

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

Katiúscia Machado Nobre

USO DE MISTURAS DE γ -BUTIROLACTONA E LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄
COMO ELETRÓLITO DE IMPREGNAÇÃO DE CAPACITORES
ELETROLÍTICOS DE ALUMÍNIO

Porto Alegre

2011

Katiúscia Machado Nobre

USO DE MISTURAS DE γ -BUTIROLACTONA E LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄ COMO
ELETRÓLITO DE IMPREGNAÇÃO DE CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE ALUMÍNIO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do Curso de Química
Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Orientadora

M. Sc. Fernanda Trombetta

Co-orientadora

Porto Alegre

2011

AGRADECIMENTOS

Ao meu noivo Elizandro Max Borba pelo apoio, carinho, paciência e dedicação.

Aos meus pais por todo incentivo e amor incondicional.

À Professora Emilse Maria Agostini Martini, pela sua orientação e dedicação para conclusão deste projeto tecnológico.

À minha co-orientadora Fernanda Trombetta pelo auxílio e disponibilidade para execução deste trabalho.

Às minhas amigas Leticia Trindade e Viviane Dalmoro pelo apoio, paciência e amizade.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Eletroquímica, pelo apoio e amizade.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a minha formação e concretização deste trabalho.

RESUMO

Os capacitores eletrolíticos de alumínio são importantes dispositivos utilizados em equipamentos eletrônicos em função da sua elevada capacidade de armazenamento de energia por unidade de volume. Entretanto, capacitores de baixa tensão têm ciclo de vida restrito devido ao eletrólito à base de água, utilizado para sua impregnação. Esse tipo de restrição constitui um problema tecnológico e incentiva a pesquisa de novos eletrólitos. Os líquidos iônicos, que são sais fundidos à temperatura ambiente, apresentam propriedades superiores às da água para a construção de capacitores, como alta condutividade, estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor e extensa janela eletroquímica. O objetivo deste trabalho é avaliar a potencialidade de misturas do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) com o solvente orgânico γ -butirolactona (GBL) como eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio. Para isso, foram realizadas medidas de condutividade de misturas de BMI.BF₄ e GBL em diferentes frações molares e temperaturas, além de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica e de voltametria cíclica para avaliar a interface Al/solução de impregnação. Os resultados mostram alta condutividade, maior facilidade de carga e descarga, estabilidade dos valores de resistência e capacitância em altas frequências para as mais baixas frações molares do líquido iônico, confirmando a potencialidade do uso de misturas do líquido iônico BMI.BF₄ e GBL como solução de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio.

Palavras-chave: Capacitores eletrolíticos, Líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, γ -butirolactona, espectroscopia de impedância eletroquímica, condutividade.

Lista de Abreviaturas

AC	Alternating current (corrente alternada)
BMI.BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
CV	Cyclic voltammetry (voltametria cíclica)
EQR-Pt	Eletrodo de quase-referência de platina
GBL	γ -butirolactona
LI	Líquido iônico
LSV	Linear scanning voltammetry (voltametria de varredura linear)
SEM	Scanning electronic microscopy (microscopia eletrônica de varredura)
TEM	Trasmission electronic microscopy (microscopia eletrônica de transmissão)

Índice de Figuras

Figura 1: Placa contendo diversos capacitores cerâmicos (do tipo "moeda") e eletrolíticos (cilíndricos).....	14
Figura 2: Arranjos construtivos mais comuns para capacitores.....	16
Figura 3: Estrutura externa e interna de um capacitor eletrolítico de alumínