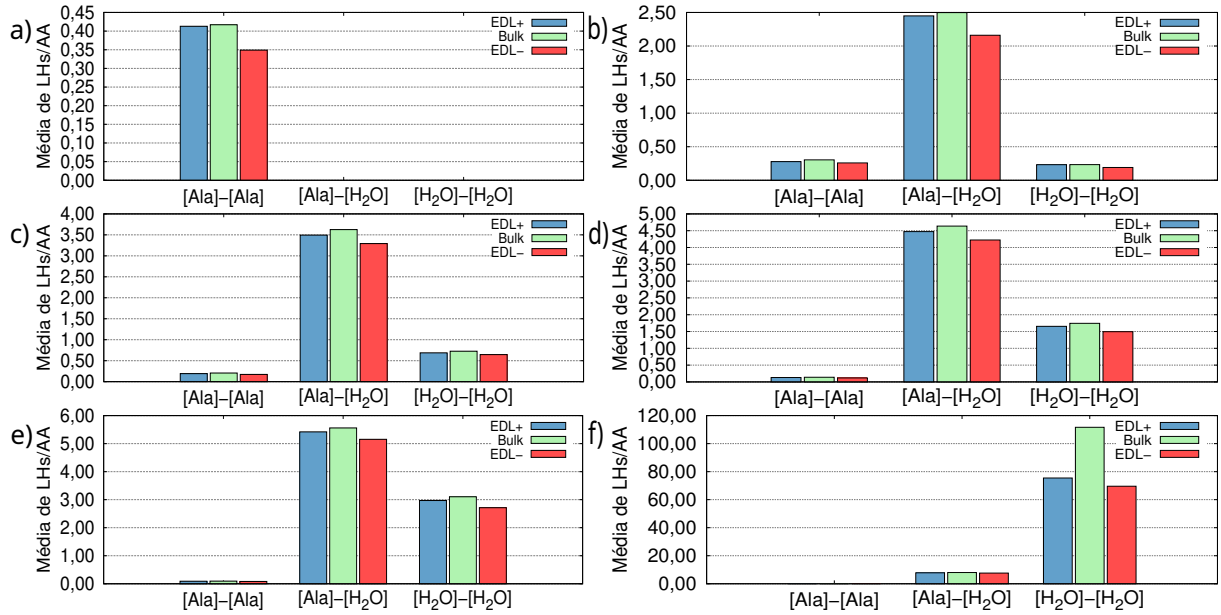


Figura 3.4: Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Ala]; (b) Emim][Ala] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ala] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ala] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ala] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ala] + 90% H_2O .

na interface eletrodo-eletrólito. À medida que a hidratação aumenta, observamos uma reorganização significativa, com ligações de hidrogênio predominantes entre aminoácidos e moléculas de água em níveis moderados de hidratação e interações água-água mais intensas em alta hidratação. Essa organização diferenciada destaca a competição entre íons e água nas regiões próximas aos eletrodos, configurando uma interface única em comparação ao bulk do supercapacitor.

3.1.2 Análise do perfil de potencial eletrostático

Os valores de potencial eletrostático foram obtidos diretamente por meio das simulações de DM. Após o ajuste descrito na metodologia deste trabalho com o código do Apêndice D, foram obtidos os valores para o potencial eletrostático dos eletrodos e calculada a diferença de potencial entre eles, bem como a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado. Esses valores podem ser encontrados na Tabela (3.1).

A partir dos resultados obtidos, é possível observar que o maior valor para a diferença de potencial total foi de 2,095 V e ocorreu para o dispositivo que possui o eletrólito formado pelo LI puro a uma densidade superficial de cargas igual a $4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Além disso, vale citar que conforme a densidade superficial de cargas aumenta, o valor do potencial no eletrodo positivo Φ^+ também aumenta, enquanto o potencial no eletrodo negativo Φ^- diminui. De fato, nota-se esse comportamento para todos os dispositivos, independentemente do seu nível de hidratação. Vale citar que observa-se um valor diferente de zero para as diferenças de potencial $\Delta(\Delta\Phi)$ mesmo quando os eletrodos estavam descarregados. Esse fato ocorre porque mesmo com o dispositivo descarregado, há interação entre os átomos na forma de van der Waals, o que gera uma pequena interface próxima ao eletrodo que gera uma pequena diferença de potencial residual.

Tabela 3.1: Resultados obtidos após os cálculos de potencial eletrostático no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também estão representados os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$, sendo que $\Delta\Phi$ para uma densidade superficial de cargas nula é conhecido como potencial de carga zero, e a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado $\Delta(\Delta\Phi)$. Os dados desta tabela se referem aos dispositivos compostos por [Emim][Ala].

Eletrólito	$\sigma(\mu C/cm^2)$	Φ^+ (V)	Φ^- (V)	$\Delta\Phi$ (V)	$\Delta(\Delta\Phi)$ (V)
[Emim][Ala]	0,00	0,753	0,719	0,034	0,034
	2,40	1,127	0,081	1,046	1,012
	4,81	1,454	-0,674	2,128	2,095
[Emim][Ala] + 10% H_2O	0,00	0,787	0,788	-0,001	-0,001
	2,40	1,196	0,152	1,044	1,046
	4,81	1,481	-0,503	1,984	1,985
[Emim][Ala] + 20% H_2O	0,00	0,764	0,768	-0,005	-0,005
	2,40	1,155	0,162	0,993	0,998
	4,81	1,463	-0,523	1,987	1,992
[Emim][Ala] + 30% H_2O	0,00	0,741	0,737	0,004	0,004
	2,40	1,110	0,138	0,972	0,969
	4,81	1,462	-0,505	1,967	1,963
[Emim][Ala] + 40% H_2O	0,00	0,708	0,705	0,003	0,003
	2,40	1,098	0,107	0,991	0,987
	4,81	1,445	-0,547	1,993	1,992
[Emim][Ala] + 90% H_2O	0,00	0,705	0,687	0,018	0,018
	2,40	1,041	0,178	0,863	0,845
	4,81	1,410	-0,380	1,790	1,772

Ao compararmos os diferentes valores para os potenciais no eletrodo positivo Φ^+ conforme ocorre a hidratação do eletrólito, observa-se um comportamento complexo, ora com aumento ora com decréscimo. Se considerarmos que a referência seja o eletrólito formado por LI puro, observamos que ao hidratá-lo na proporção de 10%, temos um aumento em torno de 6,1% e 1,8% para densidades superficiais de cargas iguais a 2,40 e 4,81 $\mu C/cm^2$, respectivamente. Para o acréscimo de 20% de água, podemos inferir que houve aumento de, aproximadamente, 2,5% para a densidade superficial de cargas de 2,40 $\mu C/cm^2$ e de 0,63% para uma densidade superficial de cargas de 4,81 $\mu C/cm^2$ em comparação com o eletrólito formado por LI sem adição de água. Para proporções de hidratação iguais a 30% e 40%, ficaram evidenciadas pequenas flutuações em comparação com o eletrólito de LI puro. Em relação a hidratação de 30%, observamos um decréscimo de 0,017 V para uma densidade superficial de cargas igual a 2,40 $\mu C/cm^2$ e um aumento de 0,008 V para a densidade superficial de cargas igual a 4,81 $\mu C/cm^2$. Esses valores representam, respectivamente, uma diferença percentual de cerca de 1,5% e 0,5%. Uma condição similar é verificada no nível de hidratação de 40%, isto é, para 2,40 $\mu C/cm^2$ temos uma diminuição próxima de 2,6% e 0,6% para 4,81 $\mu C/cm^2$ quando comparados a referência. Na hidratação com proporção de 90%, o comportamento decrescente se mantém na ordem de 7,6% e 3,03% para 2,40 $\mu C/cm^2$ e 4,81 $\mu C/cm^2$, respectivamente. O comportamento não linear também é encontrado ao analisarmos o eletrodo negativamente carregado dadas as devidas

diferenças percentuais.

3.1.3 Análise da capacitância dos sistemas

A partir dos valores do perfil de potencial apresentados na subseção anterior, obtivemos as capacitâncias C^+ e C^- por meio do ajuste linear explicado anteriormente no Capítulo 2. Esses ajustes estão representados na Figura (3.5), onde também são apresentadas as equações das retas que os descrevem e o coeficiente de correlação de Pearson. O coeficiente de correlação de Pearson é uma medida estatística que varia de -1 a 1, indicando a força e a direção da correlação linear entre duas variáveis. Valores mais próximos de 1 ou -1 indicam uma correlação mais forte, enquanto valores próximos de 0 indicam pouca ou nenhuma correlação. Os gráficos, o fit e o coeficiente foram obtidos utilizando o software Gnuplot [108].

Com os valores das capacitâncias dos eletrodos, obteve-se o valor da capacitância total utilizando a Eq. (2.36). Vale ressaltar que estamos tratando de um dispositivo cuja área transversal é muito pequena (na ordem de nm^2). Comercialmente é muito comum a descrição das características de dispositivos em função da área, muito para facilitar a interpretação do leitor. Com isso, deixaremos as capacitâncias expressas nesse trabalho em $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Dessa forma, caso o usuário tenha um dispositivo com uma área diferente, é fácil calcular a capacitância do referido SC. Os valores das capacitâncias são apresentados na Tabela (3.2).

Tabela 3.2: Valores obtidos para as capacitâncias de cada dispositivo modelado com [Emim][Ala]. Estão sendo mostrados os valores da capacitâncias C^+ e C^- , bem como a capacitância total do dispositivo C^{Total} . Todas as capacitâncias estão em $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Eletrólito	C^+ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^- ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^{Total} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
[Emim][Ala]	6,86	3,45	2,30
[Emim][Ala] + 10% H_2O	6,93	3,73	2,42
[Emim][Ala] + 20% H_2O	6,87	3,72	2,42
[Emim][Ala] + 30% H_2O	6,67	3,87	2,45
[Emim][Ala] + 40% H_2O	6,52	3,84	2,42
[Emim][Ala] + 90% H_2O	6,83	4,51	2,71

Com base nos resultados apresentados, observa-se uma diferença significativa nas capacitâncias entre o eletrodo positivo e o negativo. Notavelmente, as capacitâncias no eletrodo positivo são consistentemente superiores às do eletrodo negativo, entre 45% a 51%. Além disso, ao calcular a capacitância total, fica evidente que o aumento da proporção de água no eletrólito do dispositivo resulta em um aumento na capacitância total. A título de exemplo, podemos salientar a diferença entre a capacitância do dispositivo formado pelo acréscimo de água, na proporção de 90%, e o dispositivo cujo eletrólito é baseado no LI puro. Tal diferença é em torno de 18%. Também ficou evidenciado que a partir da hidratação com 10% de água até a hidratação com 40%, a capacitância total do dispositivo se manteve praticamente estável, variando $0,03 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Conforme destacado, a maior capacitância foi obtida quando houve uma adição de água na proporção de 90%. Esse aumento sugere que a presença de água na solução do eletrólito

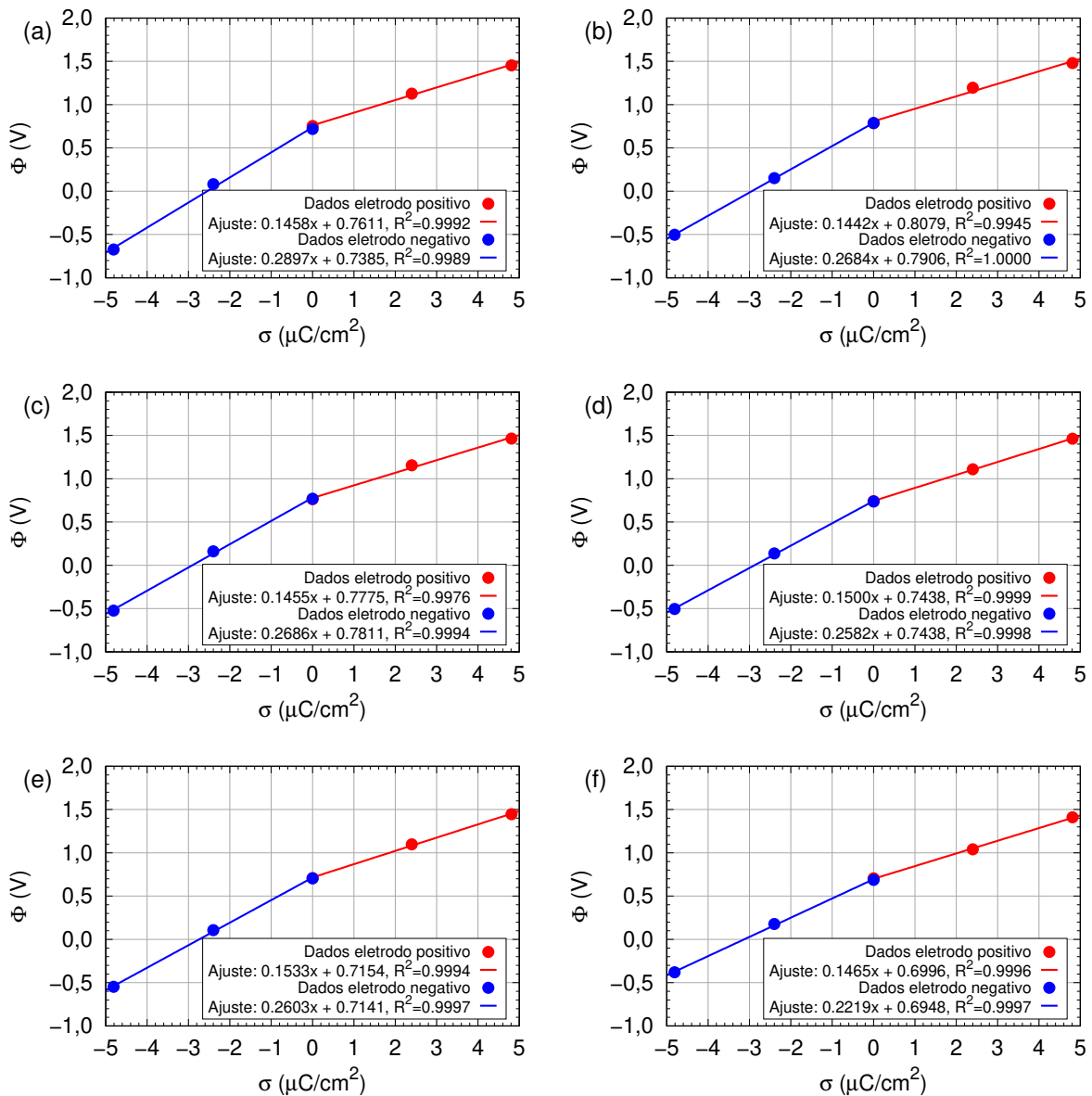


Figura 3.5: O potencial eletrostático, representado por Φ , é expresso em termos da densidade de carga σ . Os pontos em vermelho representam o eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul representam o eletrodo negativo. As retas mostram o fit linear na forma $f(x) = ax + b$, sendo que os coeficientes angular e linear, assim como o coeficiente de correlação de Pearson estão detalhados na legenda para: (a) [Emim][Ala]; (b) [Emim][Ala] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ala] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ala] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ala] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ala] + 90% H_2O .

aumenta a capacidade de armazenamento de carga do dispositivo devido à relação direta entre a energia armazenada e a capacitância, onde um aumento na capacitância indica uma maior capacidade de armazenamento de carga (veja a Eq. (2.37)). Essa observação ressalta a hipótese de que a hidratação do eletrólito em SCs é benéfica, não apenas para maximizar a capacitância do dispositivo, mas também para otimizar sua eficiência e desempenho geral.

3.1.4 Análise do armazenamento de energia

Por fim, faremos a avaliação da capacidade dos dispositivos de armazenar energia, buscando determinar a viabilidade de sua aplicação, uma vez que os supercapacitores têm como objetivo primordial armazenar energia em sistemas que demandam alta densidade energética e longa vida útil. Com os valores da capacitância total e da diferença de potencial corrigida de cada dispositivo, calculamos a densidade de energia volumétrica e gravimétrica dos SCs. Os resultados podem ser verificados na Tabela (3.3).

Tabela 3.3: Valores de densidade volumétrica de energia armazenada e densidade gravimétrica de energia armazenada para cada SC modelado com [Emim][Ala] e suas respectivas densidades superficiais de carga.

Eletrólito	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	u_v (J/cm^3)	u_m (J/g)
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ala]	2,40	0,98	0,80
	4,81	4,20	3,42
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ala] + 10% H_2O	2,40	1,10	0,89
	4,81	3,98	3,20
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ala] + 20% H_2O	2,40	1,00	0,84
	4,81	3,99	3,34
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ala] + 30% H_2O	2,40	0,96	0,83
	4,81	3,93	3,41
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ala] + 40% H_2O	2,40	0,98	0,90
	4,81	4,00	3,68
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ala] + 90% H_2O	2,40	0,81	0,78
	4,81	3,55	3,44

Notou-se que o comportamento das densidades energéticas volumétrica e gravimétrica é bastante complexo, variando conforme ocorria a hidratação do dispositivo. Como pode ser visto na Tabela (3.3), atestou-se que quanto a maior a densidade superficial de cargas, maior é a energia armazenada, conforme o esperado. Atestamos que o maior valor para a densidade de energia volumétrica obtida foi de 4,20 J/cm^3 para o dispositivo com eletrólito formado pelo LI puro. Todavia, no que diz respeito a densidade de energia gravimétrica, observamos seu maior valor igual a 3,68 J/g para o dispositivo cujo eletrólito tinha em sua formação o LI com adição aquosa de 40%.

Além disso, vale destacar que o comportamento da energia armazenada é complexo, sendo que ora o mesmo apresenta aumento ora apresenta diminuição quando comparado a referência (o SC cujo eletrólito é o LI puro). Para a densidade superficial de cargas igual a 4,81 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, verificamos que ao adicionar 10% de água, as densidades energéticas diminuíram em comparação com as obtidas para o dispositivo cujo eletrólito era composto

por LI puro. No que diz respeito a densidade de energia volumétrica, essa diminuição foi de, aproximadamente, 5,2%, enquanto para a densidade gravimétrica tal diferença esteve na ordem de 6,4%. Considerando a hidratação em 20%, ficou constatado que o decréscimo em comparação com a referência foi cerca de 2,3% e 4,9% para as densidades gravimétrica e volumétrica, respectivamente. Na proporção de 30%, a densidade de energia gravimétrica diminuiu-se em, aproximadamente 0,3%, enquanto a densidade volumétrica diminuiu em cerca de 6,4%. Quando o eletrólito foi submetido a 40% de hidratação, constatou-se um comportamento diferente para as densidades volumétrica e gravimétrica. Enquanto a densidade volumétrica apresentou decréscimo próximo de 4,8%, a densidade gravimétrica mostrou-se maior em comparação a referência em cerca de 7,6%. Esse comportamento também se repetiu ao hidratar o eletrólito na proporção de 90%. Neste caso, a densidade volumétrica apresentou uma queda de 15% em relação ao eletrólito sem hidratação e aumento na densidade gravimétrica de 0,6% comparado à referência.

Devido a esse comportamento complexo, buscamos realizar uma análise mais detalhada. Foi feita uma representação gráfica da energia armazenada por massa em função da diferença de potencial total. Para isso, foi realizado um fit na forma $g(x) = mx^2$. Essa representação pode ser vista na Figura (3.6). Estamos interessados em obter os resultados na zona de 2 – 3 V, visto que é a região em que o grafeno possui maior eficiência de atuação como eletrodo [16,109–111]. Dessa forma, seríamos capazes de comparar os dispositivos a uma diferença de potencial fixa e enfim, encontrar a configuração que apresenta melhor desempenho na zona desejada. Para representar o gráfico e o coeficiente m , utilizamos metodologias estatísticas através do software Gnuplot [108], cujo código pode ser encontrado no Apêndice D.

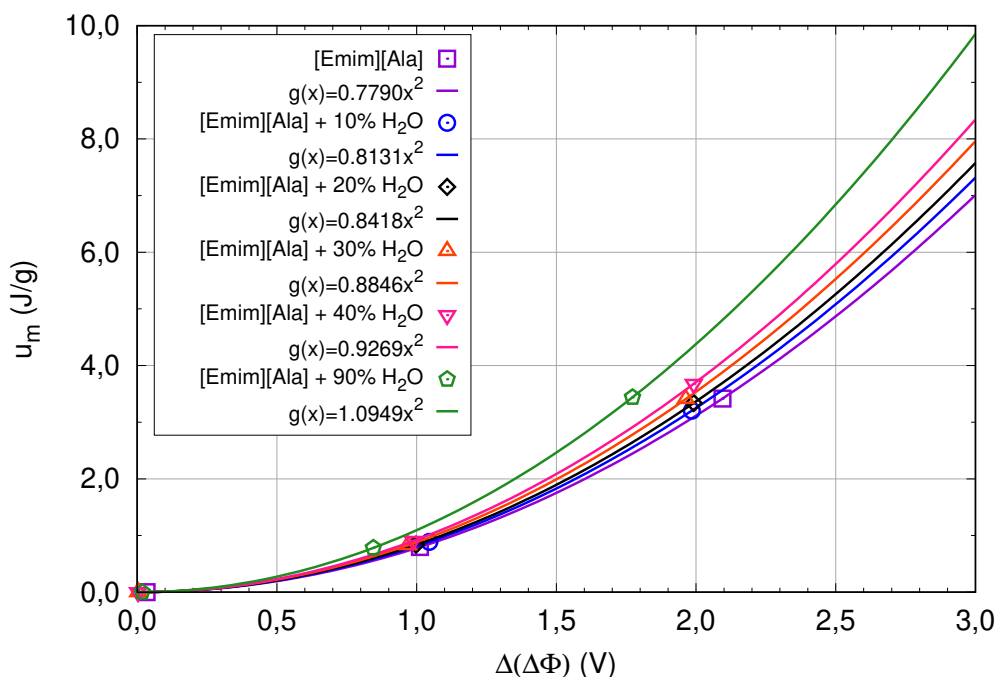


Figura 3.6: Representação gráfica da energia armazenada por unidade de massa em função da diferença de potencial para [Emim][Ala] e seus respectivos percentuais de hidratação.

Assim, fixando uma diferença de potencial igual a 2,5 V, obtivemos os valores descritos

na Tabela (3.4). Com isso, podemos afirmar que o dispositivo que apresenta maior capacidade de armazenar energia na zona de 2 – 3 V é o dispositivo submetido a uma hidratação na proporção de 90%. Se compararmos em diferenças percentuais, o referido dispositivo apresenta uma capacidade superior de armazenar energia de aproximadamente igual a 40,5% quando comparado ao dispositivo que tem como eletrólito o LI sem adição de água.

Tabela 3.4: Projeção dos valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$, onde os valores de m podem ser encontrados na Figura (3.6).

Eletrólito	u_m (J/g)
[Emim][Ala]	4,87
[Emim][Ala] + 10% H_2O	5,08
[Emim][Ala] + 20% H_2O	5,26
[Emim][Ala] + 30% H_2O	5,53
[Emim][Ala] + 40% H_2O	5,79
[Emim][Ala] + 90% H_2O	6,84

3.2 Modelos [Emim][Val]

3.2.1 Análise estrutural e energética da EDL

Na Figura (3.7) é possível observar como a EDL se formou após as simulações para as configurações cujos eletrólitos eram o LI puro e com adição de água na proporção de 90%. Os valores para as energias de interações de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico, para as configurações compostas por [Emim][Val] e [Emim][Val] + 90% H_2O podem ser vistos nas Figuras (3.8) e (3.9).

É possível inferir, com base nas Figuras (3.8) e (3.9) que as interações de LJ nas proximidades das EDLs são superiores quando comparadas com as interações de Coulomb, tanto no sistema que possui o eletrólito de LI puro quanto no sistema hidratado na proporção de 90%. Isso implica na competição por espaço das moléculas nesta região, uma vez que os átomos que compõem o grafeno estão pouco carregados. De fato, observamos uma grande presença de água na vizinhança do eletrodo positivamente carregado, o que se confirma ao verificar o valor da energia de interação de LJ entre a água e o grafeno positivamente carregado (aproximadamente -15 kcal/mol por par iônico para ambas as densidades de carga apresentadas nos gráficos). Por outro lado, verificamos a considerável presença de Emim e água nas proximidades do eletrodo negativo, uma vez que as interações de LJ entre esses componentes está na faixa de, aproximadamente, -10 kcal/mol por par iônico para uma densidade de cargas igual a $4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Além disso, vale citar que nessas interações, há as maiores energias coulombianas atrativas, na faixa de $-1,408$ kcal/mol por par iônico para Emim e grafeno negativo e $-0,984$ kcal/mol por par iônico para água e o grafeno negativamente carregado, respectivamente.

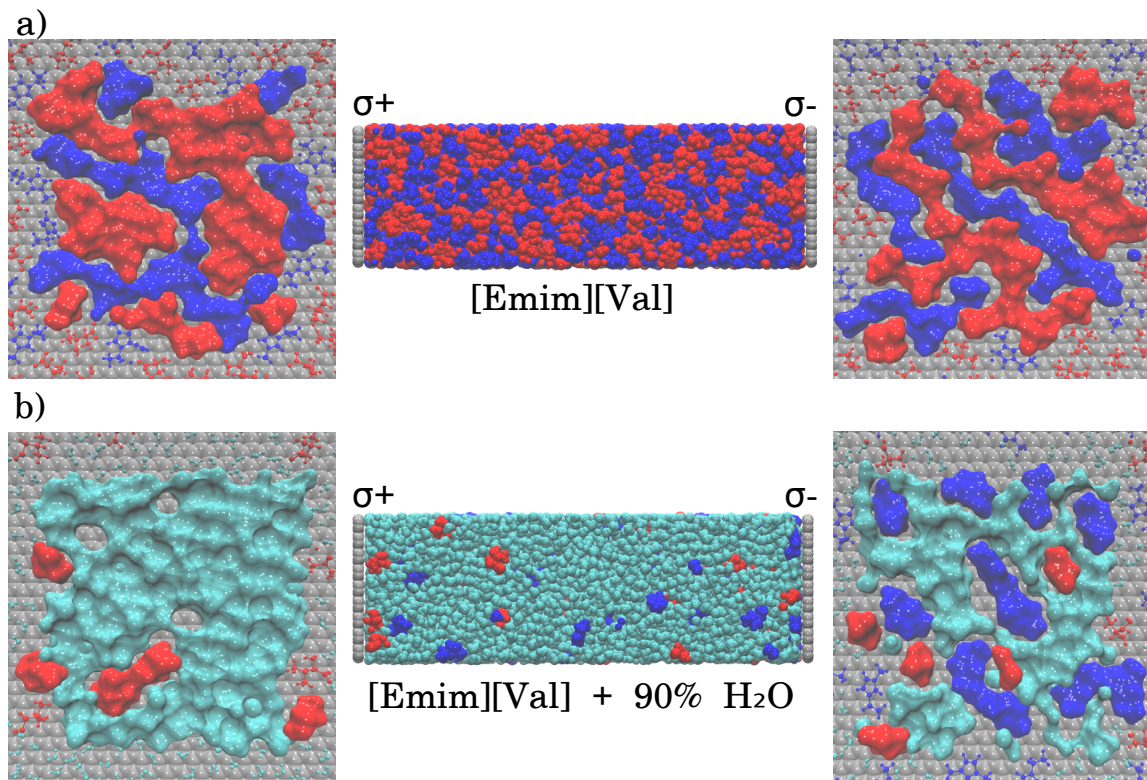


Figura 3.7: Representação da EDL para os SCs formados por eletrólitos de (a) [Emim][Val] e (b) [Emim][Val] + 90% H₂O, em ambos os casos, com eletrodos submetidos a densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. As moléculas de valina estão representadas em vermelho, enquanto as moléculas de Emim são representadas pela cor azul. O grafeno está descrito em cinza, enquanto a água é mostrada na cor ciano. As imagens da esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, ao passo que as imagens da direita destacam a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.

O número médio de LHs por AA para os sistemas a base de [Emim][Val] e suas respectivas hidratações podem ser encontradas na Figura (3.10).

Para o sistema composto por eletrólito com aminoácidos de valina puro, o número médio de LHs por AA foi registrado como 0,19 no lado esquerdo, 0,23 na região de bulk e 0,18 no lado direito. Com a adição de 10% de água, houve um aumento significativo nas LHs, predominantemente entre os aminoácidos e as moléculas de água, enquanto as interações AA-AA e H₂O-H₂O se mantiveram em níveis insignificantes. Para as interações AA-H₂O, o número médio de LHs alcançou valores de 3,15, 3,36 e 2,99 para as regiões esquerda, bulk e direita, respectivamente. Esse comportamento foi consistente com o aumento da hidratação, ou seja, o maior número de LHs obtidas foram entre aminoácido e água, salvo no nível de 90%, onde as interações H₂O-H₂O se tornaram predominantes. Nessa condição máxima de hidratação, o número médio de LHs por AA foi de, aproximadamente, 90 na região esquerda, 144 no bulk e 77 na região direita.

Os resultados indicam que a adição de água ao eletrólito promove uma reorganização da interface eletrodo-eletrólito, aumentando as ligações de hidrogênio entre aminoácidos e água em níveis moderados de hidratação e favorecendo as interações entre moléculas de água em alta

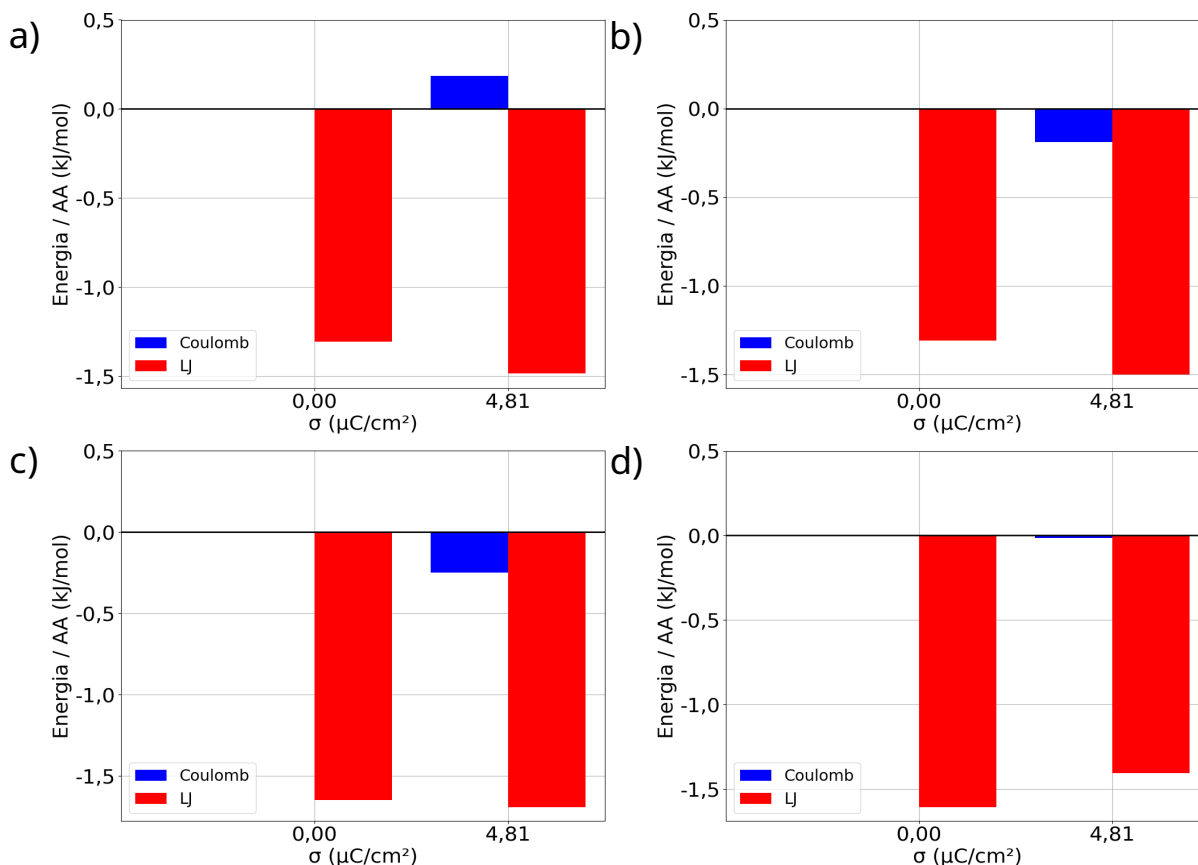


Figura 3.8: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Val]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Val] com grafeno positivamente carregado; d) [Val] com grafeno negativamente carregado.

hidratação. Essa dinâmica revela uma competição por espaço nas regiões da EDL, levando a uma estrutura diferenciada do bulk, onde os componentes se organizam de forma mais solvatada e menos estruturada.

3.2.2 Análise do perfil de potencial eletrostático

Da mesma forma que para os as configurações descritas na sessão (3.1.2), os potenciais eletrostáticos foram obtidos diretamente das simulações de DM e ajustados de acordo com o código descrito no Apêndice D. Os resultados estão apresentados na Tabela (3.5).

Os dados revelam que o maior valor de diferença de potencial obtida por meio do nosso estudo foi de 2,263 V. Para densidade superficial de carga de $2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, os potenciais nos eletrodos apresentam um comportamento ora crescente ora decrescente. Tomando como referência o eletrólito formado pelo LI sem hidratação, podemos afirmar que ao adicionar água na proporção de 10% teremos um aumento no potencial do eletrodo positivo Φ^+ em 0,04 V, ou seja, 3,4%. Ainda para mesma densidade de cargas, nota-se que uma adição aquosa na proporção de 20%, o potencial no eletrodo positivamente carregado se manteve constante. Para hidratações em proporções maiores, ficou constatado diminuições na ordem de 1,9%, 4,4%

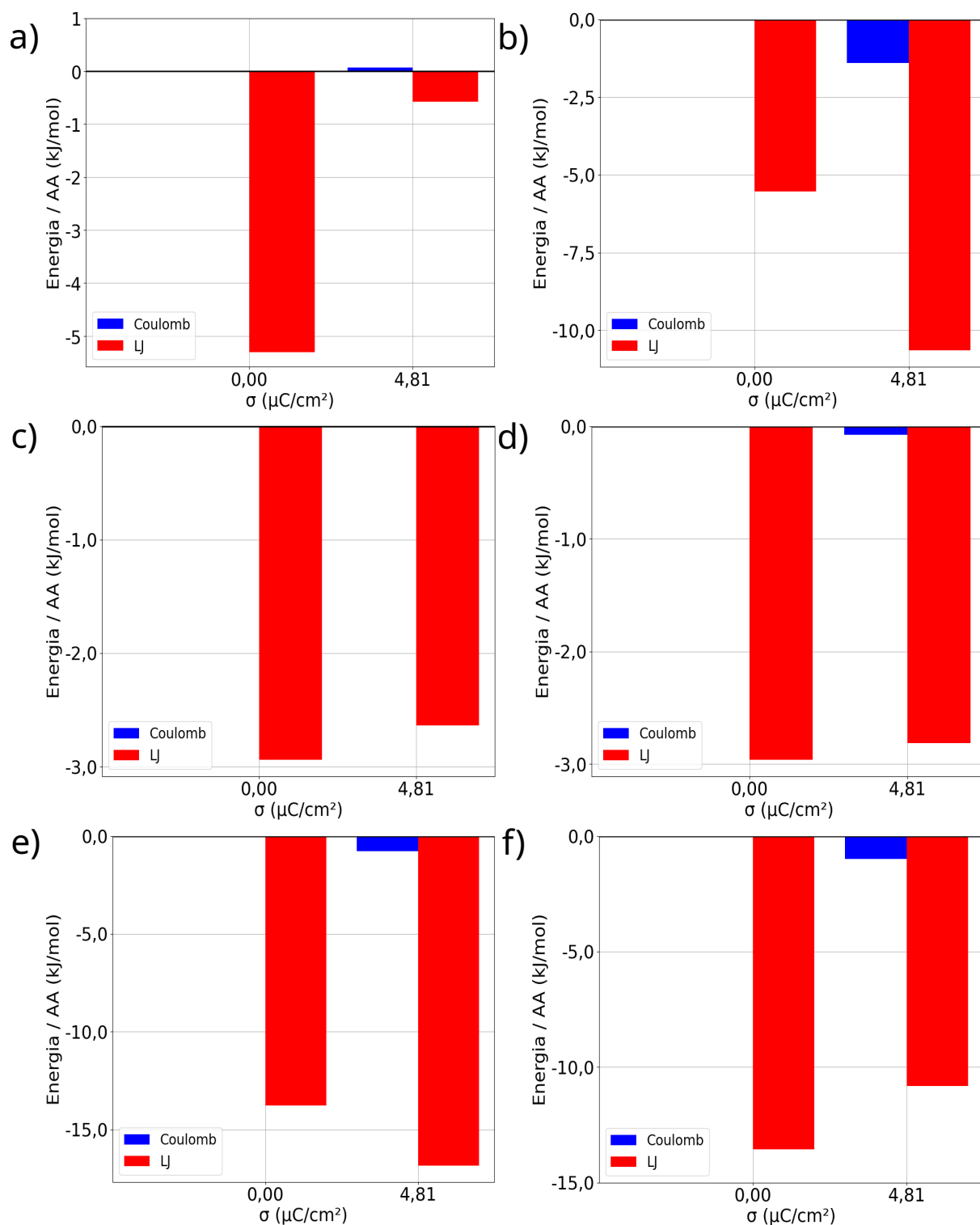


Figura 3.9: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Val] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Val] com grafeno positivamente carregado; d) [Val] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.

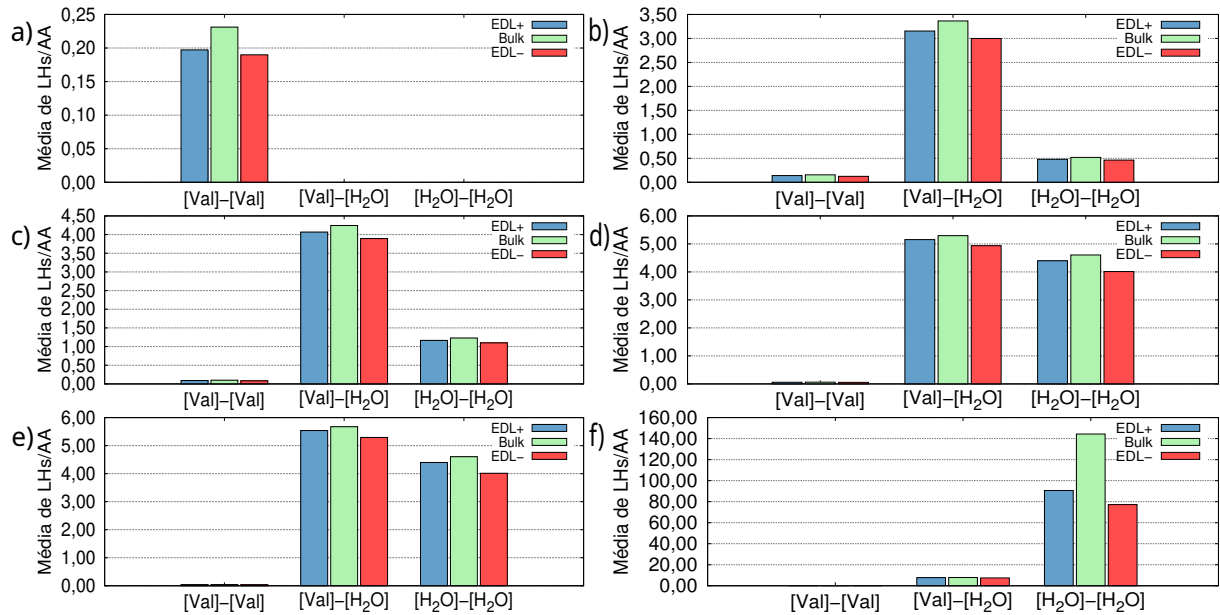


Figura 3.10: Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Val]; (b) [Emim][Val] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Val] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Val] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Val] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Val] + 90% H_2O .

Tabela 3.5: Resultados para o perfil de potencial para os dispositivos formados por [Emim][Val]. São apresentados os potenciais no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também são fornecidos os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$. Vale ressaltar que a diferença de potencial total para uma densidade superficial de cargas nula é referido como potencial de carga zero. Além disso, é apresentada a diferença de potencial total considerando o dispositivo tanto carregado quanto descarregado, denominada $\Delta(\Delta\Phi)$.

Eletrólito	$\sigma(\mu C/cm^2)$	Φ^+ (V)	Φ^- (V)	$\Delta\Phi$ (V)	$\Delta(\Delta\Phi)$ (V)
[Emim][Val]	0,00	0,658	0,655	0,004	0,004
	2,40	1,153	-0,118	1,271	1,268
	4,81	1,386	-0,881	2,267	2,263
[Emim][Val] + 10% H_2O	0,00	0,788	0,781	0,007	0,007
	2,40	1,193	0,108	1,085	1,078
	4,81	1,524	-0,610	2,135	2,128
[Emim][Val] + 20% H_2O	0,00	0,756	0,756	0,000	0,000
	2,40	1,153	0,109	1,044	1,043
	4,81	1,527	-0,609	2,135	2,135
[Emim][Val] + 30% H_2O	0,00	0,727	0,715	0,012	0,012
	2,40	1,131	0,076	1,056	1,044
	4,81	1,511	-0,598	2,109	2,097
[Emim][Val] + 40% H_2O	0,00	0,690	0,693	-0,003	-0,003
	2,40	1,102	0,076	1,026	1,029
	4,81	1,425	-0,389	1,814	1,818
[Emim][Val] + 90% H_2O	0,00	0,700	0,695	0,005	0,005
	2,40	1,042	0,169	0,873	0,869
	4,81	1,425	-0,389	1,814	1,810

e 9,6%, respectivamente para proporções de hidratação de 30%, 40% e 90%. No eletrodo negativamente carregado, esse comportamento também é observado dadas as devidas diferenças percentuais.

Ao analisar os valores obtidos para uma densidade superficial de cargas igual a $4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, nota-se que os potenciais no eletrodo positivo sempre aumentam conforme o aumento na hidratação do eletrólito, quando comparados ao potencial obtido para o eletrólito formado por LI sem hidratação. Em termos percentuais, verificou-se aumento de, aproximadamente, 10% para as hidratações nas proporções de 10 e 20%. Para as proporções de 30, 40 e 90%, obtivemos diferenças percentuais por volta de 9,0%, 2,8% e 2,8%, respectivamente. Assim como evidenciado para a densidade superficial de cargas $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o comportamento para o eletrodo negativamente carregado exibe igual complexidade e imprevisibilidade assim como ao observado no eletrodo positivo, dadas as devidas diferenças percentuais.

3.2.3 Análise da capacitância dos sistemas

A partir dos dados de diferença de potencial, obteve-se os valores de capacitância referentes aos eletrodos por meio do fit linear descrito na forma $f(x) = ax + b$ e da capacitância do dispositivo através da Eq. (2.36). Os gráficos ajustados de potencial em função da densidade superficial de carga, assim como a equação da reta que descreve o fit e o coeficiente de correlação de Pearson foram obtidos através do software Gnuplot [108] e estão apresentados na Figura (3.11), enquanto os valores obtidos são indicados na Tabela (3.6).

Tabela 3.6: Resultados das capacitâncias obtidas para cada configuração modelada por [Emim][Val] e respectivas hidratações. Os valores de capacitância C^+ e C^- , assim como a capacitância total do dispositivo C^{Total} são apresentados.

Eletrólito	C^+ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^- ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^{Total} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
[Emim][Val]	6,61	3,13	2,12
[Emim][Val] + 10% H_2O	6,53	3,46	2,26
[Emim][Val] + 20% H_2O	6,24	3,52	2,25
[Emim][Val] + 30% H_2O	6,14	3,66	2,29
[Emim][Val] + 40% H_2O	6,55	4,44	2,65
[Emim][Val] + 90% H_2O	6,62	4,44	2,66

A partir dos dados da Tabela (3.6), é possível inferir que a hidratação do eletrólito interfere radicalmente na capacitância total do dispositivo, uma vez que há um aumento na capacitância conforme ocorre a hidratação do eletrólito quando comparadas ao dispositivo que possui no eletrólito somente [Emim][Val]. Entre as diferenças mencionadas, vale destacar a diferença entre os valores de capacitância total entre os dispositivos submetidos a adição de água na proporção de 90% e o dispositivo de referência, o qual possui uma capacitância 25% maior. Esse fato reforça a hipótese de que a hidratação do eletrólito em SCs é benéfica para eficiência do dispositivo no que diz respeito ao armazenamento de energia.

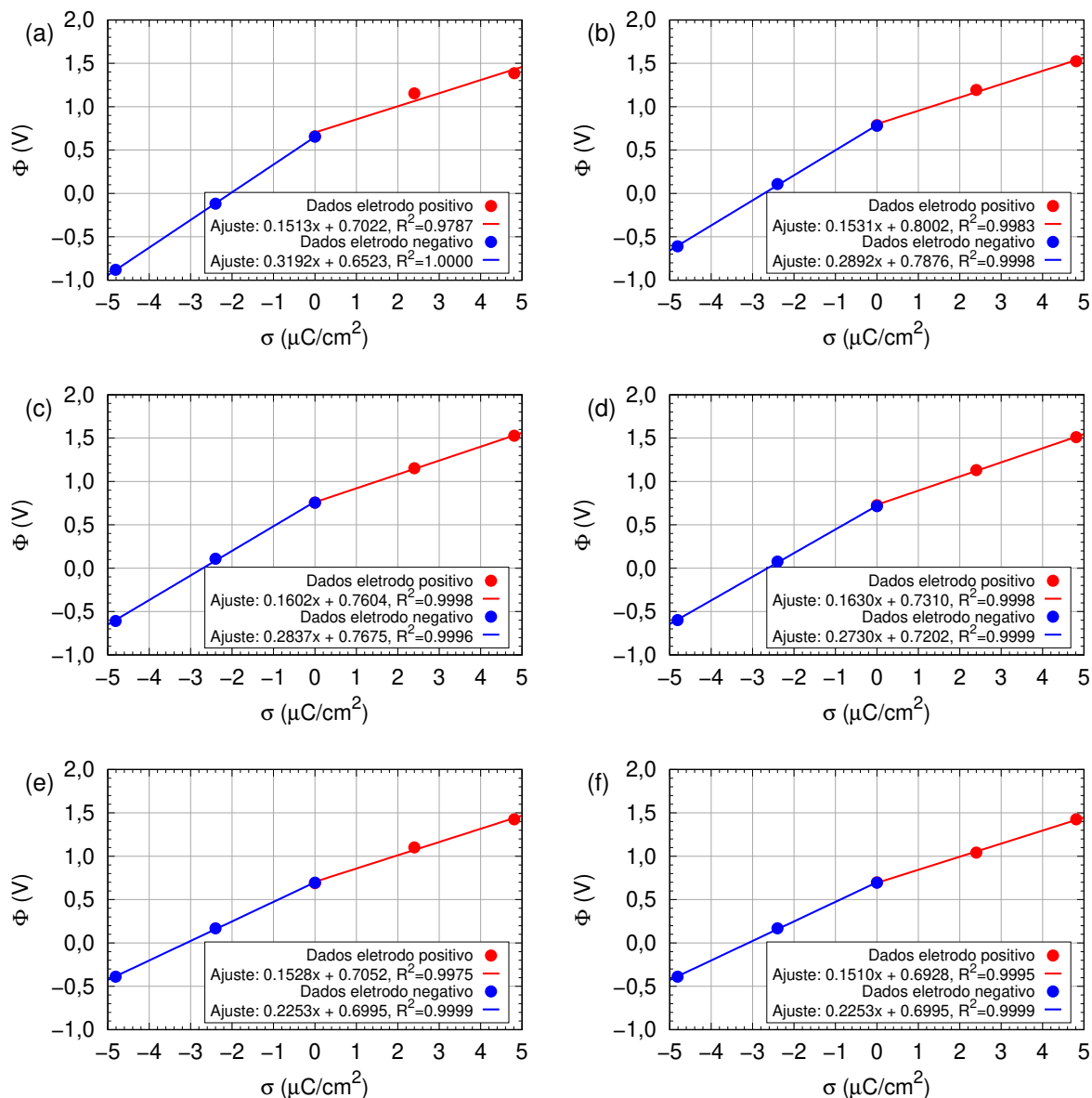


Figura 3.11: O potencial eletrostático Φ , é descrito em função da densidade de carga σ . Os pontos marcados em vermelho correspondem ao eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul indicam os dados referentes ao eletrodo negativo. As retas mostram a tendência linear através da equação $f(x) = ax + b$, com os coeficientes angular e linear, além do coeficiente de correlação de Pearson, apresentados na legenda para: (a) [Emim][Val]; (b) [Emim][Val] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Val] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Val] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Val] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Val] + 90% H_2O .

3.2.4 Análise do armazenamento de energia

Ao avaliar a capacidade de armazenamento de energia dos SCs baseados em [Emim][Val] e suas hidratações, foram obtidos os valores apresentados na Tabela (3.7). É perceptível que o comportamento das densidades de energia volumétrica e gravimétrica é decrescente, haja vista que o nosso dispositivo de referência é o formado por [Emim][Val] sem adição aquosa. Para uma densidade superficial de cargas igual a $2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, infere-se que ao adicionarmos

água na proporção de 10% ao eletrólito o decréscimo é em torno de 23% para a densidade de energia volumétrica e de 25% para a densidade de energia gravimétrica. Para a proporção de hidratação de 20%, verifica-se uma diferença percentual de, aproximadamente, 28% para a densidade volumétrica e de 27% para a densidade gravimétrica. Para o dispositivo submetido a hidratação de 30%, mensuramos uma diferença percentual de cerca de 26% e 23% para as energias armazenadas por unidade de volume e massa, respectivamente. Para proporções de adição aquosa iguais a 40% e 90%, encontramos 18% e 10%, respectivamente, para a densidade volumétrica e gravimétrica para a primeira e 41% e 30% para a segunda. Ou seja, existem flutuações entre os valores, indicando um nível maior de complexidade nos dados.

Tabela 3.7: Valores de densidade volumétrica de energia armazenada e densidade gravimétrica de energia armazenada para os dispositivos modelados com Emim e Val e suas respectivas densidades superficiais de carga.

Eletrólito	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	u_v (J/cm^3)	u_m (J/g)
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Val]	2,40	1,42	1,14
	4,81	4,54	3,62
[Emim][Val] + 10% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,09	0,85
	4,81	4,26	3,30
[Emim][Val] + 20% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,02	0,83
	4,81	4,28	3,47
[Emim][Val] + 30% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,04	0,88
	4,81	4,20	3,55
[Emim][Val] + 40% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,17	1,03
	4,81	3,64	3,22
[Emim][Val] + 90% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	0,83	0,80
	4,81	3,63	3,48

Ao examinarmos os modelos submetidos a uma densidade superficial de cargas de $4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, observamos uma redução na capacidade de armazenamento de energia ao comparar os dispositivos hidratados com o dispositivo formado por [Emim][Val]. Porém, este comportamento apresenta diversas flutuações. A título de exemplo, vale citar o SC que apresenta adição aquosa na proporção de 20% e o dispositivo que foi submetido a hidratação de 30%. No primeiro caso, a diferença percentual para a energia armazenada por unidade de massa é em torno de 4,1%, enquanto para o segundo caso essa diferença se encontra próxima a 2%, ou seja, apesar de ambos apresentarem diminuição quando comparados a referência, a flutuação do dispositivo com maior hidratação é menor do que ao que apresenta menor hidratação no exemplo anterior. Devido a esse comportamento complexo, realizamos um fit na forma $g(x) = mx^2$, com o intuito de entender melhor o comportamento dos dispositivos na zona de 2 – 3 V, a qual é de nosso interesse. O gráfico pode ser encontrado na Figura (3.12). De fato, para realizar essa

comparação, fixamos a diferença de potencial igual a 2,5 V e utilizando o coeficiente do termo quadrático obtido no fit, projetamos os valores para a energia armazenada por unidade de massa para essa diferença de potencial. Esses valores podem ser encontrados na Tabela (3.8).

Tabela 3.8: Projeção de valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$ para os dispositivos que possuem como eletrólito [Emim][Val] e seus respectivos percentuais de hidratação.

Eletrólito	u_m (J/g)
[Emim][Val]	4,42
[Emim][Val] + 10% H_2O	4,56
[Emim][Val] + 20% H_2O	4,76
[Emim][Val] + 30% H_2O	5,04
[Emim][Val] + 40% H_2O	6,09
[Emim][Val] + 90% H_2O	6,65

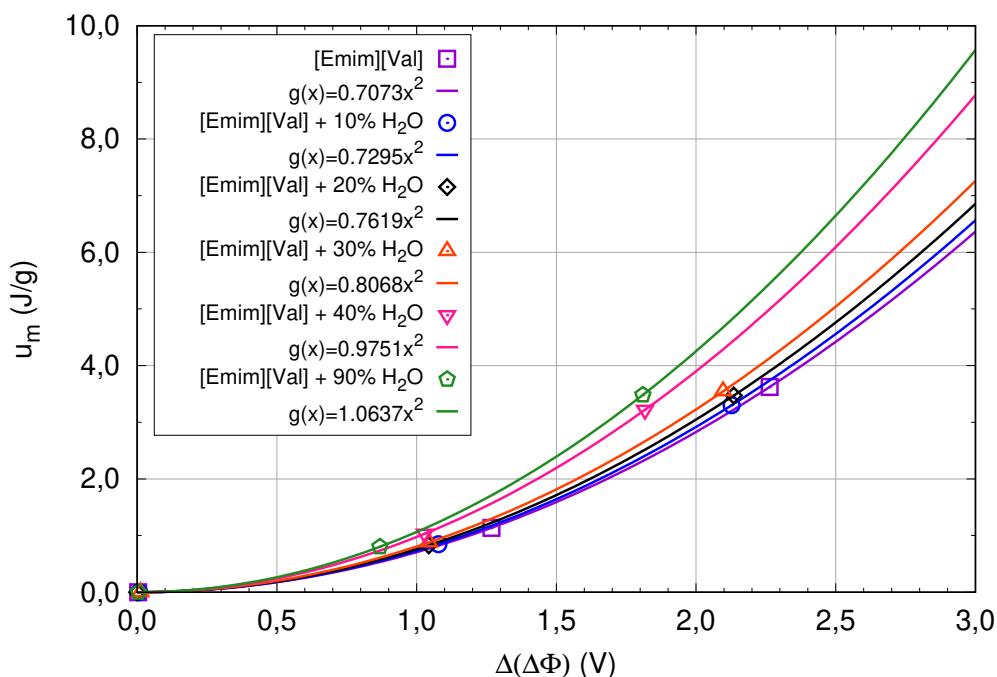


Figura 3.12: Representação gráfica da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial dos dispositivos modelados com [Emim][Val] e respectivas hidratações.

Logo, é possível concluir que o dispositivo modelado com aminoácidos de valina que apresenta melhor desempenho no quesito de armazenamento de energia é aquele submetido a uma hidratação na proporção de 90%, sendo que este apresenta uma capacidade de armazenamento, aproximadamente, 50,4% superior a referência.

3.3 Modelos [Emim][Leu]

3.3.1 Análise estrutural e energética da EDL

Na Figura (3.13) está representada a formação da EDL nas proximidades do grafeno positivamente carregado e negativamente carregado, respectivamente.

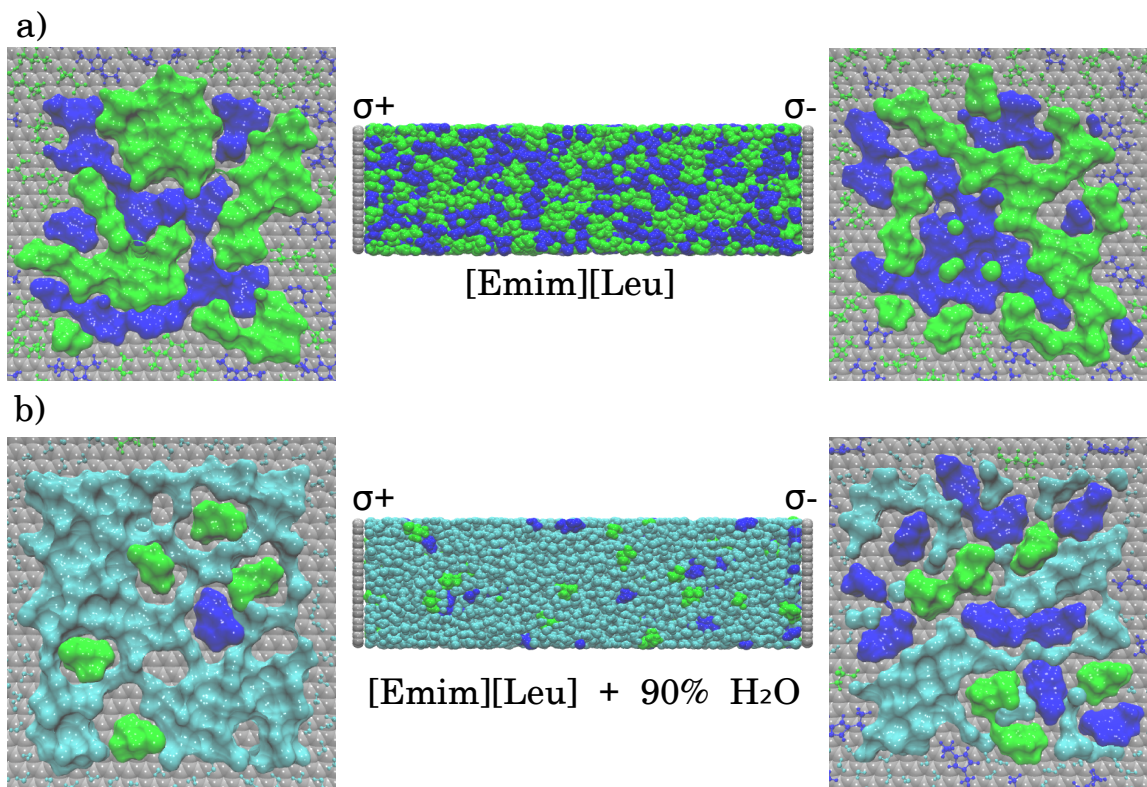


Figura 3.13: Representação da EDL para os SCs formados por eletrólitos de (a) [Emim][Leu] e (b) [Emim][Leu] + 90% H_2O , em ambos os casos, com eletrodos submetidos a densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu C/cm^2$. As moléculas de leucina estão representadas em verde, enquanto as moléculas de Emim são representadas pela cor azul. O grafeno está descrito em cinza, enquanto a água é mostrada na cor ciano. As imagens da esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, ao passo que as imagens da direita destacam a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.

Para o SC formado por eletrólito [Emim][Leu], verifica-se uma alta concentração de leucina nas proximidades de ambos os eletrodos. Para o caso em que o eletrólito foi submetido à hidratação de 90% é possível observar uma grande concentração de moléculas de água na vizinhança do carbono positivo, enquanto próximo ao eletrodo negativo, verifica-se os três tipos de moléculas competindo por espaço. Devido a esse comportamento, buscou-se analisar como acontecem as interações de Coulomb e Lennard-Jones nestas regiões, conforme é apresentado nas Figuras (3.14) e (3.15).

Assim como ocorreu para os primeiros modelos analisados, verificamos que as interações de LJ são mais intensas que às interações de Coulomb para os SCs cujos eletrólitos possuíam em

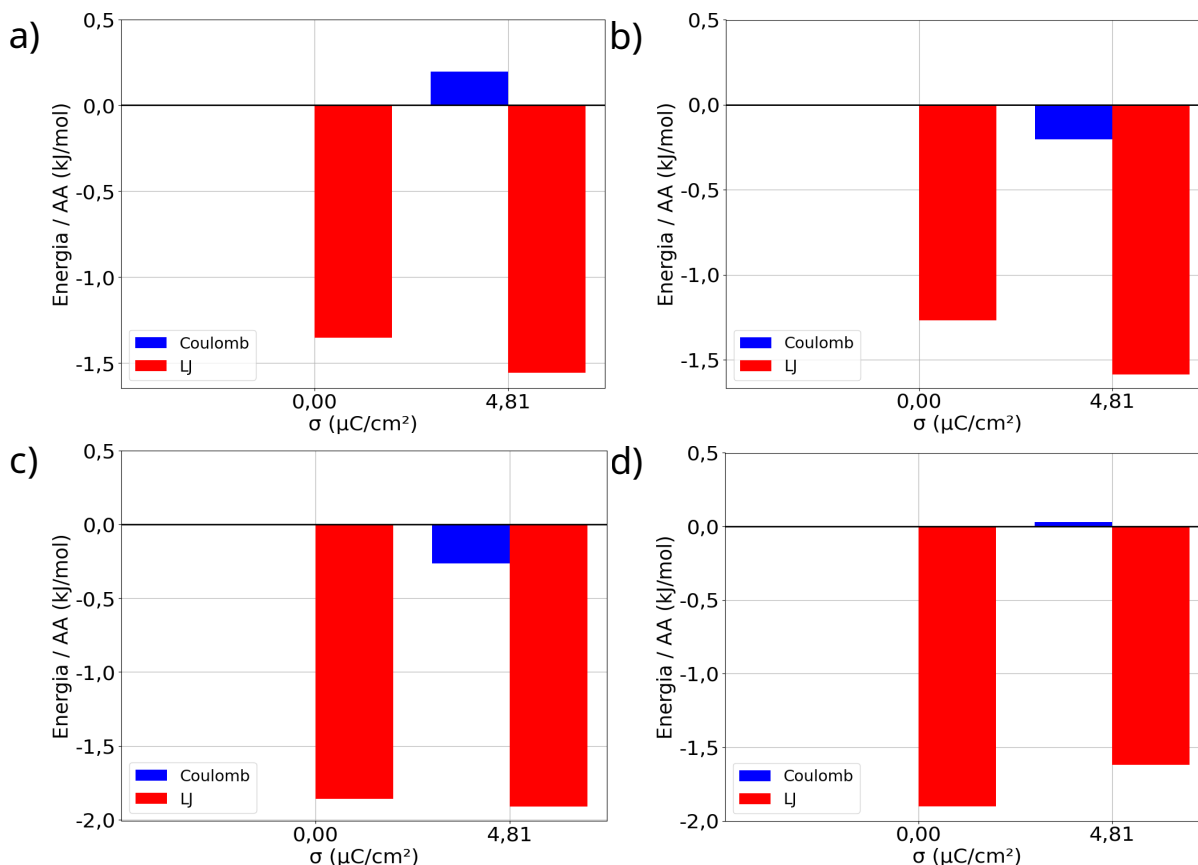


Figura 3.14: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Leu]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Leu] com grafeno positivamente carregado; d) [Leu] com grafeno negativamente carregado.

sua configuração [Emim][Leu] puro e hidratado na proporção de 90%. Para esse caso, destaca-se que para o eletrólito puro, temos interações de LJ de, aproximadamente, $-1,5$ kcal/mol. Todavia, com o acréscimo de água no eletrólito, percebemos uma alta interação entre a água e os eletrodos, principalmente com o eletrodo positivo (nesse caso, a interação se aproximou de -17 kcal/mol), indicando uma grande concentração de água nessa região. Além disso, é possível observar próximo ao eletrodo negativamente carregado, concentrações próximas de Emim e água, uma vez que para uma densidade de cargas $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, as interações de LJ desses dois componentes com o eletrodo negativo foi próxima de -10 kcal/mol.

O comportamento do número médio de LHs por AA para os sistemas à base de leucina pode ser encontrado na Figura (3.16).

Assim como nos modelos anteriores, verificou-se que as LHs AA-AA são irrelevantes na maioria dos sistemas. Destacam-se, principalmente as interações AA- H_2O no contexto de média hidratação (entre 10 a 40%), enquanto para uma baixa concentração de íons no eletrólito as interações $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ se sobressaem sobre as demais. Foram identificadas 88, 156 e 84 LHs por AA nas regiões esquerda, central e direita, nesta ordem.

Com a crescente hidratação do eletrólito, as ligações de hidrogênio evoluem de inte-

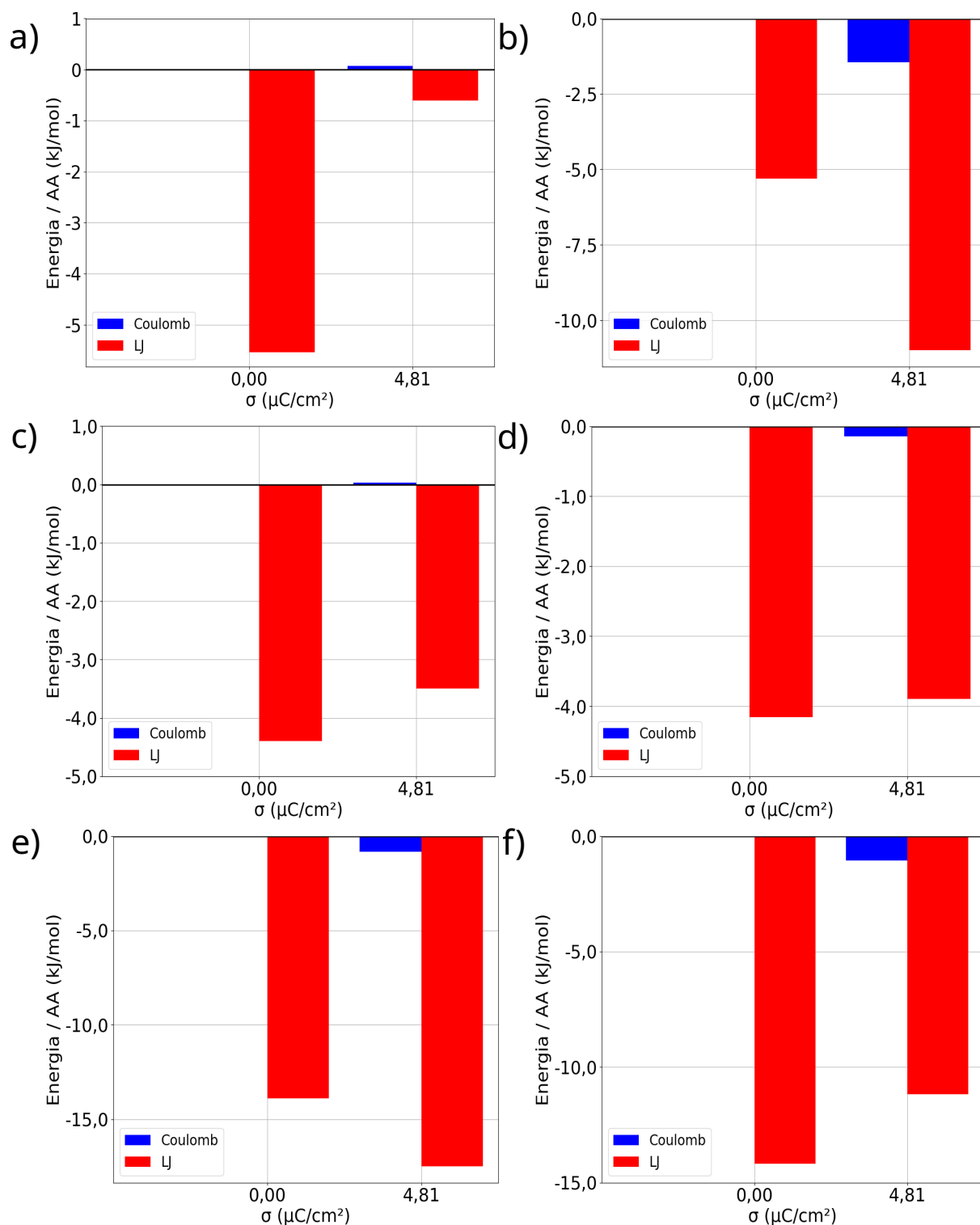


Figura 3.15: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Leu] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Leu] com grafeno positivamente carregado; d) [Leu] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.

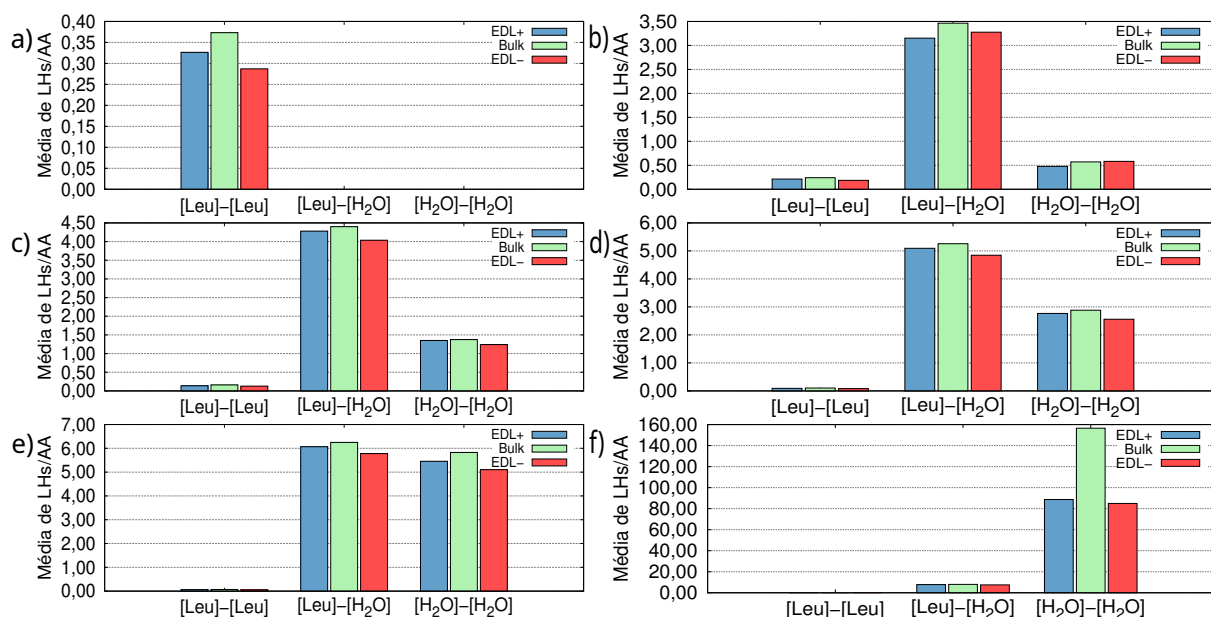


Figura 3.16: Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Leu]; (b) [Emim][Leu] + 10% H₂O; (c) [Emim][Leu] + 20% H₂O; (d) [Emim][Leu] + 30% H₂O; (e) [Emim][Leu] + 40% H₂O; (f) [Emim][Leu] + 90% H₂O.

rações intensas entre aminoácidos e moléculas de água para interações predominantes entre moléculas de água, especialmente em hidratação elevada. Essa mudança evidencia uma organização específica nas regiões de interface, em que ocorre a competição física entre água e íons, ao contrário do bulk, onde o comportamento é mais próximo de um meio solvatado convencional.

3.3.2 Análise do perfil de potencial eletrostático

Os valores para o potencial eletrostático no eletrodo positivo e negativo, respectivamente, foram obtidos por meio das simulações de DM e ajustados através do código descrito no Apêndice D. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela (3.9).

Verifica-se que o maior valor para a diferença de potencial total corrigida pelo potencial de carga zero $\Delta(\Delta\Phi)$ foi 2,265 V e ocorreu para o SC cujo eletrólito era formado por [Emim][Leu] com acréscimo de 20% de água com os eletrodos submetidos a densidade de cargas $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Também é possível notar que o potencial no eletrodo positivo sempre aumentou conforme a densidade superficial de cargas σ ampliava. Se estabelecermos a referência como sendo a configuração que possuía como eletrólito o LI puro, infere-se que com o aumento de água nos eletrólitos, o potencial nos eletrodos para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ampliou. Em termos percentuais, temos que o aumento do potencial Φ^+ ao adicionarmos 10%, 20%, 30%, 40% e 90% de água, foi próximo de 18,5%, 15,1%, 11,7%, 11,3% e 4,9%, respectivamente.

Por outro lado, para o eletrodo negativo, observa-se o decréscimo no potencial conforme a densidade superficial de cargas nos eletrodos aumenta para um mesmo eletrólito. Todavia, ao compararmos os valores conforme a adição de água, temos, para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que os valores de Φ^- aumentaram. Novamente, com a referência sendo o eletrólito constituído por [Emim][Leu], temos, ao adicionarmos 10% de água, aumento de 0,275 V. Para a adição de água

Tabela 3.9: Resultados obtidos após os cálculos de potencial eletrostático no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também estão representados os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$, sendo que $\Delta\Phi$ para uma densidade superficial de cargas nula é conhecido como potencial de carga zero, e a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado $\Delta(\Delta\Phi)$. Os dados desta tabela se referem aos dispositivos compostos por [Emim][Leu] e seus percentuais de hidratação.

Eletrólito	$\sigma(\mu C/cm^2)$	Φ^+ (V)	Φ^- (V)	$\Delta\Phi$ (V)	$\Delta(\Delta\Phi)$ (V)
[Emim][Leu]	0,00	0,717	0,672	0,045	0,045
	2,40	1,085	-0,071	1,156	1,111
	4,81	1,370	-0,885	2,254	2,209
[Emim][Leu] + 10% H_2O	0,00	0,788	0,817	-0,029	-0,029
	2,40	1,326	0,123	1,203	1,232
	4,81	1,623	-0,610	2,233	2,262
[Emim][Leu] + 20% H_2O	0,00	0,757	0,782	-0,025	-0,025
	2,40	1,218	0,081	1,137	1,162
	4,81	1,577	-0,663	2,240	2,265
[Emim][Leu] + 30% H_2O	0,00	0,737	0,725	0,013	0,013
	2,40	1,175	0,077	1,098	1,085
	4,81	1,531	-0,624	2,155	2,142
[Emim][Leu] + 40% H_2O	0,00	0,723	0,728	-0,006	-0,006
	2,40	1,152	0,091	1,061	1,066
	4,81	1,526	-0,571	2,097	2,103
[Emim][Leu] + 90% H_2O	0,00	0,707	0,692	0,015	0,015
	2,40	1,066	0,150	0,916	0,901
	4,81	1,437	-0,409	1,846	1,831

nas proporções de 20%, 30%, 40% e 90%, o aumento no potencial foi de, 0,222 V, 0,261 V, 0,314 V e 0,476 V, respectivamente.

3.3.3 Análise da capacitância dos sistemas

Para se obter as capacitâncias dos sistemas, utilizamos o software Gnuplot [108] para representar graficamente o potencial nos eletrodos Φ em função da densidade superficial de cargas σ , bem como o ajuste na forma $f(x) = ax + b$, uma vez que a capacitância dos eletrodos é o inverso do coeficiente angular desta reta. Como os eletrodos estão em série, as capacitâncias totais dos sistemas foram obtidas através da Eq. (2.36). Os gráficos obtidos, bem como a equação das retas e os coeficientes de correlação de Pearson estão em destaque na Figura (3.17).

Com os fits lineares realizados, calculou-se os valores para as capacitâncias nos eletrodos positivo C^+ e negativo C^- , respectivamente, assim como os valores referentes às capacitâncias totais dos sistemas, apresentados na Tabela (3.10).

Para as configurações que tiveram o eletrólito modelado a partir de [Emim][Leu], obtivemos capacitâncias variando de 2,12 a 2,63 $\mu F/cm^2$. O maior valor de capacitância foi para o SC à base de LI com acréscimo de água na proporção de 90%, reforçando a hipótese de

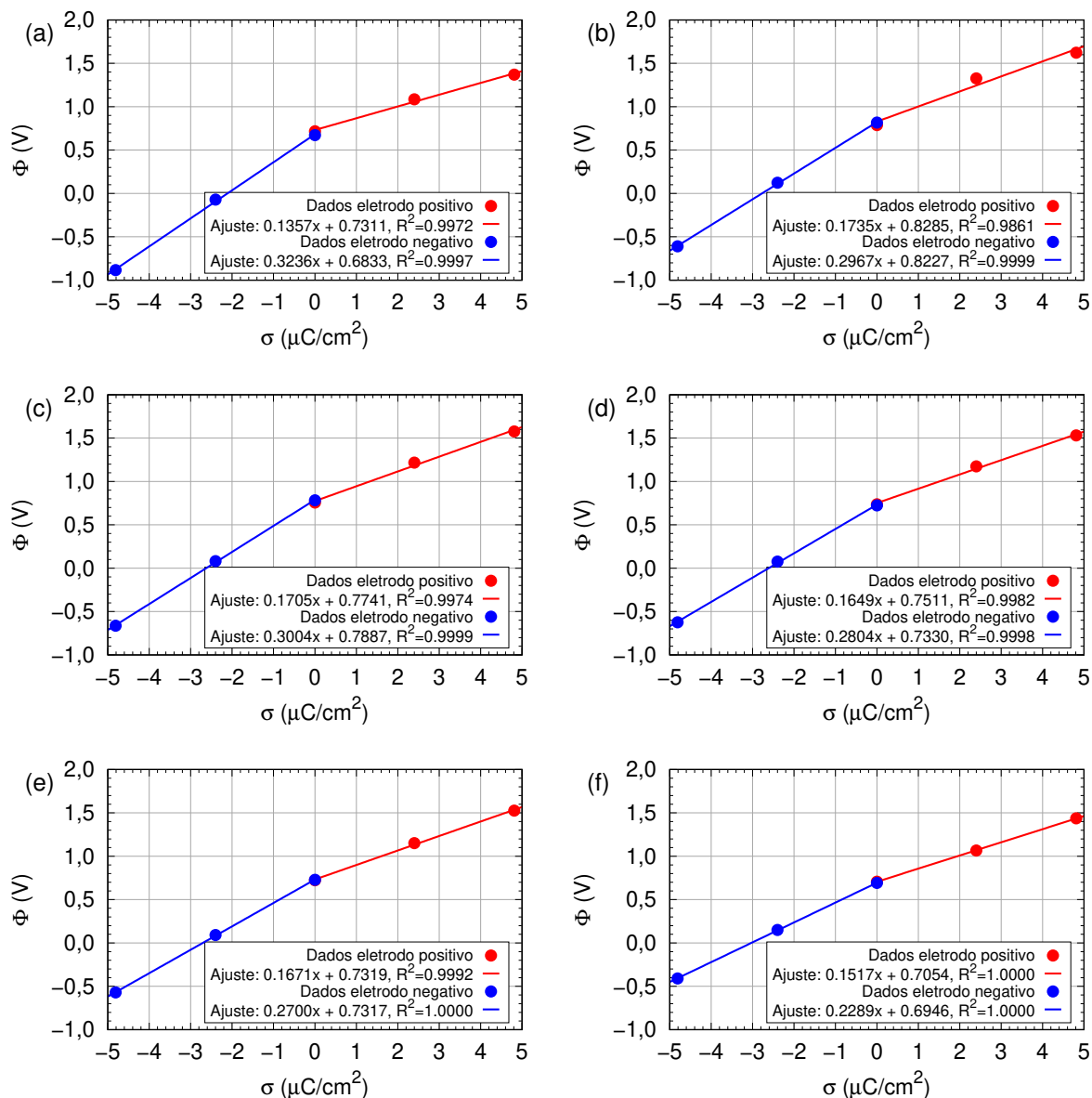


Figura 3.17: O potencial eletrostático Φ , é descrito em relação à densidade de carga σ . Os pontos marcados em vermelho correspondem ao eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul indicam o eletrodo negativo. As retas indicam o fit linear na forma $f(x) = ax + b$, com os coeficientes angular, linear e de correlação de Pearson apresentados na legenda para: (a) [Emim][Leu]; (b) [Emim][Leu] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Leu] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Leu] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Leu] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Leu] + 90% H_2O .

que o uso de LIAAs como eletrólito pode apresentar um grande potencial de uso beneficiando o meio ambiente devido às propriedades biodegradáveis desses elementos.

3.3.4 Análise do armazenamento de energia

A partir dos valores de diferença de potencial total $\Delta(\Delta\Phi)$ e capacitâncias totais C^{Total} dos sistemas, foram obtidas as densidades de energia volumétrica u_v e gravimétrica u_m através das Eqs. (2.38) e (2.39). Esses valores estão representados na Tabela (3.11).

Tabela 3.10: Valores das capacitâncias C^+ , C^- e C^{Total} para as configurações modeladas a partir de [Emim][Leu] e seus percentuais de hidratação.

Eletrólito	C^+ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^- ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C^{Total} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
[Emim][Leu]	7,37	3,09	2,18
[Emim][Leu] + 10% H_2O	5,76	3,37	2,13
[Emim][Leu] + 20% H_2O	5,87	3,33	2,12
[Emim][Leu] + 30% H_2O	6,06	3,57	2,25
[Emim][Leu] + 40% H_2O	5,98	3,70	2,29
[Emim][Leu] + 90% H_2O	6,59	4,37	2,63

Tabela 3.11: Valores de densidade de energia volumétrica e gravimétrica para as configurações modeladas com [Emim][Leu] e seus respectivos percentuais de hidratação.

Eletrólito	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	u_v (J/cm^3)	u_m (J/g)
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Leu]	2,40	1,12	0,98
	4,81	4,43	3,88
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Leu] + 10% H_2O	2,40	1,35	1,16
	4,81	4,53	3,91
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Leu] + 20% H_2O	2,40	1,19	1,05
	4,81	4,54	3,97
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Leu] + 30% H_2O	2,40	1,10	1,00
	4,81	4,29	3,88
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Leu] + 40% H_2O	2,40	1,08	1,00
	4,81	4,21	3,90
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Leu] + 90% H_2O	2,40	0,89	0,86
	4,81	3,67	3,57

Verificamos que os maiores valores para as densidades de energia volumétrica e gravimétrica foram obtidos para o SC cujo eletrólito era composto por [Emim][Leu] com adição de 20% de água, utilizando eletrodos submetidos a uma densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Para as nossas análises, tomamos como referência a configuração com LI sem adição de água no eletrólito. Com a adição de 10% de solvente, observamos um aumento na densidade de energia volumétrica de 20,5% e 2,2% para $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente. Ao adicionar 20% de água, os aumentos foram de aproximadamente 6,2% e 2,5% para $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. No entanto, com o aumento da hidratação para 30%, 40% e 90%, observamos um decréscimo de aproximadamente 1,8%, 3,6% e 20,5% para $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, os declínios percentuais foram de 3,2%, 4,9% e 17,2%, respectivamente.

Por outro lado, para as densidades de energia gravimétrica, com a adição de 10%, 20% e 30%, verificamos aumentos percentuais de 18,3%, 7,1%, 2,0% para as configurações cujos

eletrodos estavam expostos a uma densidade superficial de cargas $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Em contrapartida, para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, nota-se crescimentos percentuais iguais a 0,7%, 2,3% e 0% quando comparados à referência para as mesmas condições de hidratação. Ao aumentarmos a proporção de hidratação na taxa de 40%, verificamos um aumento tanto para $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ quanto para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ iguais a 2% e 0,5%, respectivamente. Em compensação para o dispositivo com baixa concentração de íons no eletrólito, com água na proporção de 90%, observa-se queda percentual aproximada de 12% e 8%, para $\sigma = 2,40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, nesta ordem.

Todavia, é importante destacar que para comparar a eficiência destes dispositivos, é necessário submetê-los a uma mesma diferença de potencial. Devido a isso, fizemos um fit quadrático da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial na forma $g(x) = mx^2$ com o intuito de analisar a performance dos supercapacitores a uma diferença de potencial fixa. Os gráficos referentes aos ajustes quadráticos de cada configuração pode ser encontrado na Figura (3.18)

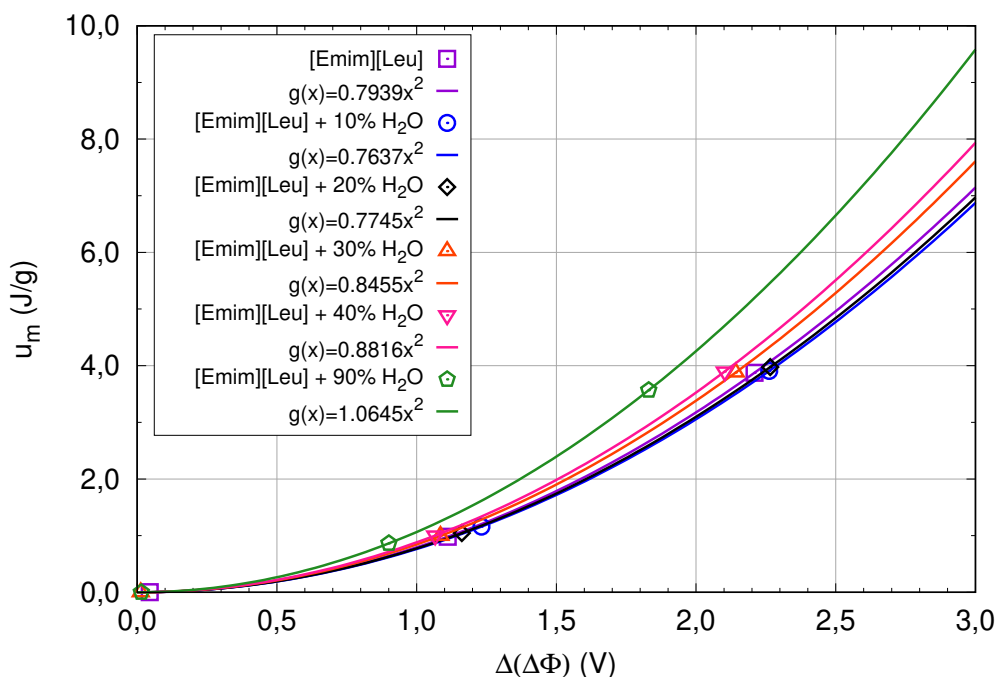


Figura 3.18: Representação gráfica da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial dos dispositivos modelados com [Emim][Leu] e respectivas hidratações.

Com os valores dos coeficientes m obtidos a partir do fit quadrático, foi possível comparar os dispositivos a uma mesma diferença de potencial. Escolhemos o valor de 2,5 V, uma vez que o grafeno apresenta sua melhor zona de desempenho como eletrodo na faixa de 2 – 3 V. Os valores dessas projeções podem ser vistos na Tabela (3.12)

Logo, verifica-se a partir da projeção que o maior valor de energia armazenada é encontrado para configuração cujo eletrólito é submetido a hidratação na proporção de 90%. Esse fato é benéfico do ponto de vista ambiental, uma vez que com a maior quantidade de hidratação conseguimos otimizar as propriedades biodegradáveis do sistema, com o dispositivo mais leve e mais eficiente.

Tabela 3.12: Projeção de valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$ para os dispositivos que possuem como eletrólito [Emim][Leu] e seus respectivos percentuais de hidratação.

Eletrólito	u_m (J/g)
[Emim][Leu]	4,96
[Emim][Leu] + 10% H_2O	4,77
[Emim][Leu] + 20% H_2O	4,84
[Emim][Leu] + 30% H_2O	5,28
[Emim][Leu] + 40% H_2O	5,51
[Emim][Leu] + 90% H_2O	6,65

3.4 Modelos [Emim][Ile]

3.4.1 Análise estrutural e energética da EDL

A Figura (3.19) mostra como a EDL se formou na vizinhança dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente.

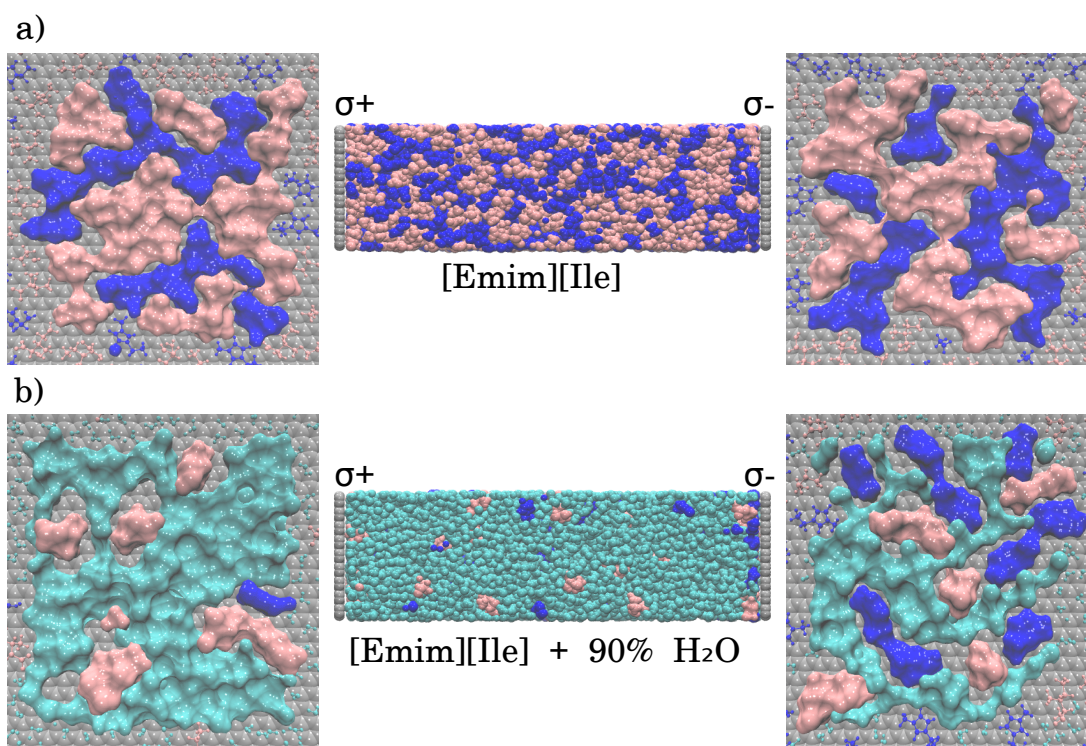


Figura 3.19: Representação da EDL para os supercapacitores formados por eletrólitos de (a) [Emim][Ile] e (b) [Emim][Ile] + 90% de água. Em ambos os casos, os eletrodos são submetidos a uma densidade superficial de carga de $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. As moléculas de [Ile] são mostradas em rosa, enquanto as moléculas de [Emim] são representadas em azul. O grafeno é ilustrado em cinza, e a água, em ciano. As imagens à esquerda destacam a EDL formada na superfície do eletrodo positivamente carregado, enquanto as imagens à direita mostram a formação da EDL no eletrodo negativamente carregado.

Para a configuração em que o eletrólito é formado por LI puro, é possível observar uma maior concentração de Ile nas proximidades do grafeno positivamente carregado, como esperado, já que a isoleucina possui carga negativa. Todavia, próximo ao grafeno negativamente carregado, a concentração das moléculas não pode ser determinada com precisão apenas pela imagem.

Por outro lado, para o supercapacitor cujo eletrólito foi hidratado em 90%, nota-se uma grande quantidade de água próxima a ambos os eletrodos. Especificamente no eletrodo positivo, observa-se uma baixa concentração de Emim, enquanto no eletrodo negativamente carregado há uma quantidade maior de Emim em comparação com as moléculas de Ile. Devido a esse comportamento peculiar, analisamos as interações de Coulomb e LJ entre as moléculas presentes nas estruturas e os eletrodos. Esses resultados podem ser verificados nas Figuras (3.20) e (3.21).

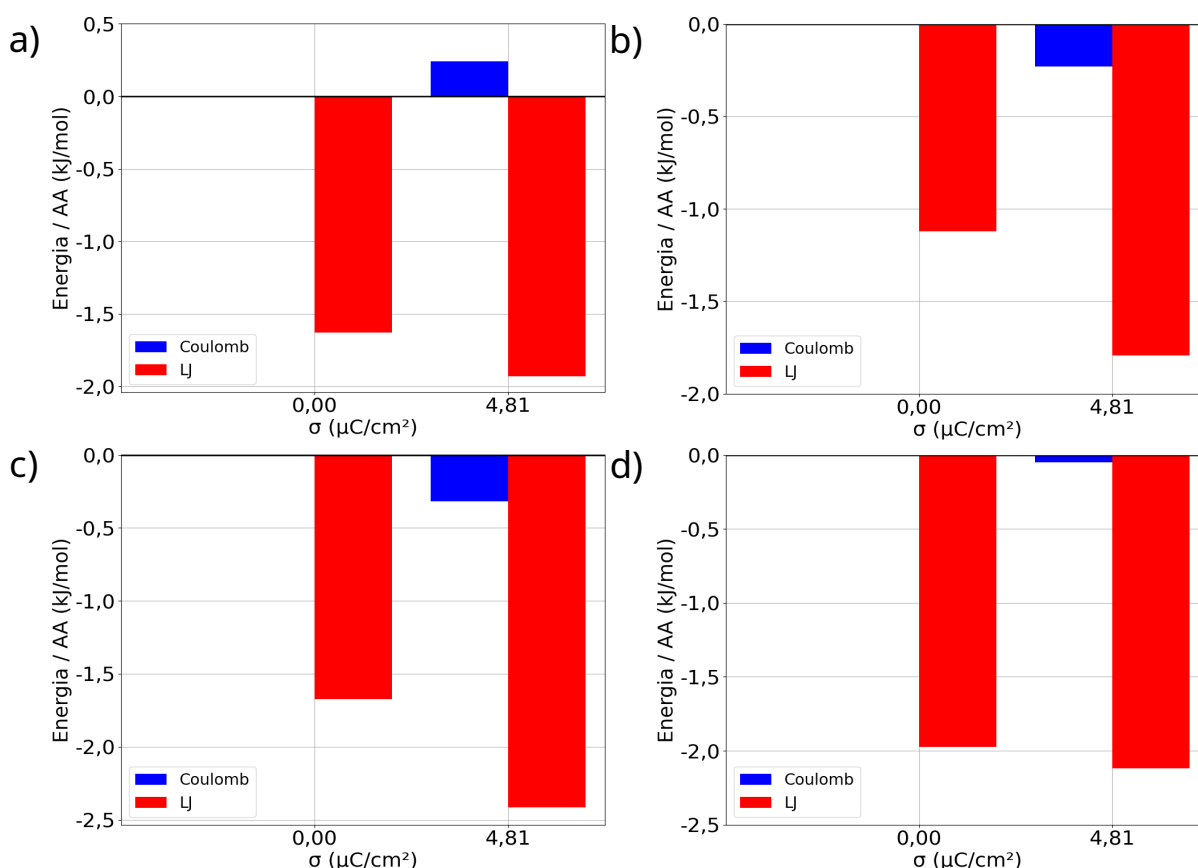


Figura 3.20: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ile]. As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ile] com grafeno positivamente carregado; d) [Ile] com grafeno negativamente carregado.

Os resultados das interações de Coulomb e LJ explicam claramente o que é observado na Figura (3.19). Para a configuração formada por [Emim][Ile] no eletrólito, é possível perceber que as interações de Coulomb são insignificantes quando comparadas às interações de LJ. A energia de interação entre Ile e o grafeno positivamente carregado é próxima de -2,5 kcal/mol, indicando uma atração entre as moléculas. Em relação às interações entre isoleucina e o grafeno

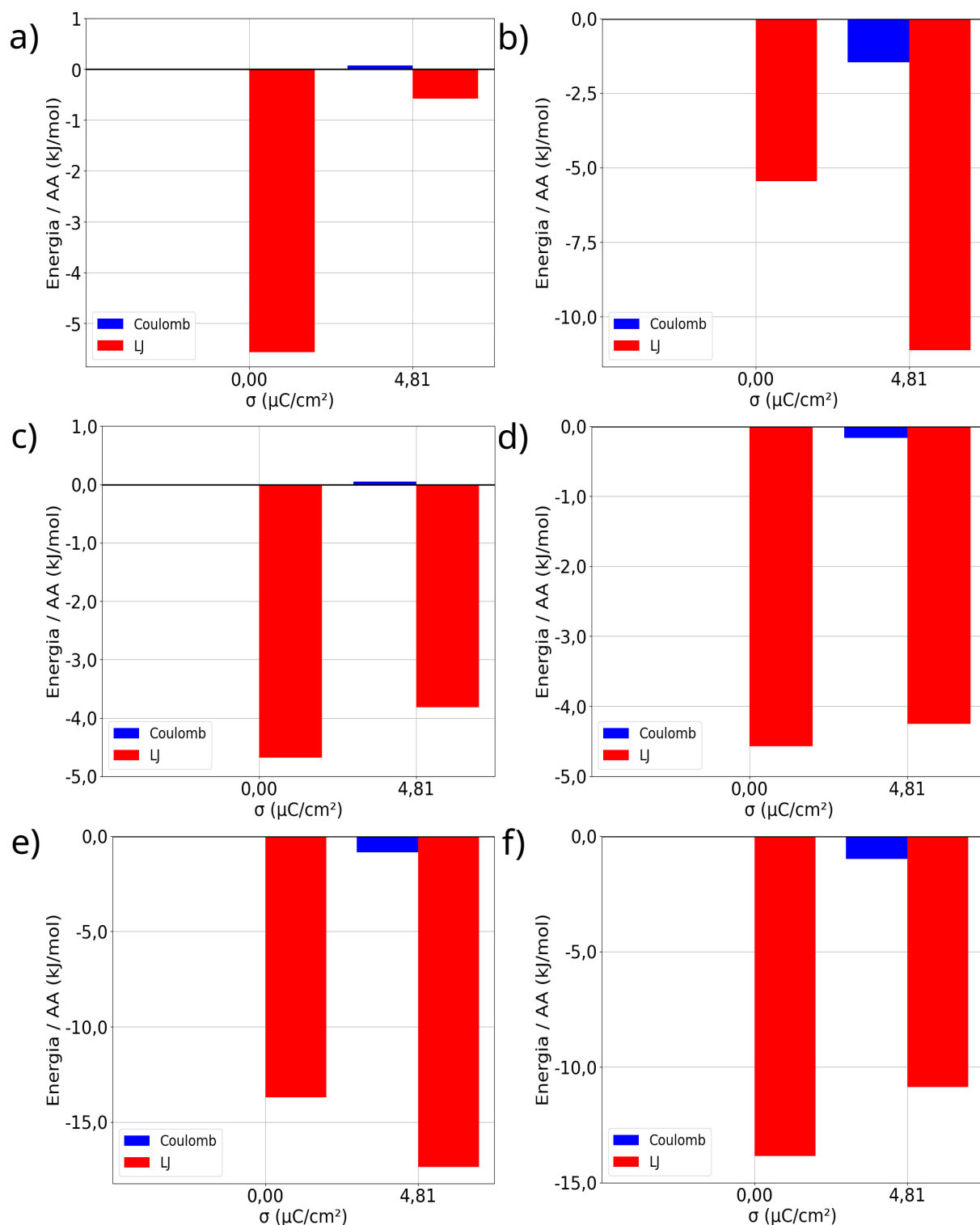


Figura 3.21: Valores de energia de interação de Coulomb e Lennard-Jones (LJ) por par iônico para o SC formado pelo eletrólito [Emim][Ile] + 90% H_2O . As interações são representadas da seguinte forma: a) [Emim] com grafeno positivamente carregado; b) [Emim] com grafeno negativamente carregado; c) [Ile] com grafeno positivamente carregado; d) [Ile] com grafeno negativamente carregado; e) H_2O e grafeno positivamente carregado e f) H_2O e grafeno negativamente carregado.

negativamente carregado, há uma interação menor, próxima de -2 kcal/mol. As interações de LJ para o Emim e os eletrodos são praticamente iguais, próximas de -2 kcal/mol, para uma densidade superficial de carga de $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

No entanto, para o sistema com eletrólito hidratado em 90%, verifica-se uma alta atração entre as moléculas de água e os eletrodos. Para o eletrodo positivo, a energia é aproximadamente -17 kcal/mol, enquanto para o eletrodo negativo, a energia se aproxima de -11 kcal/mol para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Em relação à interação entre Emim e o eletrodo positivo, as interações de LJ são próximas de $-0,5$ kcal/mol, enquanto para o eletrodo negativo, os valores são próximos de -11 kcal/mol, indicando uma maior atração do Emim com o grafeno negativamente carregado. No caso do aminoácido, os valores de energia de interação são próximos a -4 kcal/mol para ambos os eletrodos, todos os valores correspondendo a $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

A análise para o número de LHs por AA nos modelos baseados em isoleucina está representada na Figura (3.22).

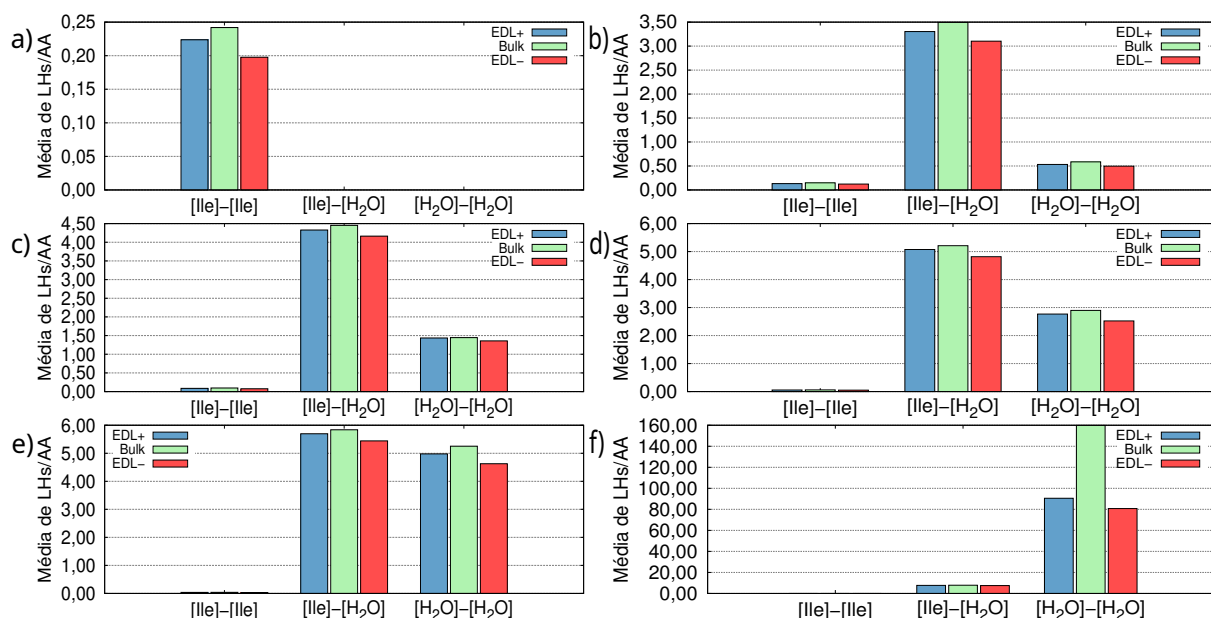


Figura 3.22: Número médio de LHs por AA para: (a) [Emim][Ile]; (b) Emim][Ile] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ile] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ile] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ile] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ile] + 90% H_2O .

Assim como observado nos modelos anteriores, verificou-se que as LHs entre AA-AA são insignificantes na maioria dos sistemas com eletrólitos de isoleucina. As interações predominantes, especialmente nos eletrólitos de sistemas com média hidratação, de 10 a 40%, ocorrem entre os aminoácidos e as moléculas de água, indicando uma forte atração entre essas espécies na interface eletrodo-eletrólito. À medida que a proporção de água aumenta para 10%, 20% e 30%, o número médio de LHs AA- H_2O se intensifica, com valores próximos de 5 LHs por AA nas regiões esquerda, central (bulk) e direita.

Para uma hidratação elevada de 40%, essa tendência de interação AA- H_2O permanece dominante, embora as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água (H_2O - H_2O) comecem a aumentar em significância, principalmente na região central, onde o efeito de organização da

água é mais pronunciado devido à menor interferência dos íons. Nesses casos, foram observados 5,7, 5,8 e 5,4 LHs por AA nas regiões esquerda, bulk e direita, respectivamente.

Em níveis extremos de hidratação na proporção de 90%, as interações H₂O-H₂O tornam-se predominantes em todas as regiões, superando as interações AA-H₂O, o que reflete uma redistribuição significativa da água na interface do sistema. Nessa condição, foram identificadas 90, 159 e 80 LHs por AA nas regiões esquerda, bulk e direita, nesta ordem.

A investigação demonstra que a introdução de água no eletrólito resulta em uma interface eletrodo-eletrólito reestruturada, com ligações de hidrogênio concentradas entre aminoácidos e moléculas de água em hidratação moderada e uma transição para interações H₂O-H₂O em hidratação alta. Essa reorganização reflete uma estrutura específica na interface, que difere do bulk em termos de distribuição e comportamento dos componentes.

3.4.2 Análise do perfil de potencial eletrostático

Os valores de potencial eletrostático ao longo do eixo dos dispositivos foram obtidos diretamente através das simulações de DM e ajustados conforme explicado na metodologia deste trabalho por meio do código disponível no Apêndice D. Os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela (3.13).

É perceptível que, para um mesmo eletrólito, o potencial no eletrodo positivo aumenta à medida que a densidade superficial de carga cresce. Por exemplo, no caso do eletrólito formado por LI puro, o potencial no eletrodo descarregado é de 0,644 V, enquanto ao submeter os eletrodos a uma densidade superficial de carga de $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o potencial aumenta para 1,340 V. Em contrapartida, observa-se um comportamento oposto para o potencial no eletrodo negativamente carregado. Para o eletrólito de [Emim][Ile], o potencial no eletrodo descarregado é de 0,691 V, mas ao aplicar uma densidade superficial de carga de $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o potencial diminui para -0,965 V.

Tomando como referência o supercapacitor que utiliza [Emim][Ile] como eletrólito, podemos observar que a adição de água ao sistema, nas proporções de 10%, 20%, 30%, 40% e 90%, resulta em um aumento percentual no potencial do eletrodo positivo de, aproximadamente, 20,7%, 17,0%, 15,0%, 12,3% e 7,9% para $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esse comportamento é também evidenciado no eletrodo negativo, com as devidas variações percentuais.

Vale destacar que a diferença de potencial $\Delta\Phi$ é a diferença entre os potenciais no eletrodo positivo e no eletrodo negativo, enquanto a diferença de potencial $\Delta(\Delta\Phi)$ refere-se à diferença de potencial total entre os eletrodos, corrigida pela diferença de potencial de carga zero. Devemos considerar esse valor, pois, mesmo com os eletrodos descarregados, há interações entre as moléculas que formam uma pequena camada, gerando uma diferença de potencial residual.

3.4.3 Análise da capacitância dos sistemas

A partir dos valores descritos na Tabela (3.13), foi possível representar graficamente os valores de $\Phi \times \sigma$ e realizar um ajuste linear na forma $f(x) = ax + b$. O coeficiente angular das retas obtidas nesse ajuste representa o inverso da capacitância dos eletrodos. Os gráficos

Tabela 3.13: Resultados obtidos após os cálculos de potencial eletrostático no cátodo Φ^+ e no ânodo Φ^- . Também estão representados os valores da diferença de potencial entre os eletrodos $\Delta\Phi$, sendo que $\Delta\Phi$ para uma densidade superficial de cargas nula é conhecido como potencial de carga zero, e a diferença de potencial total considerando o dispositivo carregado e descarregado $\Delta(\Delta\Phi)$. Os dados desta tabela se referem aos dispositivos compostos por [Emim][Ile] e seus percentuais de hidratação.

Eletrólito	$\sigma(\mu C/cm^2)$	Φ^+ (V)	Φ^- (V)	$\Delta\Phi$ (V)	$\Delta(\Delta\Phi)$ (V)
[Emim][Ile]	0,00	0,644	0,691	-0,047	-0,047
	2,40	1,051	-0,089	1,140	1,187
	4,81	1,340	-0,965	2,305	2,352
[Emim][Ile] + 10% H_2O	0,00	0,854	0,946	-0,091	-0,091
	2,40	1,301	0,109	1,192	1,283
	4,81	1,618	-0,644	2,262	2,353
[Emim][Ile] + 20% H_2O	0,00	0,821	0,788	0,033	0,033
	2,40	1,251	0,091	1,161	1,128
	4,81	1,568	-0,655	2,223	2,190
[Emim][Ile] + 30% H_2O	0,00	0,755	0,732	0,023	0,023
	2,40	1,175	0,078	1,097	1,074
	4,81	1,541	-0,625	2,166	2,143
[Emim][Ile] + 40% H_2O	0,00	0,713	0,708	0,005	0,005
	2,40	1,146	0,058	1,088	1,083
	4,81	1,506	-0,613	2,120	2,115
[Emim][Ile] + 90% H_2O	0,00	0,703	0,702	0,001	0,001
	2,40	1,050	0,177	0,873	0,872
	4,81	1,447	-0,400	1,847	1,846

resultantes, assim como as retas que descrevem os ajustes lineares e o coeficiente de correlação de Pearson, que indica a correlação entre as variáveis independentes e dependentes, podem ser encontrados na Figura (3.23).

Portanto, com os coeficientes angulares das retas descritas na Figura (3.23), foi possível obter os valores das capacitâncias nos eletrodos positivo e negativo, respectivamente. Com esses valores, calculou-se a capacitância total dos sistemas utilizando a Eq. (2.36). Os resultados desses cálculos podem ser encontrados na Tabela (3.14).

Tabela 3.14: Valores das capacitâncias nos eletrodos e capacitância total do dispositivo para as configurações modeladas a partir de [Emim][Ile] e seus percentuais de hidratação.

Eletrólito	C^+ ($\mu F/cm^2$)	C^- ($\mu F/cm^2$)	C^{Total} ($\mu F/cm^2$)
[Emim][Ile]	6,91	2,90	2,04
[Emim][Ile] + 10% H_2O	6,30	3,03	2,04
[Emim][Ile] + 20% H_2O	6,44	3,33	2,20
[Emim][Ile] + 30% H_2O	6,12	3,54	2,24
[Emim][Ile] + 40% H_2O	6,06	3,64	2,27
[Emim][Ile] + 90% H_2O	6,46	4,36	2,60

Percebe-se que a capacitância dos dispositivos variou de 2,04 a 2,60 $\mu F/cm^2$, sendo

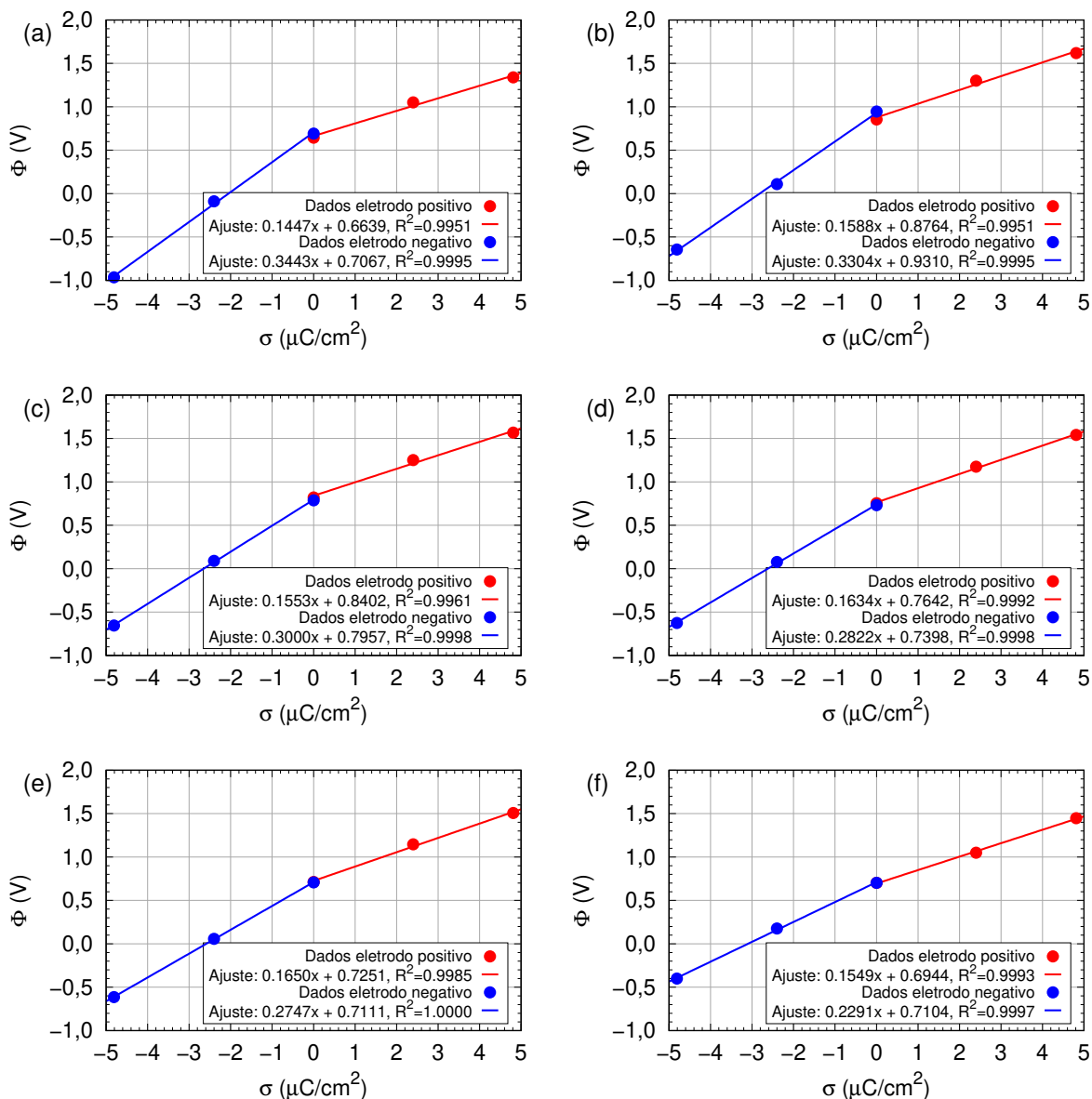


Figura 3.23: O potencial eletrostático Φ é descrito em relação à densidade de carga σ . Os pontos marcados em vermelho correspondem ao eletrodo positivo, enquanto os pontos em azul indicam o eletrodo negativo. As retas representam o ajuste linear na forma $f(x) = ax + b$, com os coeficientes angular e linear, além do coeficiente de correlação de Pearson, apresentados na legenda para as seguintes condições: (a) [Emim][Ile]; (b) [Emim][Ile] + 10% H_2O ; (c) [Emim][Ile] + 20% H_2O ; (d) [Emim][Ile] + 30% H_2O ; (e) [Emim][Ile] + 40% H_2O ; (f) [Emim][Ile] + 90% H_2O .

que o maior valor obtido é referente ao modelo cujo eletrólito é descrito por [Emim][Ile] com adição de água na proporção de 90%. Mais uma vez, esse fato sugere uma maior capacidade de armazenamento de energia quando o eletrólito é submetido a 90% de hidratação, favorecendo a hipótese do grande potencial do uso de LIAAs como eletrólitos de supercapacitores.

3.4.4 Análise do armazenamento de energia

Utilizando as Eqs. (2.38) e (2.39) com os valores de capacitância e diferença de potencial total obtidos anteriormente, calculou-se as densidades de energia volumétrica e gravimétrica para as configurações modeladas a partir de [Emim][Ile]. Esses valores podem ser encontrados na Tabela (3.15)

Tabela 3.15: Valores de densidade de energia volumétrica e gravimétrica para as configurações modeladas a partir de [Emim][Ile] como eletrólito e seus respectivos percentuais de hidratação.

Eletrólito	σ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	u_v (J/cm^3)	u_m (J/g)
	0,00	0,00	0,00
[Emim][Ile]	2,40	1,20	1,04
	4,81	4,71	4,10
[Emim][Ile] + 10% H_2O	0,00	0,01	0,01
	2,40	1,40	1,17
	4,81	4,72	3,94
[Emim][Ile] + 20% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,16	1,01
	4,81	4,39	3,81
[Emim][Ile] + 30% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,08	0,97
	4,81	4,30	3,86
[Emim][Ile] + 40% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	1,11	1,04
	4,81	4,24	3,95
[Emim][Ile] + 90% H_2O	0,00	0,00	0,00
	2,40	0,83	0,80
	4,81	3,70	3,59

O maior valor para a densidade de energia volumétrica obtido foi de $4,72 \text{ J}/\text{cm}^3$ para o modelo [Emim][Ile] + 10% H_2O , enquanto a maior densidade de energia gravimétrica foi de $4,10 \text{ J}/\text{g}$ para o supercapacitor com eletrólito de LI puro, ambos os casos para uma densidade superficial de carga $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Se tomarmos o eletrólito de LI puro e densidade de carga $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ como referência, observamos que, ao adicionar 10% de água no eletrólito, a densidade de energia volumétrica se mantém praticamente constante, enquanto a densidade de energia gravimétrica diminui 3,9%. Com 20% de adição de água, as quedas percentuais são de 6,8% para u_v e 7,0% para u_m . Ao aumentar ainda mais os níveis de hidratação para 30%, 40% e 90%, constatamos quedas de 8,7% e 5,8%, 9,9% e 3,6%, e 21,4% e 12,4% para a densidade de energia volumétrica e gravimétrica, respectivamente.

Assim como fizemos para os outros modelos estudados neste trabalho, é preciso analisar o desempenho dos dispositivos a uma diferença de potencial fixa para, enfim, possibilitar a comparação dos SCs. Para isso, foi realizado um fit na forma $g(x) = mx^2$ da densidade de energia gravimétrica u_m em função da diferença de potencial total $\Delta(\Delta\Phi)$ dos modelos. Os gráficos de cada modelo podem ser encontrados na Figura (3.24), assim como os valores dos coeficientes m e o coeficiente de correlação de Pearson.

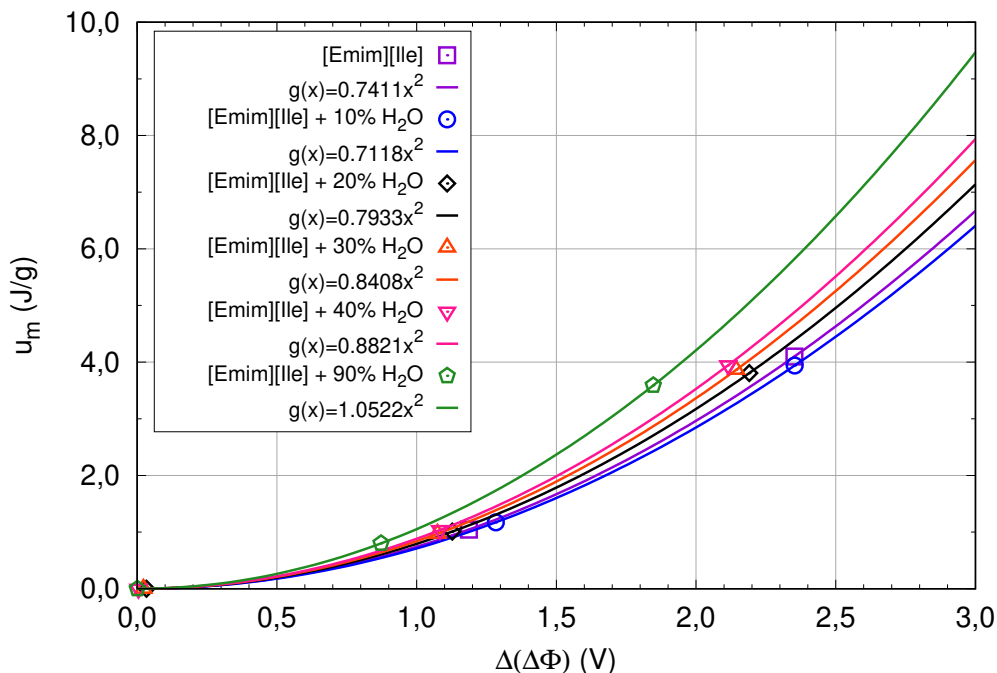


Figura 3.24: Representação gráfica da densidade de energia gravimétrica em função da diferença de potencial dos dispositivos modelados com [Emim][Ile] e respectivas hidratações.

Com os valores dos coeficientes m bem definidos, foi possível realizar uma projeção de valores para uma diferença de potencial fixa de 2,5 V, que representa o ponto médio da faixa de 2-3 V, onde o grafeno apresenta o melhor desempenho como eletrodo. Os valores projetados podem ser encontrados na Tabela (3.16).

Tabela 3.16: Projeção de valores obtidos para a densidade de energia gravimétrica a uma diferença de potencial fixa de 2,5 V considerando o fit quadrático $g(x) = mx^2$, onde os valores de m podem ser encontrados na Figura (3.24) para os dispositivos que possuem como eletrólito [Emim][Ile] e seus respectivos percentuais de hidratação.

Eletrólito	u_m (J/g)
[Emim][Ile]	4,63
[Emim][Ile] + 10% H ₂ O	4,45
[Emim][Ile] + 20% H ₂ O	4,96
[Emim][Ile] + 30% H ₂ O	5,26
[Emim][Ile] + 40% H ₂ O	5,51
[Emim][Ile] + 90% H ₂ O	6,58

Portanto, é possível afirmar que para uma diferença de potencial fixa, o modelo que apresenta melhor capacidade de armazenamento de energia é aquele cujo eletrólito foi submetido à hidratação na proporção de 90%.

3.5 Comparação entre os modelos

Os modelos analisados neste estudo levam em consideração sistemas baseados em aminoácidos, mais especificamente, alanina, valina, leucina e isoleucina. Todos esses AAs são de cadeia aberta e apolares, porém apresentam diferenças significativas em suas estruturas, principalmente em suas cadeias laterais, isto é, em seus radicais R (*vide* Figura (1.5)). A alanina tem em sua cadeia lateral um grupo metil ($-CH_3$), por sua vez a valina apresenta como radical o grupo isopropil ($-CH(CH_3)_2$), tornando-a mais volumosa e hidrofóbica quando comparada a alanina. Em contrapartida, a leucina e isoleucina são isômeros estruturais, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular, porém formulas estruturais planas diferentes. Enquanto a leucina possui um grupo isobutil ($-CH_2CH(CH_3)_2$) como cadeia lateral, a isoleucina apresenta o grupo sec-butil ($CH(CH_3)CH_2CH_3$) como radical. Os dois últimos aminoácidos são mais hidrofóbicos quando comparados aos dois primeiros, porém são similares em questões de hidrofobicidade entre si, todavia como são diferentes em termos estruturais, são acomodados de formas distintas quando ligadas a outras moléculas. Logo, pode-se inferir que alanina oferece flexibilidade e minimiza o impedimento estérico (quando grupos volumosos em uma molécula bloqueiam ou dificultam a aproximação de outras moléculas ou partes da mesma molécula, influenciando as interações químicas e físicas), enquanto valina, leucina e isoleucina, com suas cadeias laterais maiores e mais hidrofóbicas, promovem a estabilidade estrutural através de interações hidrofóbicas robustas. Essas características fazem com que cada um desses aminoácidos desempenhe papéis específicos e críticos nos LIAAs, influenciando diretamente suas propriedades.

Em todos os modelos estudados, verificou-se que sempre ocorreu competição por espaço das moléculas nas proximidades dos eletrodos. A partir da análise das energias de interação de Coulomb e LJ, constatou-se que as interações de Coulomb são insignificantes quando comparadas as interações de LJ, uma vez que a carga de cada átomo de carbono que compõe o eletrodo é pequena. Além disso, ao adicionar água ao sistema, é notório uma maior atração entre as moléculas de água e os eletrodos na formação da EDL, principalmente no eletrodo positivamente carregado, mesmo com a água estando inicialmente neutra. No que diz respeito às LHs, os resultados mostram que, para o eletrólito composto por LIAAs com 10% de hidratação, o número médio de ligações de hidrogênio entre aminoácidos e moléculas de água é de aproximadamente 3,0 LHs (por AAs na EDL do eletrodo positivo) e 2,9 LHs (por AAs na EDL do eletrodo negativo). Esses valores são menores do que os observados na região de bulk do SC, que apresenta uma média de LHs próxima a 3,2 (por AAs na região de bulk). À medida que a hidratação do eletrólito aumenta, esses valores se elevam de forma consistente. Para LIAAs com 20% de hidratação, as médias observadas foram de 4,0, 3,8 e 4,2 LHs (por AAs nas regiões), respectivamente, para a EDL positiva, EDL negativa e bulk. Em níveis de hidratação de 30% e 40%, esses valores sobem para 4,9 e 5,7 LHs (por AAs na EDL positiva), 4,7 e 5,4 LHs (por AAs na EDL negativa) e 5,1 e 5,8 LHs (por AAs no centro). Esse aumento nas LHs não ocorre de forma linear com o percentual de hidratação, mas tende a se estabilizar em um valor limite. No caso do maior nível de hidratação simulado (90%), os valores médios de LHs alcançam aproximadamente 7,7 (por

AAs na região esquerda) e 7,5 (por AAs na direita), que novamente são menores do que aqueles obtidos para a região bulk, próximos de 7,9 LHs (por AAs no centro). Esses dados sugerem uma competição física entre os íons do líquido iônico e as moléculas de água pela ocupação das regiões da EDL, criando uma organização específica dos componentes do eletrólito na interface, em contraste com o centro do SC, onde os componentes se comportam de forma mais semelhante ao que seria observado em um meio solvatado, sem organização específica.

Essa organização particular é também perceptível nas interações entre as moléculas de água nas EDLs e aquelas localizadas na região bulk do SC. Observa-se que, conforme a hidratação do eletrólito aumenta, a diferença entre o número médio de LHs entre moléculas de água nas regiões bulk e EDL torna-se mais evidente. O número médio de LHs entre moléculas de água na região esquerda atinge valores médios de aproximadamente 0,4, 1,2, 2,4 e 4,5 LHs (por AA), enquanto na região negativa esses valores são próximos de 0,4, 1,1, 2,2 e 4,1 LHs (por AA). Em contraste, na região bulk, os valores médios são cerca de 0,5, 1,2, 2,6 e 4,7 LHs por AA para sistemas com 10%, 20%, 30% e 40% de hidratação, respectivamente. Para o sistema com 90% de hidratação, observa-se uma média de 86,3, 78,1 e 143,1 LHs (por AA) nas regiões positiva, negativa e bulk do SC. Neste cenário, a natureza do aminoácido influencia significativamente o número médio de LHs, devido às diferenças de tamanho e ocupação dos aminoácidos na interface eletrodo-eletrólito. Por exemplo, o eletrólito composto por alanina apresenta cerca de 50 LHs [10-15 LHs] (por AA) a menos que os observados para o eletrólito composto por isoleucina na região central do SC.

Em relação a análise de potencial, verificou-se que para todos os sistemas modelados conforme se aumentava a densidade superficial de cargas nos eletrodos, os potenciais nos eletrodos também aumentavam. Todavia, quando comparamos os sistemas cujo eletrólito era formado por LI puro e LI hidratado, o comportamento dos sistemas é mais complexo e não linear. Para os modelos baseados em [Emim][Ala], obteve-se o maior valor de diferença de potencial corrigida pelo potencial de carga zero igual a 2,095 V quando o eletrólito não estava submetido a hidratação. Por sua vez, para os modelos [Emim][Val], o maior valor para $\Delta(\Delta\Phi)$ foi de 2,263 V também para o eletrólito sem adição de água. Para as configurações que tiveram o eletrólito modelado com base nos isômeros leucina e isoleucina, foram obtidos os valores de 2,265 V para [Emim][Leu] + 20% H_2O e 2,353 V para [Emim][Ile] + 10% H_2O .

Para se obter as capacitâncias dos modelos, foi necessário utilizar um fit linear na forma $f(x) = ax + b$, para ambos os eletrodos, uma vez que a capacitância em cada eletrodo é representada pelo inverso do coeficiente angular dessa reta. Com os valores das capacitâncias dos eletrodos, utilizou-se a Eq. (2.36) para encontrar a capacitância total de cada configuração. Nos modelos estudados, a capacitância encontrada no eletrodo positivo é consideravelmente superior a capacitância no eletrodo negativo. Para a capacitância total nos dispositivos, verificou-se desempenhos próximos, variando de, aproximadamente, 2,3 a 2,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para os SCs a base de alanina, 2,1 a 2,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à base de valina, 2,2 a 2,6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ com eletrólito formado por [Emim][Leu] e, 2,0 a 2,6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para dispositivos formados por [Emim][Ile]. Para todos os SCs analisados a maior capacitância se deu quando o eletrólito foi submetido a hidratação na proporção de 90%.

Com os valores de capacitância e diferença de potencial total corrigida do potencial de carga zero foram obtidos os valores referentes às densidades de energia volumétrica e gravimétrica de todos os dispositivos. Porém, somente com esses dados não é possível realizar uma boa comparação entre os dispositivos, uma vez que para compará-los é preciso colocá-los a uma mesma diferença de potencial. Devido à isso, foi realizado um fit quadrático na forma $g(x) = mx^2$ com o intuito de encontrar o coeficiente m e fixar a diferença de potencial, para enfim analisar qual dos modelos possui melhor performance no armazenamento de energia. Ao realizar a comparação, ficou constatado que os dispositivos capazes de armazenar maior quantidade de energia na zona de melhor desempenho do grafeno como eletrodo são aqueles submetidos a adição aquosa de 90%. Esses valores foram de, 6,84 J/g, 6,65 J/g, 6,65 J/g e 6,58 J/g, nesta ordem, para alanina, valina, leucina e isoleucina. Este fato é de muito interesse, haja vista que com a alta hidratação os dispositivos ficam mais baratos e mais leves. Assim como evidenciado na Tabela (2.1), para o eletrólito formado por [Emim][Ala] puro e hidratado na proporção de 90% há uma diferença percentual de massa de, aproximadamente, 16%. Por outro lado, para o eletrólito [Emim][Val] sem hidratação e com adição de 90% de água existe uma diferença percentual de massa próxima de 17%. Para as configurações baseadas nos isômeros leucina e isoleucina, a diferença percentual de massa entre o eletrólito submetido a 90% de hidratação e puro é de, aproximadamente, 10,2%. É importante ressaltar que entre os aminoácidos estudados a valina é menos hidrofóbica, já que sua estrutura plana é menor e menos volumosa. A hidrofobicidade pode afetar significativamente o armazenamento de energia, visto que menor afinidade por água pode afetar a organização molecular dos líquidos iônicos, promovendo a formação de micelas ou agregados hidrofóbicos que podem alterar a mobilidade iônica e, conseqüentemente, a eficiência do armazenamento de energia. Além disso, essa característica pode influenciar a adsorção de íons na vizinhança dos eletrodos, em virtude da formação de camadas menos aderentes, reduzindo a eficiência da transferência de carga. Vale citar, ainda, que eletrólitos derivados de aminoácidos hidrofóbicos podem oferecer menor capacitância devido à menor interação com a superfície do eletrodo e menor mobilidade iônica. Logo, AAs moderadamente hidrofóbicos, como a alanina, oferecem um bom equilíbrio entre essas propriedades, enquanto AAs altamente hidrofóbicos, como a valina, leucina e isoleucina, podem apresentar desafios adicionais em termos de solubilidade e eficiência de armazenamento de energia.

Todavia, não verifica-se uma diferença de performance considerável entre os dispositivos modelados com adição de água na proporção de 90%. De fato, ao comparar os valores dos modelos a uma diferença de potencial fixa igual a 2,5 V, observa-se um melhor desempenho do dispositivo formado por alanina, com uma densidade de energia gravimétrica igual a 6,84 J/g, enquanto os dispositivos constituídos por valina e leucina tiveram performance igual a 6,65 J/g, ao mesmo tempo que a configuração que possuía isoleucina em seu eletrólito atingiu uma densidade de energia gravimétrica igual a 6,58 J/g. Em termos percentuais, pode-se dizer que a alanina foi superior a valina e a leucina em 2,7% e 3,8% em comparação com o modelo baseado em isoleucina.

Verificamos que o preço de 100 g de alanina custam, em média, R\$ 660,00 (seiscentos e sessenta reais) [coleta de dados realizada no dia 10 de abril de 2024] [112], enquanto a mesma

quantidade de valina pode ser encontrada, em média, por R\$ 630,00 (seiscentos e trinta reais) [coleta de dados realizada no dia 10 de abril de 2024] [113]. Em contraste, a leucina e a isoleucina têm preços médios de R\$ 380,00 (trezentos e oitenta reais) e R\$ 394,00 (trezentos e noventa e quatro reais) [coleta de dados realizada no dia 15 de julho de 2024], respectivamente [114, 115]. Portanto, em termos de custo-benefício, destaca-se o uso dos isômeros leucina e isoleucina, que são quase 50% mais baratos que os demais. Essas diferenças são bastante significativas ao considerar grandes quantidades desses produtos, o que torna os dispositivos modelados com leucina e isoleucina potenciais candidatos para uso em larga escala, visto que são mais econômicos e apresentam desempenhos similares no armazenamento de energia.

3.6 Comparação com outros modelos

O uso de supercapacitores como dispositivo para armazenamento de energia é um tópico bastante estudado na literatura. Por esta razão é interessante comparar os resultados obtidos neste estudo com outros trabalhos desenvolvidos neste âmbito a fim de realizar uma comparação de desempenho.

Na Ref. [16] foi realizado um estudo de revisão com dispositivos modelados de maneiras distintas, variando os tipos de eletrólitos e eletrodos. No estudo, foi possível verificar informações relevantes, principalmente no que diz respeito a janela de voltagem de funcionamento de capacitores a base de EDLs, bem como a energia armazenada, utilizando outros estudos como referência [116–120]. No presente trabalho, estamos interessados especificamente em dispositivos com eletrodo a base de carbono. Logo, compararemos nossos resultados com os resultados da Ref. [16] levando em consideração dispositivos da mesma espécie, entre eles, destaca-se os modelos que possuem como eletrodo carvão ativado (CA), o qual possui em sua composição de 55% a 95% de carbono [121, 122] e eletrólitos como álcool polivinílico (APV) em combinação com sulfato de sódio (Na_2SO_4), polieletrólito de sulfato de lítio (Li_2SO_4), óxido de polietileno (OPE) em conjunto com poliacrilonitrila (PAN), tetrafluoroborato de 1-metil-3-butylimidazólio ($\text{Me}_3\text{BuImBF}_4$) e fosfato de titânio de alumínio de lítio (FTAL) com adição de 13% de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{Emim}][\text{BF}_4]$). Além desses, também é possível verificar na Ref. [30] um trabalho que comparou supercapacitores com eletrodos a base de carbono, mas precisamente grafeno e grafino com eletrólitos compostos por diferentes LIs. Os resultados apresentados em ambas as Refs. [16, 30] podem ser encontrados na Tabela (3.17).

Assim, pode-se inferir que os resultados obtidos neste estudo para os modelos à base de alanina, valina, leucina e isoleucina apresentaram uma janela de operação semelhante aos trabalhos com os quais foram comparados, especialmente em sistemas de mesma natureza, ou seja, eletrodos de grafeno e eletrólitos compostos por LIs. No caso específico dos modelos de $[\text{Emim}][\text{Ala}]$ e suas respectivas hidratações, o maior valor para a diferença de potencial foi observado para uma densidade de carga de $4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, resultando em uma diferença de potencial de 2,095 V. Esse valor representa uma diferença percentual, em comparação com os três primeiros dispositivos das Refs. [116–118], de 14%, 0,24% e 0,24%, respectivamente. Para os dispositivos das Refs. [119, 120], a diferença percentual foi mais acentuada, atingindo 67% e 52%.

Tabela 3.17: Tabela adaptada da Ref. [16]. Resultados da Ref. [30] também são destacados. Os resultados obtidos para janela de voltagem, em volts, e energia armazenada, em J/g, para dispositivos estudados na literatura estão descritos. A referência específica de cada trabalho também se encontra na tabela.

Tipo de Eletrólito	Composição Eletrodos	Eletrólito	Janela de Voltagem (V)	Energia Armazenada (J/g)	Ref.
Hidrogel	CA // CA	APV – Na ₂ SO ₄	1,8	46,8	[116]
Hidrogel	CA // CA	Polieletrólito de Li ₂ SO ₄	2,1	95,4	[117]
Orgânico	CA // CA	OPE - PAN	2,1	41,4	[118]
LI	CA // CA	Me ₃ BuImBF ₄	3,5	14,76	[119]
Cerâmica + LI	CA // CA	FTAL com 13% [Emim][BF ₄]	1,0	21,96	[120]
LI	Grafeno	[Bmim][PF ₆]	2,5	3,35	[30]
LI	Grafeno	[Chy][Gly]	2,05	2,11	[30]
LI	Grafeno	[Emim][BF ₄]	1,8	1,83	[30]

Já em relação aos três sistemas analisados na Ref. [30], as diferenças foram de aproximadamente 16%, 2,1% e 16%, nesta ordem. Destaca-se que a maior discrepância ocorre ao comparar-se com o dispositivo em que o eletrólito é composto por Me₃BuImBF₄, que também é um LI. Contudo, é importante ressaltar que esse LI não é à base de aminoácidos, o que pode representar um impacto ambiental mais negativo.

Para os modelos compostos a base de [Emim][Val], nota-se uma variação na diferença de potencial total entre 1,810 V e 2,263 V. Ao comparar o maior valor obtido com os da Tabela (3.17), obtemos uma diferença percentual na ordem de 20%, 7,2%, 7,2%, 54,6% e 55,8%. Da mesma forma, ressalta-se a diferença entre os valores dos dispositivos a base de LIs.

Para os modelos baseados em [Emim][Leu], os valores de janela de tensão variaram entre 1,831 V a 2,265 V, considerando uma densidade superficial de cargas $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Tomando como referência o maior valor obtido, temos que as diferenças percentuais em comparação com os valores da Tabela (3.17) são de, 20,5%, 7,2%, 7,2%, 54,5% e 55,8%. Para as configurações à base de [Emim][Ile] o maior valor obtido para a diferença de potencial total foi de 2,353 V. Logo, as diferenças percentuais quando comparadas aos estudos da Tabela (3.17) são próximas a 23,5%, 10,7%, 10,7%, 48,7% e 57,5%, nesta ordem.

Ademais, destaca-se que não é possível realizar uma comparação direta no que se refere ao armazenamento de energia entre os dispositivos, uma vez que tal comparação só pode ser realizada considerando uma diferença de potencial fixa. Dessa forma, se fizermos a projeção de valores para as diferenças de potenciais obtidas, é possível encontrar valores de energia armazenada hábeis para efeito de comparação. Porém, para realizarmos uma comparação justa, devemos comparar dispositivos de mesma espécie. Logo, focaremos os esforços na comparação entre os dispositivos não hidratados e hidratados de [Emim][Ala], [Emim][Val], [Emim][Leu] e [Emim][Ile] com o aparato formado por eletrodos de grafeno e eletrólito à base de [Bmim][PF₆] a uma diferença de potencial fixa igual de 2,5 V. Os valores obtidos para as projeções podem ser vistos nas Tabelas (3.4), (3.8), (3.12) e (3.16).

A comparação revela que os dispositivos contendo aminoácidos no eletrólito armazenam mais energia, tanto em seu estado puro quanto em suas formas hidratadas. Portanto, os

dispositivos analisados neste estudo demonstram um potencial significativo para o armazenamento de energia, pois incorporam elementos biodegradáveis em sua composição, contribuindo positivamente para a preservação ambiental, um aspecto crucial para a sustentabilidade. Além disso, esses dispositivos não apresentam perda significativa de desempenho no armazenamento de energia, como evidenciado na última comparação. Os supercapacitores (SC) com eletrólitos biodegradáveis hidratados apresentaram um desempenho similar ao de um dispositivo contendo um eletrólito de maior toxicidade, ressaltando a eficiência e o caráter mais sustentável dessa abordagem.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As análises computacionais de materiais tem como objetivo antever características e propriedades que possibilitem aplicabilidade dos mesmos na indústria ou no dia-a-dia. De fato, esta dissertação de mestrado apresenta por meio de simulações de Dinâmica Molecular, que a utilização de LIAAs como eletrólitos de SCs pode ser uma excelente alternativa no que diz respeito a armazenamento de energia, sendo uma excelente opção ao meio ambiente devido às suas características biodegradáveis.

Neste trabalho, utilizamos uma metodologia robusta e sistemática com um campo de força adequado a fim de obter características estruturais e energéticas dos modelos. Assim, realizamos simulações de DM a fim de investigar as propriedades de quatro LIAAs como eletrólitos de SCs, especificamente, [Emim][Ala], [Emim][Val], [Emim][Leu] e [Emim][Ile] a diferentes níveis de hidratação, combinados com eletrodos de grafeno aplicando o modelo de carga fixa para três valores diferentes de densidade superficiais de carga, $\sigma = 0,00$, $\sigma = 2,40$ e $\sigma = 4,81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Verificamos que as interações coulombianas são insignificantes quando comparadas às interações de LJ nas proximidades dos eletrodos, uma vez que as cargas específicas dos átomos que compõem os eletrodos são pequenas. Com isso, foi possível observar que existe uma competição por espaço entre as moléculas nessa região. Efetivamente, essa competição aumenta ao passo que o nível de hidratação também cresce, haja vista que ficou constatado que as energias de interação entre a água e os eletrodos são elevadas. Além disso, este fato foi verificado analisando o número médio de ligações de hidrogênio por aminoácido em 10000 configurações diferentes de cada sistema separadas em 3 partes, a fim de verificar como essas interações alteram a formação da EDL e conseqüentemente, o armazenamento de energia. Ficou constatado que com o aumento da hidratação as LHs evoluem de interações intensas entre aminoácidos e água para interações entre moléculas de água, o que gera uma organização específica nas proximidades da EDL com a mudança de hidratação no eletrólito, confirmando a competição por espaço entre as moléculas já evidenciada com as análises energéticas.

Além disso, verificamos que a diferença de potencial total obtida para os supercapacitores estudados teve um comportamento complexo e não linear conforme a hidratação no eletrólito ocorria. Porém, ainda assim, descobrimos que o armazenamento de energia nesses dispositivos é considerável, sendo que, foi verificado através de ajustes quadráticos que com a adição de água ao eletrólito na proporção de 90%, dadas as devidas proporções de tamanho do disposi-

tivo, os mesmos apresentam sua maior capacidade de armazenamento de energia por unidade de massa quando comparadas as outras proporções analisadas neste trabalho na zona de melhor desempenho do grafeno como eletrodo (2 – 3 V). Entretanto, é importante ressaltar que a depender da zona de aplicação desejada pelo usuário outros dispositivos podem apresentar melhor desempenho.

Também realizamos uma comparação com o intuito de se obter quais modelos apresentariam melhor custo-benefício. Verificou-se que os isômeros leucina e isoleucina apresentam valor médio mais acessível, além de não apresentarem perdas significativas de performance no armazenamento de energia, sendo potenciais candidatos à produção em larga escala.

Também realizamos comparações com dispositivos que utilizam eletrodos à base de carbono, especificamente carvão ativado e grafeno combinados com diferentes eletrólitos. Em particular, analisamos de forma detalhada aqueles que empregam o LI [Bmim][PF₆] como eletrólito, conforme apresentado na Ref. [30], constatando que os modelos investigados neste trabalho demonstram um desempenho superior em termos de densidade de energia por unidade de massa. É importante ressaltar que o dispositivo de referência utiliza um eletrólito não biodegradável, enquanto a abordagem apresentada neste estudo oferece alternativas que aliam preservação ambiental e alta eficiência técnica.

Consequentemente, concluímos que eletrólitos à base de líquidos iônicos contendo aminoácidos, combinados com eletrodos de grafeno, podem oferecer benefícios substanciais para a sociedade como uma rota promissora para sistemas de armazenamento de energia eficientes e ecologicamente viáveis.

Devido ao caráter inovador e ao grande potencial de aplicação, este trabalho foi publicado na *Journal of Molecular Liquids* (disponível na Ref. [123] e no Apêndice E), revista de destaque que, à época da elaboração desta dissertação, apresenta um fator de impacto de 5.3 e classificação Qualis A1. Apesar dos avanços alcançados, há ainda um vasto campo de pesquisa a ser explorado nessa área. No Doutorado, pretende-se investigar novos materiais para eletrodos e explorar combinações inéditas de eletrólitos, visando ampliar as fronteiras do conhecimento e as possibilidades de aplicação prática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VRIES, J. L. de. The industrial revolution and the industrious revolution. **The Journal of Economic History**, v. 54, p. 249 – 270, 1994. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:154990961>>. Citado na página 27.
- [2] CHU, S.; CUI, Y.; LIU, N. The path towards sustainable energy. **Nature Materials**, v. 16, n. 1, p. 16–22, 2017. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat4834>>. Citado na página 27.
- [3] ANDREW, R. M. A comparison of estimates of global carbon dioxide emissions from fossil carbon sources. **Earth System Science Data**, v. 12, n. 2, p. 1437–1465, 2020. Disponível em: <<https://essd.copernicus.org/articles/12/1437/2020/>>. Citado na página 27.
- [4] ARUTYUNOV, V. S.; LISICHKIN, G. V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. can renewable energy sources replace fossil fuels†. **Russian Chemical Reviews**, Russian Academy of Sciences, Turpion Ltd and IOP Publishing, v. 86, n. 8, p. 777, aug 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1070/RCR4723>>. Citado na página 27.
- [5] KABIR, E. et al. Solar energy: Potential and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 894–900, 2018. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117313485>>. Citado na página 27.
- [6] FRIDLEIFSSON, I. B. Geothermal energy for the benefit of the people. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 5, n. 3, p. 299–312, 2001. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032101000028>>. Citado na página 27.
- [7] MCKONE, J. R.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. Solar energy conversion, storage, and release using an integrated solar-driven redox flow battery. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 5362–5372, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7TA00555E>>. Citado na página 27.
- [8] PARK, J.-K. **Principles and applications of lithium secondary batteries**. John Wiley & Sons, 2012. Disponível em: <<https://books.google.com/books?hl=pt-BR&lr=&id=papHH-urMVYC&oi=fnd&pg=PP10&dq=Principles+and+applications+of+lithium+secondary+batteries&ots=kyUu9zNikH&sig=wV47tvVUqFAllmYu6dcEOupJOMQ>>. Citado na página 27.
- [9] HUGGINS, R. **Advanced batteries: materials science aspects**. Springer Science & Business Media, 2008. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=pt-BR&lr=&id=atEOTixRHvcC&oi=fnd&pg=PR5&ots=7e_corhsfd&sig=snWtrjtJR5w-3Q8vKES7jA_STXs>. Citado na página 27.
- [10] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica Vol. 3 Eletromagnetismo**. 2. ed. [S.l.]: Editora Blucher, 2015. 295 p. Edição 2A. ED 2015 REVISTA E AMPLIADA. ISBN 9788521208013. Citado 7 vezes nas páginas 27, 43, 44, 45 e 46.

- [11] CORREA, D. et al. Combined density functional theory and molecular dynamics simulations to investigate the effects of quantum and double-layer capacitances in functionalized graphene as the electrode material of aqueous-based supercapacitors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, 03 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11602>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 48.
- [12] de Araujo Chagas, H.; FILETI, E. E.; COLHERINHAS, G. A molecular dynamics study of graphyne-based electrode and biocompatible ionic liquid for supercapacitor applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, p. 119494, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222010327>>. Citado 4 vezes nas páginas 28, 29, 31 e 48.
- [13] SHIM, Y.; KIM, H. J.; JUNG, Y. Graphene-based supercapacitors in the parallel-plate electrode configuration: Ionic liquids versus organic electrolytes. **Faraday Discuss.**, The Royal Society of Chemistry, v. 154, p. 249–263, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1FD00086A>>. Citado 5 vezes nas páginas 28, 29, 31 e 44.
- [14] BURT, R.; BIRKETT, G.; ZHAO, X. S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 6519–6538, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CP55186E>>. Citado na página 28.
- [15] XIA, L. et al. Electrolytes for electrochemical energy storage. **Mater. Chem. Front.**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 584–618, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6QM00169F>>. Citado na página 28.
- [16] PANDEY, D.; KUMAR, K. S.; THOMAS, J. Supercapacitor electrode energetics and mechanism of operation: Uncovering the voltage window. **Progress in Materials Science**, v. 141, p. 101219, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642523001512>>. Citado 9 vezes nas páginas 22, 29, 31, 61, 91 e 92.
- [17] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1102896>>. Citado na página 29.
- [18] CARDOSO, W. et al. Robust entanglement generation in lithium ions mediated by graphene quantum dots interaction. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 123, n. 9, p. 1790–1795, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b11354>>. Citado na página 29.
- [19] SILVA, L. d. S.; COLHERINHAS, G.; CARDOSO, W. B. Evaluating quantum entanglement generation in two-dimensional graphene systems through lithium ion interactions: A dft-based study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 45, n. 13, p. 1002–1007, 2024. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.27303>>. Citado na página 29.
- [20] HUANG, Y.; LIANG, J.; CHEN, Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors. **Small**, v. 8, n. 12, 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.201102635>>. Citado na página 29.
- [21] LIAN, C.; LIU, H.; WU, J. Ionic liquid mixture expands the potential window and capacitance of a supercapacitor in tandem. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society, v. 122, n. 32, p. 18304–18310, 2018. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05148>>. Citado na página 29.

- [22] Bruno Assis Oliveira, L.; FONSECA, T. L.; COLHERINHAS, G. Investigating ionic liquid hydration effects at high temperatures: Insights from classic molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 393, p. 123662, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223024686>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.
- [23] FORSYTH, S. A.; PRINGLE, J. M.; MACFARLANE, D. R. Ionic liquids—an overview. **Australian Journal of Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 113, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1071/CH03231>>. Citado 4 vezes nas páginas 29 e 30.
- [24] FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. The scaled-charge additive force field for amino acid based ionic liquids. **Chemical Physics Letters**, v. 616-617, p. 205–211, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261414009087>>. Citado 4 vezes nas páginas 30, 46 e 48.
- [25] MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica Básica**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2015. E-book. ISBN 978-85-277-2782-2. Citado na página 30.
- [26] OHNO, H.; FUKUMOTO, K. Amino acid ionic liquids. **Accounts of Chemical Research**, American Chemical Society, v. 40, n. 11, p. 1122–1129, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar700053z>>. Citado na página 31.
- [27] HOU, X.-D. et al. Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids. **PLOS ONE**, Public Library of Science, v. 8, n. 3, p. 1–7, 03 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0059145>>. Citado na página 31.
- [28] OSSOWICZ, P. et al. The relationship between the structure and properties of amino acid ionic liquids. **Molecules**, v. 24, n. 18, 2019. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/24/18/3252>>. Citado na página 31.
- [29] WU, M. et al. Capacitive performance of amino acid ionic liquid electrolyte-based supercapacitors by molecular dynamics simulation. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 28945–28950, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7RA00443E>>. Citado 3 vezes nas páginas 31, 34 e 35.
- [30] de Araujo Chagas, H.; FILETI, E. E.; COLHERINHAS, G. Comparing supercapacitors with graphene/graphyne electrodes and [bmim][pf6], [emim][bf4], [ch][gly] and [pyr][tfsi] ionic liquids using molecular dynamics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 379, p. 121703, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223005068>>. Citado 11 vezes nas páginas 22, 31, 91, 92 e 95.
- [31] WONG, S. I. et al. Binary ionic liquid electrolyte design for ultrahigh-energy density graphene-based supercapacitors. **Materials Reports: Energy**, v. 2, n. 2, p. 100093, 2022. Celebrating Prof. San Ping Jiang's 65th Birthday. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666935822000246>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [32] LI, H. et al. Ionic liquid modified graphene aerogel as efficient electrode material for supercapacitors based on ionic liquid electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 44, p. 19195–19205, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922016573>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [33] BAHAA, A. et al. Ionic liquid electrolyte selection for high voltage supercapacitors in high-temperature applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 12, 2024. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2024.1349864>>. Citado 3 vezes nas páginas 31 e 32.

- [34] ZACCAGNINI, P. et al. A high-temperature high-pressure supercapacitor based on ionic liquids for harsh environment applications. **Electrochimica Acta**, v. 447, p. 142124, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468623003092>>. Citado 3 vezes nas páginas 31 e 32.
- [35] RAY, A.; SARUHAN, B. Application of ionic liquids for batteries and supercapacitors. **Materials**, v. 14, n. 11, 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/14/11/2942>>. Citado na página 31.
- [36] MO, T. et al. Molecular understanding of charging dynamics in supercapacitors with porous electrodes and ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 14, n. 50, p. 11258–11267, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c02561>>. Citado na página 31.
- [37] SHEIKH, S.; JAHROMI, A. H. Ionic liquids in green energy storage devices: lithium-ion batteries, supercapacitors, and solar cells. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 155, n. 5, p. 383–399, May 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00706-024-03178-4>>. Citado na página 31.
- [38] RAHMI, V. A.; ZUNITA, M. Ionic liquid-based electrolyte in supercapacitors. **AIP Conference Proceedings**, v. 3073, n. 1, p. 060001, 03 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0193936>>. Citado na página 31.
- [39] BO, Z. et al. Binary ionic liquids hybrid electrolyte based supercapacitors with high energy power density. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 15762–15771, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D3RA01634J>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [40] PEREIRA, G. F. L.; FILETI, E. E.; SIQUEIRA, L. J. A. Performance of supercapacitors containing graphene oxide and ionic liquids by molecular dynamics simulations. **Carbon**, v. 208, p. 102–110, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622323001677>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [41] FILETI, E. E.; COLHERINHAS, G. Investigating the asymmetry in the edl response of c60/graphene supercapacitors. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 15362–15371, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP02664A>>. Citado na página 31.
- [42] Suárez-García, F.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. **Carbon**, v. 39, n. 7, p. 1111–1115, jan. 2001. Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2001Carbo..39.1111S>>. Citado na página 32.
- [43] HE, F. et al. Adsorption mechanism of amino acid ionic liquids on the n-doped graphene surface for electrochemical double layer capacitors: A density functional theory study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 152, p. 105163, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107023004923>>. Citado na página 33.
- [44] D’ALESSANDRO, A. et al. Water-based supercapacitors with amino acid electrolytes: A green perspective for capacitance enhancement. **Batteries & Supercaps**, v. 7, n. 3, p. e202300458, 2024. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/batt.202300458>>. Citado na página 33.

- [45] ZHOU, H. et al. The preparation of porous carbon materials derived from bio-protic ionic liquid with application in flexible solid-state supercapacitors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 124023, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420320136>>. Citado na página 33.
- [46] HOSSAIN, A. Introduction to density functional theory. In: . [s.n.], 2004. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:44565934>>. Citado na página 33.
- [47] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado na página 33.
- [48] GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: Evolving structure–property relationships and expanding applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 20, p. 11379–11448, 2015. PMID: 26426209. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158>>. Citado na página 33.
- [49] HULICOVA-JURCAKOVA, D. et al. Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance. **Carbon**, v. 47, n. 6, p. 1576–1584, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309000864>>. Citado na página 33.
- [50] PANJA, T.; BHATTACHARJYA, D.; YU, J.-S. Nitrogen and phosphorus co-doped cubic ordered mesoporous carbon as a supercapacitor electrode material with extraordinary cyclic stability. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 18001–18009, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5TA04169D>>. Citado na página 33.
- [51] LI, K. et al. Effects of n mono- and n/p dual-doping on h₂o₂, oh generation, and mb electrochemical degradation efficiency of activated carbon fiber electrodes. **Chemosphere**, v. 193, p. 800–810, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517318878>>. Citado na página 33.
- [52] LI, Y. et al. Phosphorus-doped 3d carbon nanofiber aerogels derived from bacterial-cellulose for highly-efficient capacitive deionization. **Carbon**, v. 130, p. 377–383, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622318300356>>. Citado na página 33.
- [53] QIU, Y.; ZHANG, X.; YANG, S. High performance supercapacitors based on highly conductive nitrogen-doped graphene sheets. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 12554–12558, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21148J>>. Citado na página 33.
- [54] WANG, D. et al. A general approach for fabrication of nitrogen-doped graphene sheets and its application in supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 270–277, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979713010059>>. Citado na página 33.
- [55] XIA, K. et al. Facile and controllable synthesis of n/p co-doped graphene for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 365, p. 380–388, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317311655>>. Citado na página 33.
- [56] XIA, Q. et al. High energy and high power lithium-ion capacitors based on boron and nitrogen dual-doped 3d carbon nanofibers as both cathode and anode. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 22, p. 1701336, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201701336>>. Citado na página 33.

- [57] ZHAO, J. et al. Enabling high-volumetric-energy-density supercapacitors: designing open, low-tortuosity heteroatom-doped porous carbon-tube bundle electrodes. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 23085–23093, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7TA07010A>>. Citado na página 33.
- [58] WANG, H. et al. Facile synthesis of n/b co-doped hierarchically porous carbon materials based on threonine protic ionic liquids for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 380, p. 138230, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346862100520X>>. Citado na página 33.
- [59] YANG, L. et al. B/n-codoped carbon nanosheets derived from the self-assembly of chitosan–amino acid gels for greatly improved supercapacitor performances. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 16, p. 18692–18704, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.0c01655>>. Citado na página 33.
- [60] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E. Mixtures of amino-acid based ionic liquids and water. **Journal of Molecular Modeling**, v. 21, n. 9, p. 236, Aug 2015. ISSN 0948-5023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00894-015-2783-1>>. Citado na página 33.
- [61] CHEVROT, G.; FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. Protein remains stable at unusually high temperatures when solvated in aqueous mixtures of amino acid based ionic liquids. **Journal of molecular modeling**, Springer, v. 22, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00894-016-3123-9>>. Citado na página 33.
- [62] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E. Ionic clusters vs shear viscosity in aqueous amino acid ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 9, p. 3824–3828, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00392>>. Citado na página 33.
- [63] MOGHADAM, B. S. et al. Molecular dynamics simulation of amino acid ionic liquids near a graphene electrode: effects of alkyl side-chain length. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 33053–33067, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CP06659C>>. Citado na página 33.
- [64] HERRERA, C.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. A theoretical study on mixtures of amino acid-based ionic liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 10213–10223, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7CP08533H>>. Citado na página 34.
- [65] HERRERA, C. et al. Theoretical study on amino acid-based ionic pairs and their interaction with carbon nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 18, p. 9741–9757, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp500165t>>. Citado na página 34.
- [66] RAO, S. S.; GEJJI, S. P. Molecular insights accompanying aggregation in amino acid ionic liquids. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1057, p. 24–38, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X15000390>>. Citado na página 34.
- [67] WANG, R. et al. Systematic comparison of force fields for molecular dynamic simulation of au(111)/ionic liquid interfaces. **Fluid Phase Equilibria**, v. 463, p. 106–113, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381218300323>>. Citado na página 34.
- [68] KHALILI, B.; RIMAZ, M. Does interaction between an amino acid anion and methylimidazolium cation lead to a nanostructured ion pairs of [mim][aa] as an ionic liquid? **Journal**

- of **Molecular Liquids**, v. 229, p. 267–277, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216309898>>. Citado na página 34.
- [69] FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. The scaled-charge additive force field for amino acid based ionic liquids. **Chemical Physics Letters**, v. 616-617, p. 205–211, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261414009087>>. Citado na página 34.
- [70] FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. The force field for imidazolium-based ionic liquids: Novel anions with polar residues. **Chemical Physics Letters**, v. 633, p. 132–138, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926141500370X>>. Citado na página 34.
- [71] HARON, N. et al. Microstructures, interactions and dynamics properties studies of aqueous guanidinium triflate ionic liquid from molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 184–193, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216312879>>. Citado na página 34.
- [72] SIRJOOSINGH, A.; ALAVI, S.; WOO, T. K. Molecular dynamics simulations of equilibrium and transport properties of amino acid-based room temperature ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 23, p. 8103–8113, 2009. PMID: 19453132. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp808882s>>. Citado na página 34.
- [73] KOWSARI, M. H. et al. Molecular dynamics simulations of the structure and transport properties of tetra-butylphosphonium amino acid ionic liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 8826–8837, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CP02581J>>. Citado na página 34.
- [74] GAO, H. et al. Theoretical study on the structure and cation-anion interaction of amino acid cation based amino acid ionic liquid [pro]⁺[no³⁻]. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 37, p. 10243–10252, 2010. PMID: 20735121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp104775z>>. Citado na página 34.
- [75] ZHANG, Y. et al. Dft study on the structure and cation–anion interaction of amino acid ionic liquid of [c3mim]⁺[glu]. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 952, n. 1, p. 16–24, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128010002460>>. Citado na página 34.
- [76] RAZMKHAH, M. Effects of carboxylic group on bulk and electrical double layer properties of amino acid ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 299, p. 112158, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773221930683X>>. Citado na página 34.
- [77] HAGSHENAS, M. et al. Arginine-functionalized graphene oxide for green and high-performance symmetric supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 59, p. 30219–30229, 2021. Sustainable Energy and Environmental Protection. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921024289>>. Citado na página 34.
- [78] RAZMKHAH, M.; Hamed Mosavian, M. T.; MOOSAVI, F. Structural analysis of an amino acid ionic liquid: Bulk and electrical double layer. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 506–516, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218317641>>. Citado na página 34.

- [79] WANG, T. et al. Chitosan derived porous carbon prepared by amino acid proton salt for high-performance quasi-state-solid supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 462, p. 142292, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723010239>>. Citado na página 35.
- [80] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica 1**. 5. ed. São Paulo, Brazil: Edgard Blücher Ltda., 2013. Citado na página 37.
- [81] LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. S.l.: Pearson Education, 2001. ISBN 0582382106. Citado na página 37.
- [82] RAPAPORT, D. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521825689. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=iqDJ2hjQBMEC>>. Citado na página 37.
- [83] PREISIG, H. A.; GRIMES, B. A. **Molecular Dynamics Simulations in GRO-MACS: Project report**. 2017. Norwegian university of science and technology. TKP 4555 Advanced Simulation (Fall 2017). Citado 6 vezes nas páginas 37, 38 e 39.
- [84] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. Citado na página 37.
- [85] LUCAS, K. **Molecular Models for Fluids**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007. Citado na página 38.
- [86] ALLEN, M.; TILDESLEY, D. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford University Press, 2017. (Oxford science publications). ISBN 9780198803195. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=nlExDwAAQBAJ>>. Citado 6 vezes nas páginas 38, 41 e 49.
- [87] ANDRADE, D. X. d. **Versatilidade estrutural de aminoácidos agregados: design de nanomateriais orgânicos via dinâmica molecular**. 176 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2022. Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas. Disponível em: <<http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/12373>>. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- [88] JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja9621760>>. Citado na página 39.
- [89] CASE, D. et al. **Amber 2024**. 2024. University of California, San Francisco. Citado na página 39.
- [90] GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. C. **Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual**. Groningen, The Netherlands: Biomos, 1987. 1-221 p. Disponível em: <http://www.gromos.net/gromos87/GROMOS87_manual.pdf>. Citado na página 39.
- [91] ZHU, X.; LOPES, P. E. M.; MACKERELL, A. D. J. Recent developments and applications of the charmm force fields. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 167–185, Jan 2012. PMID: 23066428. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/wcms.74>>. Citado na página 39.
- [92] BEST, R. B. et al. Optimization of the additive charmm all-atom protein force field targeting improved sampling of the backbone ϕ , ψ and side-chain χ_1 and χ_2 dihedral angles.

- Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society, v. 8, n. 9, p. 3257–3273, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct300400x>>. Citado na página 39.
- [93] ALLINGER, N. L. **Molecular Structure: Understanding Steric and Electronic Effects from Molecular Mechanics**. S.l.: Wiley, 2010. ISBN 9780470195574. Citado na página 39.
- [94] VESELY, F. J. **Computational Physics: An Introduction**. [S.l.: s.n.], 2001. ISBN 978-1-4613-5500-7. Citado na página 40.
- [95] VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 159, p. 98–103, Jul 1967. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>>. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- [96] SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. , v. 76, n. 1, p. 637–649, jan. 1982. Citado na página 41.
- [97] ATKINS, P. **Chemical Principles. The Quest for Insight**. W.H. Freeman Company, 2005. (The Quest for Insight with Study Guide). ISBN 9780716770800,0716770806. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=6bc9fbb5355da08a9a028666df6c2969>>. Citado na página 43.
- [98] BROWN, T. et al. **Chemistry: The Central Science**. 12. ed. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2012. ISBN 9780321696724. Citado na página 43.
- [99] ABRAHAM, M. J. et al. Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. **SoftwareX**, v. 1-2, p. 19–25, 2015. ISSN 2352-7110. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352711015000059>>. Citado 4 vezes nas páginas 43, 47 e 49.
- [100] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. 3rd ed.. ed. New York, NY: Wiley, 1999. ISBN 9780471309321. Disponível em: <<http://cdsweb.cern.ch/record/490457>>. Citado 4 vezes nas páginas 43, 44 e 45.
- [101] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física III, Sears e Zemansky: Eletromagnetismo**. 14. ed. São Paulo, Brazil: Pearson Education do Brasil, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 43, 44, 45 e 46.
- [102] MARTÍNEZ, L. et al. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.21224>>. Citado na página 47.
- [103] JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 2, p. 926–935, 07 1983. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.445869>>. Citado na página 48.
- [104] PAEK, E. et al. On the origin of the enhanced supercapacitor performance of nitrogen-doped graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 117, n. 11, p. 5610–5616, mar 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp312490q>>. Citado na página 48.
- [105] BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 126, n. 1, p. 014101, jan 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2408420>>. Citado na página 49.

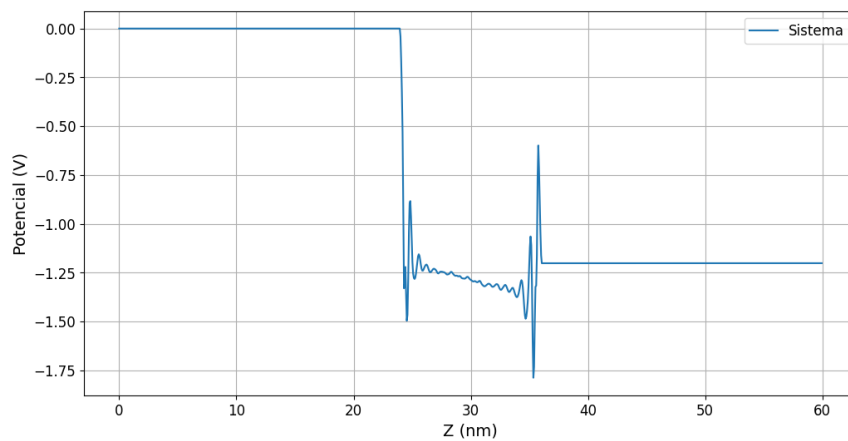
- [106] HESS, B. et al. Lincs: A linear constraint solver for molecular simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 18, n. 12, p. 1463–1472, 1997. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291096-987X%28199709%2918%3A12%3C1463%3A%3AAID-JCC4%3E3.0.CO%3B2-H>>. Citado na página 49.
- [107] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263785596000185>>. Citado na página 49.
- [108] WILLIAMS, T.; KELLEY, C.; many others. **Gnuplot 4.6: an interactive plotting program**. 2013. <<http://gnuplot.sourceforge.net/>>. Citado 4 vezes nas páginas 58, 61, 67 e 75.
- [109] VIVEKCHAND, S. R. C. et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors. **Journal of Chemical Sciences**, v. 120, p. 9–13, 2008. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:55312674>>. Citado na página 61.
- [110] KIM, T. Y. et al. High-performance supercapacitors based on poly(ionic liquid)-modified graphene electrodes. **ACS nano**, v. 5 1, p. 436–42, 2011. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:39549133>>. Citado na página 61.
- [111] ISHIMOTO, S. et al. Degradation responses of activated-carbon-based edlcs for higher voltage operation and their factors. **Journal of The Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, Inc., v. 156, n. 7, p. A563, may 2009. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1149/1.3126423>>. Citado na página 61.
- [112] SIGMA-ALDRICH. **Página do Produto L-Alanina Sigma-Aldrich**. Acessado em 10 de abril de 2024. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/a7627>>. Citado na página 90.
- [113] SIGMA-ALDRICH. **Página do Produto L-Valina Sigma-Aldrich**. Acessado em 10 de abril de 2024. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/v0500>>. Citado na página 91.
- [114] SIGMA-ALDRICH. **Página do Produto L-Leucina Sigma-Aldrich**. Acessado em 15 de julho de 2024. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/w329703>>. Citado na página 91.
- [115] SIGMA-ALDRICH. **Página do Produto L-Isoeucina Sigma-Aldrich**. Acessado em 15 de julho de 2024. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/w527602>>. Citado na página 91.
- [116] BATISSE, N.; RAYMUNDO-PIÑERO, E. A self-standing hydrogel neutral electrolyte for high voltage and safe flexible supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 348, p. 168–174, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317302896>>. Citado 3 vezes nas páginas 91 e 92.
- [117] WEI, J. et al. Water-deactivated polyelectrolyte hydrogel electrolytes for flexible high-voltage supercapacitors. **ChemSusChem**, v. 11, n. 19, p. 3410–3415, 2018. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201801277>>. Citado 3 vezes nas páginas 91 e 92.
- [118] HUANG, C.-W. et al. Gel electrolyte derived from poly(ethylene glycol) blending poly(acrylonitrile) applicable to roll-to-roll assembly of electric double layer capacitors. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4677–4685, 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201201342>>. Citado 3 vezes nas páginas 91 e 92.

- [119] DENSCHIKOV, K. et al. 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 25, p. 7506–7510, 2010. ENHANCED ELECTROCHEMICAL CAPACITORS. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610004676>>. Citado 3 vezes nas páginas 91 e 92.
- [120] KAUR, G.; SIVASUBRAMANIAN, S. C.; DALVI, A. Solid-state supercapacitors using ionic liquid dispersed li+-nanosons as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 434, p. 141311, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468622014682>>. Citado 3 vezes nas páginas 91 e 92.
- [121] SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J. The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. **Environmental Science & Technology**, American Chemical Society, v. 1, n. 3, p. 228–234, 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es60003a003>>. Citado na página 91.
- [122] KNAPPE, D. Chapter 9 - surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants. In: NEWCOMBE, G.; DIXON, D. (Ed.). **Interface Science in Drinking Water Treatment**. Elsevier, 2006, (Interface Science and Technology, v. 10). p. 155–177. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428506800785>>. Citado na página 91.
- [123] SILVA, L. de S.; CHAGAS, H. de A.; COLHERINHAS, G. Sustainable supercapacitors using advanced hydrated amino acid ionic liquids: A novel approach to biodegradable energy storage. **Journal of Molecular Liquids**, v. 417, p. 126638, 2025. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732224026990>>. Citado na página 95.

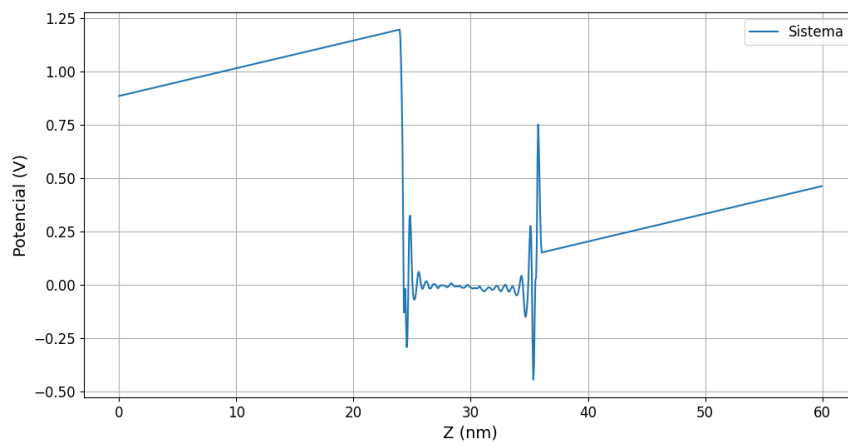
APÊNDICES

PERFIL DE POTENCIAL $\Phi(z)$ AO LONGO DO EIXO

Neste apêndice é apresentado o perfil de potencial $\Phi(z)$ ao longo do eixo antes e posterior ao ajuste conforme discutido na Capítulo 2.



(a)



(b)

Figura A.1: Representação do perfil do potencial $\Phi(z)$ ao longo do eixo: (a) sem ajuste dos dados; (b) com ajuste dos dados.

VERIFICAÇÃO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DOS SCs

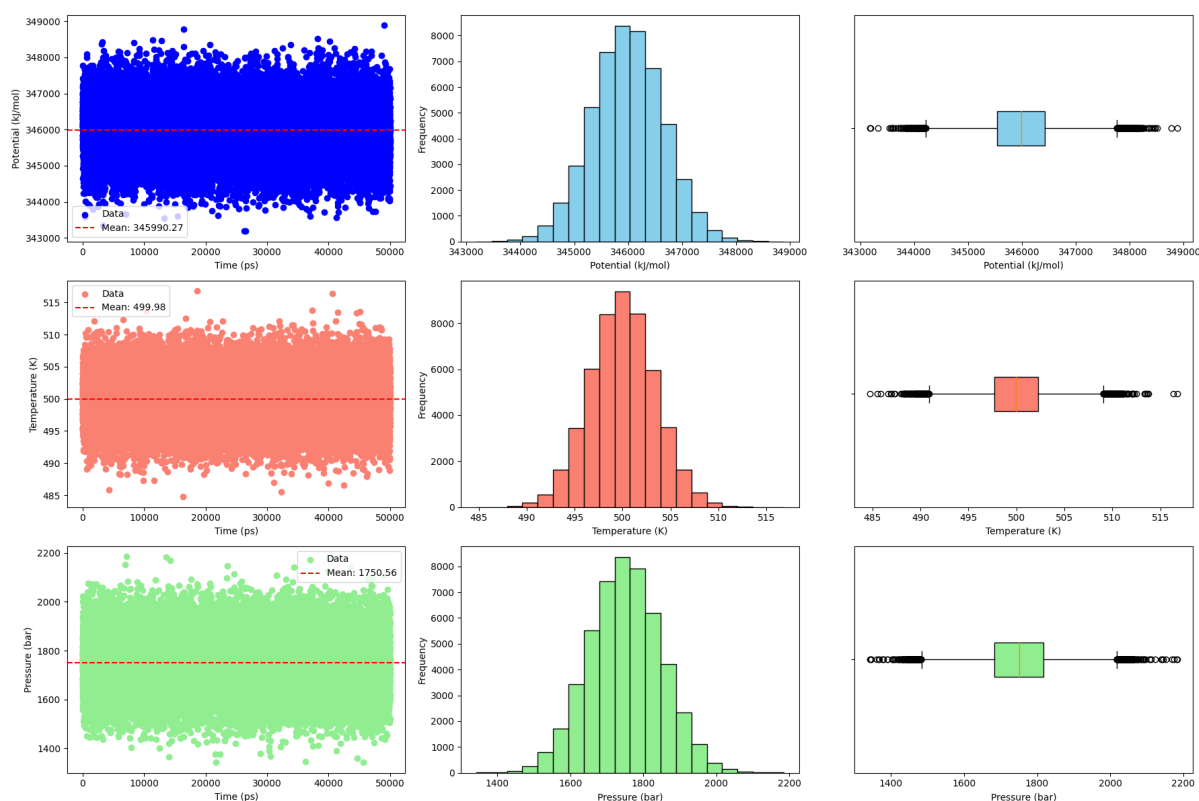


Figura B.1: Exemplo de verificação para checagem do equilíbrio termodinâmico. Estão representados o comportamento do potencial, pressão e temperatura ao longo da simulação para [Emim][Ala] com densidade superficial de carga $\sigma=0.00 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

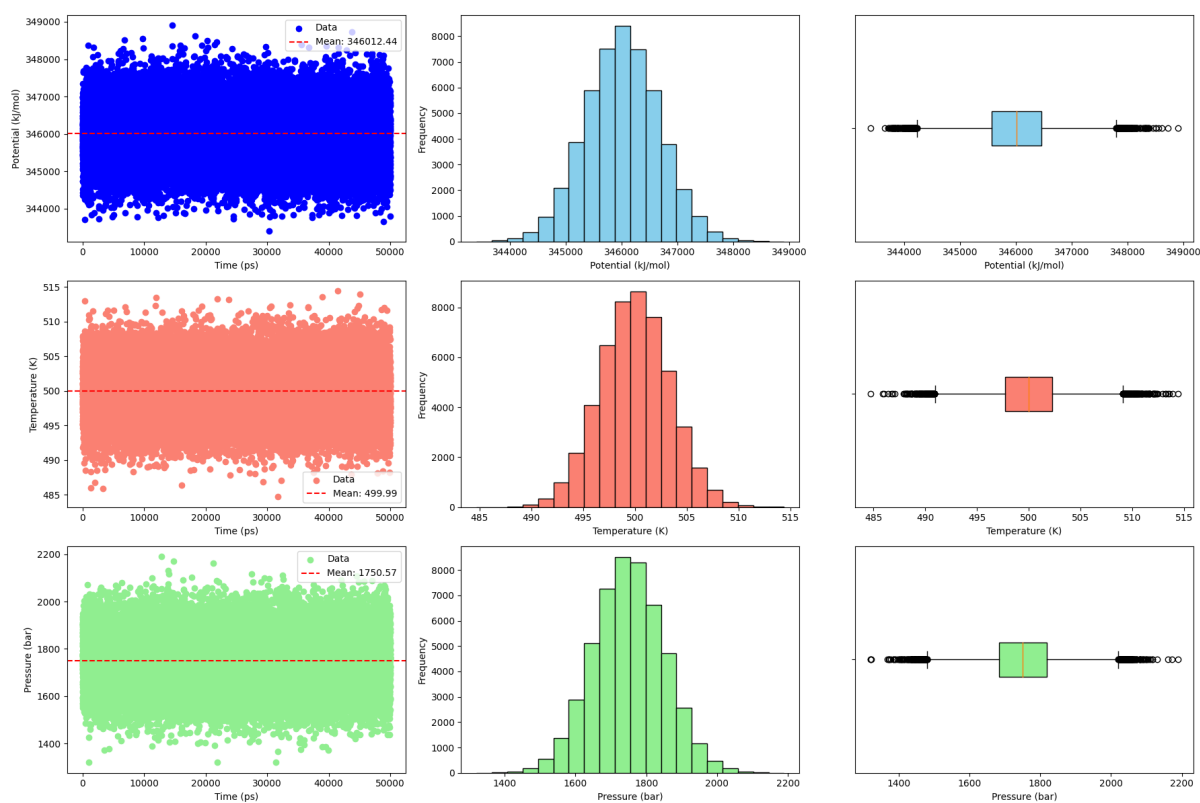


Figura B.2: Exemplo de verificação para checagem do equilíbrio termodinâmico. Estão representados o comportamento do potencial, pressão e temperatura ao longo da simulação para [Emim][Ala] com densidade superficial de carga $\sigma = 2.40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

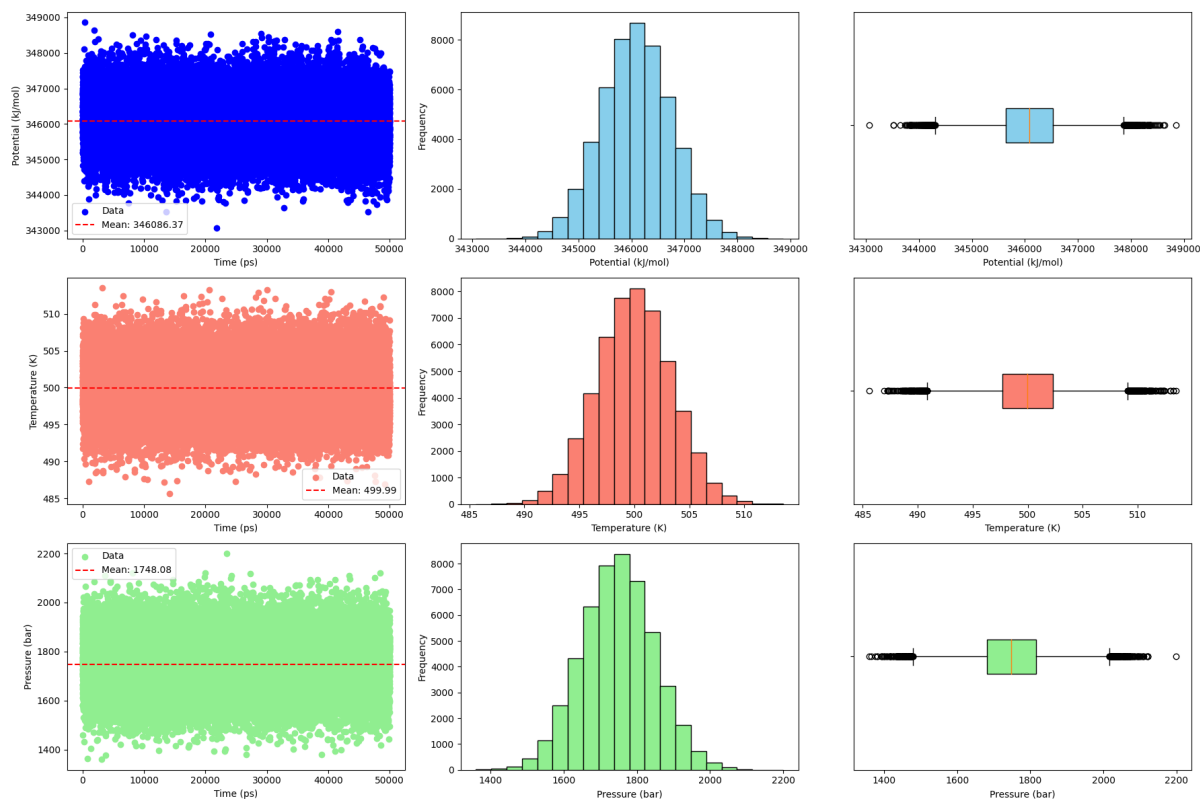


Figura B.3: Exemplo de verificação para checagem do equilíbrio termodinâmico. Estão representados o comportamento do potencial, pressão e temperatura ao longo da simulação para [Emim][Ala] com densidade superficial de carga $\sigma=4.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

DENSIDADE DE NÚMERO NORMALIZADA AO LONGO DA COORDENADA Z

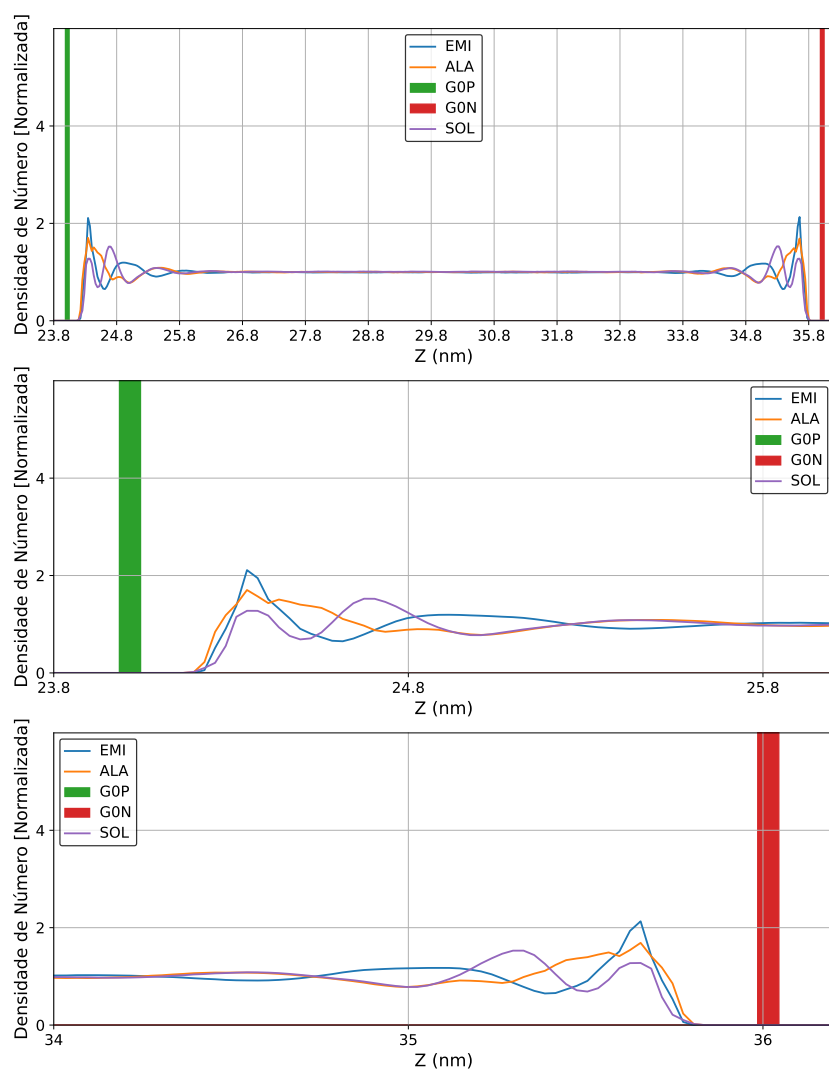


Figura C.1: Densidade de número de moléculas normalizada a fim de verificar a formação da EDL para [Emim][Ala] + 40% H_2O com densidade superficial de carga $\sigma=0.00 \mu C/cm^2$.

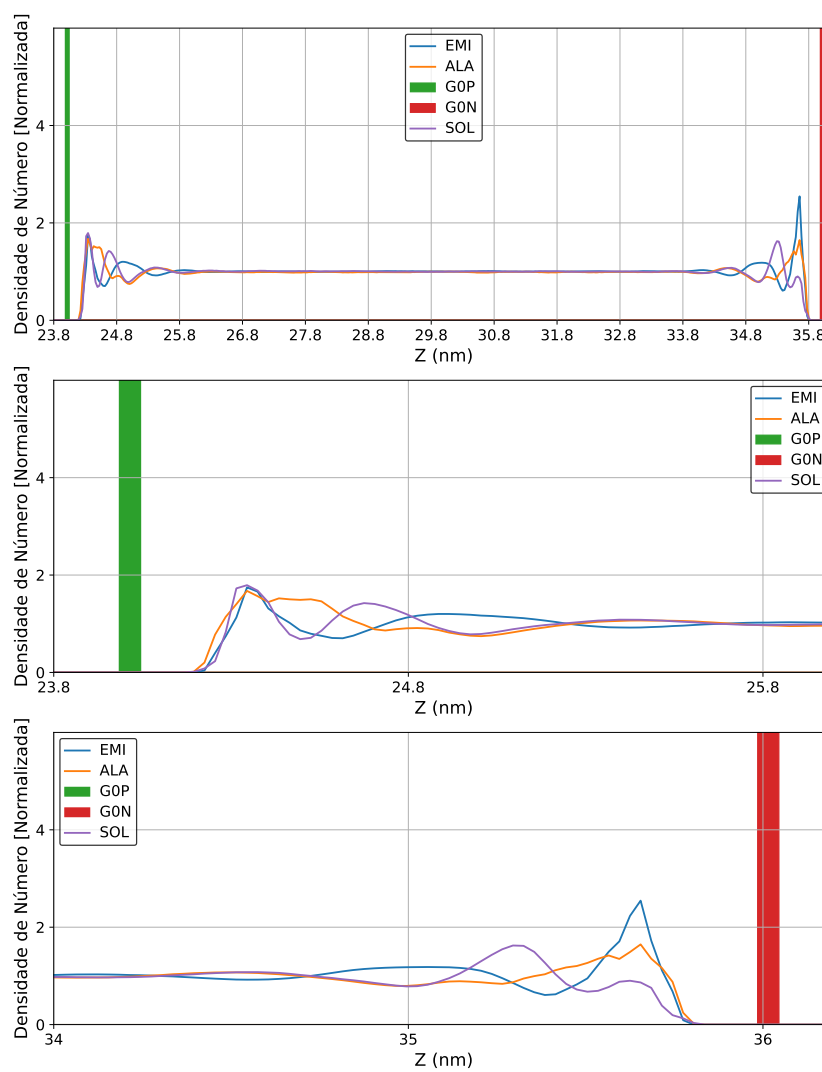


Figura C.2: Densidade de número de moléculas normalizada a fim de verificar a formação da EDL para [Emim][Ala] + 40% H_2O com densidade superficial de carga $\sigma = 2.40 \mu C/cm^2$.

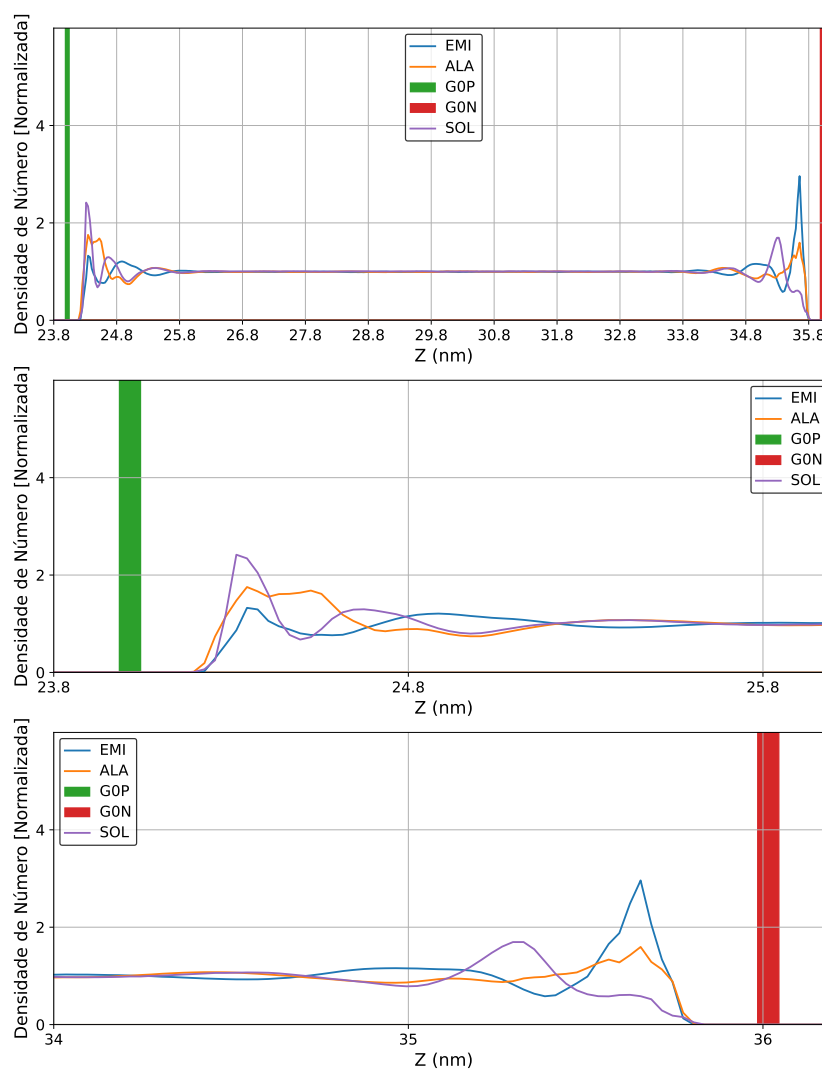


Figura C.3: Densidade de número de moléculas normalizada a fim de verificar a formação da EDL para [Emim][Ala] + 40% H_2O com densidade superficial de carga $\sigma=4.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

CÓDIGOS UTILIZADOS NO TRABALHO

Código D.1: Código Gnuplot para análise de densidade gravimétrica

```
1 reset
2 set encoding utf8
3
4 ##### PORTUGUES
5 #####
6 set decimalsign ','
7
8 ##### OPCOES
9 #####
10 ##### X
11 #####
12 set xrange [0:3]
13 set xlabel "{/Symbol D(DF)} (V)"
14 set format x "%.1f"
15 set xtics .5
16 set mxtics
17
18 ##### Y
19 #####
20 set yrange [0:10]
21 set format y "%.0f"
22 set ytics 2
23 set mytics
```

```
23 ##### LEGENDA
    #####
24 set key left top
25 set key box
26 set key height .5
27 set key samplen 1 spacing 1.5 font ",15"
28
29 ##### ESTILOS DE LINHA
    #####
30
31 # DEEPPINK      -> '#FF1493'
32 # RED          -> '#FF0000' pt 7
33 # CINZA        -> '#595959' pt 5
34 # AZULCLARO    -> '#00E0FF'
35 # DEEPSKYBLUE  -> '#00BFFF' pt 6
36 # YELLOW       -> '#FFFF00'
37 # GOLD         -> '#FFD700' pt 4
38 # ROXO         -> '#A600A6'
39 # DARKVIOLET   -> '#9400D3' pt 3
40 # LIME         -> '#00FF00'
41 # FORESTGREEN  -> '#228B22'
42 # GREEN        -> '#008000' pt 2
43 # LARANJA      -> '#FF8000'
44 # DARKORANGE   -> '#FF8C00' pt 1
45 # ORANGE       -> '#FFA500'
46 # CADETBLUE    -> '#5F9EA0'
47 # BLUE         -> '#0000FF'
48 # MEDIUMBLUE  -> '#0000CD'
49 # BLACK        -> '#000000'
50 # DARKGRAY     -> '#A9A9A9'
51 # TIJOLO      -> '#FF4000'
52
53 ## STYLE 1 -> BLACK ##
54 set style line 1 lw 2 lc '#000000'
55
56 ## STYLE 2 -> CADETBLUE ##
57 set style line 2 lw 3.5 lc '#5F9EA0'
58
59 ## STYLE 3 -> DARKVIOLET ##
60 set style line 3 lw 3.5 lc '#9400D3' pt 4 ps 1.75
61
```

```
62 ## STYLE 4 -> DARKGRAY ##
63 set style line 4 lw 1 lc '#A9A9A9'
64
65 ## STYLE 5 -> BLUE ##
66 set style line 5 lw 3.5 lc '#0000FF' pt 6 ps 1.75
67
68 ## STYLE 6 -> BLACK ##
69 set style line 6 lw 3.5 lc '#000000' pt 12 ps 1.75
70
71 ## STYLE 7 -> TIJOLO ##
72 set style line 7 lw 3.5 lc '#FF4000' pt 8 ps 1.75
73
74 ## STYLE 8 -> DARKPINK ##
75 set style line 8 lw 3.5 lc '#FF1493' pt 10 ps 1.75
76
77 ## STYLE 9 -> FORESTGREEN ##
78 set style line 9 lw 3.5 lc '#228B22' pt 14 ps 1.75
79
80 set origin 0.0,0.0
81 set size 1.,1.
82
83 set grid back ls 4
84
85 ##### PLOT#####
86
87 ##### MODEL-1 #####
88 f1(x) = A1*x**2
89
90 A1=0.7790
91
92 ##### MODEL-2 #####
93 f2(x) = A2*x**2
94
95 A2=0.8131
96 ##### MODEL-3 #####
97 f3(x) = A3*x**2
98
99 A3=0.8418
100
101 ##### MODEL-4 #####
102 f4(x) = A4*x**2
```

```

103
104 A4=0.8846
105
106 ##### MODEL-4 #####
107 f5(x) = A5*x**2
108
109 A5=0.9269
110
111 ##### MODEL-4 #####
112 f6(x) = A6*x**2
113
114 A6=1.0949
115
116 ##### OPCOES #####
117
118 set terminal postscript eps enhanced color size 8.5cm, 8.5cm font
119         ",20"
120
121 set output 'EMIM_ALA_DDV_X_Um.eps'
122
123 set size 1.5,1
124 set ylabel "u_m (J/g)"
125 set format y "%.1f"
126 set mytics
127
128 p "M1_DDV_X_Um.dat" u 1:2 t '[Emim][Ala]' w p ls 3, \
129   f1(x) ti sprintf('g(x)=%5.4fx^2', A1) w l ls 3, \
130   "M2_DDV_X_Um.dat" u 1:2 t '[Emim][Ala] + 10% H_20' w p ls 5, \
131   f2(x) ti sprintf('g(x)=%5.4fx^2', A2) w l ls 5, \
132   "M3_DDV_X_Um.dat" u 1:2 t '[Emim][Ala] + 20% H_20' w p ls 6, \
133   f3(x) ti sprintf('g(x)=%5.4fx^2', A3) w l ls 6, \
134   "M4_DDV_X_Um.dat" u 1:2 t '[Emim][Ala] + 30% H_20' w p ls 7, \
135   f4(x) ti sprintf('g(x)=%5.4fx^2', A4) w l ls 7, \
136   "M5_DDV_X_Um.dat" u 1:2 t '[Emim][Ala] + 40% H_20' w p ls 8, \
137   f5(x) ti sprintf('g(x)=%5.4fx^2', A5) w l ls 8, \
138   "M6_DDV_X_Um.dat" u 1:2 t '[Emim][Ala] + 90% H_20' w p ls 9, \
139   f6(x) ti sprintf('g(x)=%5.4fx^2', A6) w l ls 9

```

Código D.2: Código Octave para ajuste do potencial eletrostático

```

1
2 clear all;
3

```

```
4 dx=3.0;
5
6 %Le o arquivo de entrada com o potencial antes do ajuste
7 fname=sprintf('POTENCIAL-030.dat');
8
9 mat=load(fname);
10 x=mat(:,1)';
11 y=mat(:,2)';
12
13 %Define a regioa central do SC
14 meio=(x(length(x)) + x(1)) / 2;
15 idx1=find(x>meio-dx & x<meio+dx);
16 x1=x(idx1);
17 y1=y(idx1);
18
19 %Define a reta que ajusta o potencial
20 m=(y1(length(y1)) - y1(1)) / (x1(length(x1)) - x1(1));
21 b=y1(1) - m*x1(1);
22 y2=m*x+b;
23 y3=y-y2;
24
25 %Plot do potencial antes do ajuste
26 subplot(2,1,1);
27 plot(x,y);
28 hold on;
29
30 %Plot do potencial depois do ajuste
31 subplot(2,1,2);
32 plot(y,y3);
33 hold on;
34
35 %Abre o arquivo de saida com o potencial ajustado
36 frame2=sprintf('POTENCIAL-030-OK.dat');
37 stream=fopen(frame2,'w');
38
39 %Escreve os dados no arquivo de saida
40 for i=1:length(x)
41     fprintf(stream, '%.10f\t%.10f\n',x(i),y3(i));
42 end
43
44 fclose(stream);
```

Código D.3: Código bash para análise de LHs

```
1 #!/bin/bash
2
3 echo "Para utilizar esse programa voc deve ter uma pasta com o seu
   campo de for a na pasta de simula o"
4 echo "Voc deve nomear os arquivos .itp como est o descritos na sua
   CONF-START, por exemplo, ALA, EMI, VAL etc."
5 echo "A sua pasta do campo de for a deve seguir o padr o charmm36.
   ff, opls.ff etc."
6 echo "Voc tamb m precisa colocar o arquivo .itp do eletrodo no
   seguinte padr o GRAFENO-POS.itp, GRAFENO-NEG.itp, GRAFINO-POS.itp
   ou GRAFINO-NEG.itp"
7 echo "Nas suas simula es voc deve se referir ao eletrodo
   positivo como GOP e ao negativo como GON para que o c digo
   funcione"
8 echo "O arquivo de topologia deve ter o nome topol.trr e o nome da
   trajet ria traj_comp.xtc"
9
10 echo "Digite o campo de for a utilizado na simula o (ex.:
   charmm36, opls etc.):"
11 read forcefield
12
13 echo "Qual eletrodo voc est utilizando? (escreva em letras
   mai sculas obedecendo o padr o ex.: GRAFENO, GRAFINO, GRAFIDINO)
   "
14 read eletrodo
15
16 echo "Digite o n mero de configura es a serem analisadas:"
17 read total_configs
18
19 echo "Digite o primeiro componente do seu sistema (ex.: EMI)"
20 read comp1
21
22 echo "Digite o segundo componente do seu sistema (ex.: ALA)"
23 read comp2
24
25 echo "Digite o terceiro componente do seu sistema (ex.: SOL)"
26 read comp3
27
28 echo "Digite o n. de tomos do seu primeiro componente:"
29 read n_compl
```

```
30
31 echo "Digite o n. de tomos do seu segundo componente:"
32 read n_comp2
33
34 echo "Digite o n. de tomos do seu terceiro componente:"
35 read n_comp3
36
37 echo "Quantas configura es foram salvas no total na sua
    simula o de produ o?"
38 read n_configs
39
40 echo "Digite o primeiro componente para as h_bonds serem analisadas:
    (ex.: ALA)"
41 read HB_1
42
43 echo "Digite o segundo componente para as h_bonds serem analisadas: (
    ex.: ALA)"
44 read HB_2
45
46 # Nome do arquivo de traj e topol
47 traj="traj_comp.xtc"
48 topol="topol.tpr"
49 skip_value=$(( $n_configs / $total_configs ))
50 mkdir HB
51 mkdir TOPOLS
52 mkdir TOPOLS/TOPOLS_E
53 mkdir TOPOLS/TOPOLS_D
54 mkdir TOPOLS/TOPOLS_B
55 mkdir INDEX_E
56 mkdir INDEX_D
57 mkdir INDEX_B
58 mkdir CONFS
59 mkdir CONFS/CONFS_E
60 mkdir CONFS/CONFS_D
61 mkdir CONFS/CONFS_B
62
63
64 # Cabe alho no arquivo de sa da
65 echo "CONF, HB_E, HB_B, HB_D" > HB/H_BONDS.txt
66 echo "CONF, $comp1, $comp2, $comp3" >> N_MOL_E.txt
67 echo "CONF, $comp1, $comp2, $comp3" >> N_MOL_D.txt
```

```

68 echo "CONF,$comp1,$comp2,$comp3" >> N_MOL_B.txt
69
70 # Define um arquivo que seleciona os grupos que ser o analisados nas
    H_Bond
71 echo "$HB_1" >> SELEC_HB.txt
72 echo "$HB_2" >> SELEC_HB.txt
73
74
75 echo "0" | gmx trjconv -f $traj -s $topol -o CONFS/conf_.gro -skip
    $skip_value -pbc mol -sep
76 # Loop sobre todas as configura es
77 for i in $(seq 0 $total_configs); do
78     # Formata o n mero da configura o com zeros esquerda
79     num=$(printf "%01d" $i)
80
81     # Arquivo de sa da para cada configura o .gro
82     conf_file="conf_${num}.gro"
83
84     # Isso aqui gera o ndice para o lado esquerdo (0 a 2 nm)
85     gmx select -f CONFS/$conf_file -s $topol -on INDEX_E/index_${num}E.
        ndx -select "z < 26.0" -selrpos whole_mol_com
86
87     #Isso aqui transforma cada conf em uma conf especifica do lado
        para o index poder ser editado
88     gmx trjconv -f CONFS/$conf_file -o CONFS/CONFS_E/conf_${num}E.gro -
        n INDEX_E/index_${num}E.ndx -pbc mol
89
90     # Automatiza a cria o de res duos especificos para o lado ESQ
91 echo "del 0" >> make_ndx_input_E.txt
92 echo "r $comp1" >> make_ndx_input_E.txt # Seleciona EMI
93 echo "r $comp2" >> make_ndx_input_E.txt # Seleciona ALA
94 echo "r $comp3" >> make_ndx_input_E.txt
95 echo "r GOP" >> make_ndx_input_E.txt # Seleciona GOP
96 echo "r $comp1 $comp2 $comp3 GOP" >> make_ndx_input_E.txt
97 echo "name 4 system" >> make_ndx_input_E.txt
98 echo "q" >> make_ndx_input_E.txt # Salva e sai
99
100 gmx make_ndx -f CONFS/CONFS_E/conf_${num}E.gro -n INDEX_E/index_${
    num}E.ndx -o INDEX_E/index_${num}E.ndx < make_ndx_input_E.txt
101 rm INDEX_E/*.*. *
102

```

```

103 count_comp1_E=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_E/conf_${num}E.gro | grep
    -c "$comp1")
104 count_comp2_E=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_E/conf_${num}E.gro | grep
    -c "$comp2")
105 count_comp3_E=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_E/conf_${num}E.gro | grep
    -c "$comp3")
106
107 n_comp1_E=$((count_comp1_E / n_comp1))
108 n_comp2_E=$((count_comp2_E / n_comp2))
109 n_comp3_E=$((count_comp3_E / n_comp3))
110
111 # Cria o dos arquivos de topologia
112 cat <<EOF > TOPOLS/TOPOLS_E/topol_${num}E.top
113 ; Include forcefield parameters
114 #include "../../$forcefield.ff/forcefield.itp"
115 #include "../../$forcefield.ff/$comp1.itp"
116 #include "../../$forcefield.ff/$comp2.itp"
117 #include "../../$forcefield.ff/$comp3.itp"
118 #include "../../$forcefield.ff/$eletrodo-POS.itp"
119
120 [ system ]
121 ; Name
122 SUPERCAPACITOR -> $comp1, $comp2 E $comp3
123
124 [ molecules ]
125 ; Compound          #mols
126 $comp1              $n_comp1_E
127 $comp2              $n_comp2_E
128 $comp3              $n_comp3_E
129 GOP                 1
130 EOF
131
132 compilador_E=$(gmx grompp -f GROMPP-06-E.mdp -c CONFS/CONFS_E/
    conf_${num}E.gro -p TOPOLS/TOPOLS_E/topol_${num}E.top -o TOPOLS/
    TOPOLS_E/topol_${num}E.tpr -maxwarn 10 -n INDEX_E/index_${num}E.
    ndx)
133
134 hb_ladoE=$(gmx hbond -f CONFS/CONFS_E/conf_${num}E.gro -s TOPOLS/
    TOPOLS_E/topol_${num}E.tpr -n INDEX_E/index_${num}E.ndx -num HB/
    HB_${num}E.xvg < SELEC_HB.txt 2>&1 | grep "Average number of
    hbonds per timeframe" | awk '{print $7}')

```

```

135
136
137 # Isso aqui gera o ndice para o lado direito (10 a 12 nm)
138 gmx select -f CONFS/$conf_file -s $topol -on INDEX_D/index_${num}D.
      ndx -select "z > 34.0" -selrpos whole_mol_com
139 gmx trjconv -f CONFS/$conf_file -o CONFS/CONFS_D/conf_${num}D.gro -
      n INDEX_D/index_${num}D.ndx -pbc mol
140
141 # Automatiza a cria o de res duos especificos para o lado DIR
142 echo "del 0" >> make_ndx_input_D.txt
143 echo "r $comp1" >> make_ndx_input_D.txt # Seleciona EMI
144 echo "r $comp2" >> make_ndx_input_D.txt
145 echo "r $comp3" >> make_ndx_input_D.txt # Seleciona ALA
146 echo "r GON" >> make_ndx_input_D.txt # Seleciona GON
147 echo "r $comp1 $comp2 $comp3 GON" >> make_ndx_input_D.txt
148 echo "name 4 system" >> make_ndx_input_D.txt
149 echo "q" >> make_ndx_input_D.txt # Salva e sai
150
151 gmx make_ndx -f CONFS/CONFS_D/conf_${num}D.gro -n INDEX_D/index_${
      num}D.ndx -o INDEX_D/index_${num}D.ndx < make_ndx_input_D.txt
152 rm INDEX_D/*.*.*
153
154 count_comp1_D=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_D/conf_${num}D.gro | grep
      -c "$comp1")
155 count_comp2_D=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_D/conf_${num}D.gro | grep
      -c "$comp2")
156 count_comp3_D=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_D/conf_${num}D.gro | grep
      -c "$comp3")
157
158 n_comp1_D=$((count_comp1_D / n_comp1))
159 n_comp2_D=$((count_comp2_D / n_comp2))
160 n_comp3_D=$((count_comp3_D / n_comp3))
161
162 cat <<EOF > TOPOLS/TOPOLS_D/topol_${num}D.top
163 ; Include forcefield parameters
164 #include "../../$forcefield.ff/forcefield.itp"
165 #include "../../$forcefield.ff/$comp1.itp"
166 #include "../../$forcefield.ff/$comp2.itp"
167 #include "../../$forcefield.ff/$comp3.itp"
168 #include "../../$forcefield.ff/$eletrodo-NEG.itp"
169

```

```

170 [ system ]
171 ; Name
172 SUPERCAPACITOR -> $comp1, $comp2 E $comp3
173
174 [ molecules ]
175 ; Compound          #mols
176 $comp1              $n_comp1_D
177 $comp2              $n_comp2_D
178 $comp3              $n_comp3_D
179 GON                  1
180 EOF
181
182 # H_BOND lado esquerdo
183 compilador_D=$(gmx grompp -f GROMPP-06-D.mdp -c CONFS/CONFS_D/
184   conf_${num}D.gro -p TOPOLS/TOPOLS_D/topol_${num}D.top -o TOPOLS/
185   TOPOLS_D/topol_${num}D.tpr -maxwarn 10 -n INDEX_D/index_${num}D.
186   ndx)
187
188 # H_BOND lado direito
189 hb_ladoD=$(gmx hbond -f CONFS/CONFS_D/conf_${num}D.gro -s TOPOLS/
190   TOPOLS_D/topol_${num}D.tpr -n INDEX_D/index_${num}D.ndx -num HB/
191   HB_${num}D.xvg < SELEC_HB.txt 2>&1 | grep "Average number of
192   hbonds per timeframe" | awk '{print $7}')
193
194 # Isso aqui gera o ndice para o bulk (2 a 10 nm)
195 gmx select -f CONFS/$conf_file -s $topol -on INDEX_B/index_${num}B.
196   ndx -select "z >= 26.0 and z <= 34.0" -selrpos whole_mol_com
197 gmx trjconv -f CONFS/$conf_file -o CONFS/CONFS_B/conf_${num}B.gro -
198   n INDEX_B/index_${num}B.ndx -pbc mol
199
200 # Automatiza a cria o de res duos especificos para o BULK
201 echo "del 0" >> make_ndx_input_B.txt
202 echo "r $comp1" >> make_ndx_input_B.txt # Seleciona EMI
203 echo "r $comp2" >> make_ndx_input_B.txt
204 echo "r $comp3" >> make_ndx_input_B.txt # Seleciona ALA
205 echo "r $comp1 $comp2 $comp3" >> make_ndx_input_B.txt
206 echo "name 3 system" >> make_ndx_input_B.txt
207 echo "q" >> make_ndx_input_B.txt # Salva e sai
208
209 gmx make_ndx -f CONFS/CONFS_B/conf_${num}B.gro -n INDEX_B/index_${

```

```

num}B.ndx -o INDEX_B/index_${num}B.ndx < make_ndx_input_B.txt
203 rm INDEX_B/*.**.*
204
205 # CONTA O N MERO DE TOMOS DE EMI, ALA E SOL EM CADA CONF (ignora
    as duas primeiras e a ltima linha)
206
207
208 count_comp1_B=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_B/conf_${num}B.gro | grep
    -c "$comp1")
209 count_comp2_B=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_B/conf_${num}B.gro | grep
    -c "$comp2")
210 count_comp3_B=$(sed '1,2d;$d' CONFS/CONFS_B/conf_${num}B.gro | grep
    -c "$comp3")
211
212 # Calcular o n mero de mol culas (dividir o n mero de tomos pelo
    n mero de tomos por mol cula)
213
214
215 n_comp1_B=$((count_comp1_B / n_comp1))
216 n_comp2_B=$((count_comp2_B / n_comp2))
217 n_comp3_B=$((count_comp3_B / n_comp3))
218
219 cat <<EOF > TOPOLS/TOPOLS_B/topol_${num}B.top
220 ; Include forcefield parameters
221 #include "../../$forcefield.ff/forcefield.itp"
222 #include "../../$forcefield.ff/$comp1.itp"
223 #include "../../$forcefield.ff/$comp2.itp"
224 #include "../../$forcefield.ff/$comp3.itp"
225
226 [ system ]
227 ; Name
228 SUPERCAPACITOR -> $comp1, $comp2 E $comp3
229
230 [ molecules ]
231 ; Compound          #mols
232 $comp1              $n_comp1_B
233 $comp2              $n_comp2_B
234 $comp3              $n_comp3_B
235 EOF
236
237 # H_BOND bulk

```

```
238 compilador_B=$(gmx grompp -f GROMPP-06-B.mdp -c CONFS/CONFS_B/  
    conf_${num}B.gro -p TOPOLS/TOPOLS_B/topol_${num}B.top -o TOPOLS/  
    TOPOLS_B/topol_${num}B.tpr -maxwarn 10 -n INDEX_B/index_${num}B.  
    ndx)  
239  
240 hb_bulk=$(gmx hbond -f CONFS/CONFS_B/conf_${num}B.gro -s TOPOLS/  
    TOPOLS_B/topol_${num}B.tpr -n INDEX_B/index_${num}B.ndx -num HB/  
    HB_${num}B.xvg < SELEC_HB.txt 2>&1 | grep "Average number of  
    hbonds per timeframe" | awk '{print $7}')  
241  
242  
243 # Sa da  
244 echo "conf${num}, ${hb_ladoE}, ${hb_bulk}, ${hb_ladoD}" >> HB/  
    H_BONDS.txt  
245 # Contagem e grava o do n mero de mol culas no lado esquerdo  
246 echo "conf${num},${n_comp1_E},${n_comp2_E},${n_comp3_E}" >> N_MOL_E  
    .txt  
247 # Contagem e grava o do n mero de mol culas no lado direito  
248 echo "conf${num},${n_comp1_D},${n_comp2_D},${n_comp3_D}" >> N_MOL_D  
    .txt  
249 # Contagem e grava o do n mero de mol culas no bulk  
250 echo "conf${num},${n_comp1_B},${n_comp2_B},${n_comp3_B}" >> N_MOL_B  
    .txt  
251 done
```



TRABALHO PUBLICADO

Neste apêndice, apresenta-se o artigo publicado na *Journal of Molecular Liquids*, elaborado em colaboração com o Me. Henrique de Araújo Chagas e o Dr. Guilherme Colherinhas de Oliveira, o qual está diretamente relacionado a esta dissertação, disponível em <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126638>.



Sustainable supercapacitors using advanced hydrated amino acid ionic liquids: A novel approach to biodegradable energy storage

Lucas de S. Silva^a, Henrique de A. Chagas^a, G. Colherinhas^{a,*}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia, GO, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Energy storage
Amino acid electrolyte
Graphene electrodes
Supercapacitors
Hydration

ABSTRACT

In this work, we explore the concepts of molecular dynamics (MD) to investigate the energy storage capacity of supercapacitors (SCs) composed of amino acid-based ionic liquids (AAILs) as pure and hydrated electrolytes, and graphene electrodes. The choice to use AAILs is motivated by environmental concerns, as these compounds are biodegradable. We focused our efforts on models composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium (emim) combined with alanine (ala), valine (val), leucine (leu), and isoleucine (ile). Furthermore, we aimed to optimize the biodegradable properties by considering different hydration levels of the electrolyte. We analyzed the models subjected to hydration in proportions of 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, and 90 %. This research addresses the lack of detailed studies on the effect of hydration on AAIL electrolytes in supercapacitors, evaluating their impact on energy storage and electric double layer (EDL) formation, and highlights the potential of AAILs as electrolytes for supercapacitors, offering a biodegradable option for energy storage without a loss of efficiency. The results obtained showed capacitances between 2.29 and 2.71 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, and gravimetric energy densities ranging from 4.4 to 4.8 J/g for electrolytes with high ion concentrations, and from 6.5 to 6.8 J/g for devices with low ion concentration electrolytes. These values indicate excellent potential for application in the context of energy storage, reinforcing the viability of AAILs as an environmentally friendly and efficient solution for supercapacitors.

Figura E.1: Apresentação do artigo *Sustainable supercapacitors using advanced hydrated amino acid ionic liquids: A novel approach to biodegradable energy storage* publicado na *Journal of Molecular Liquids*.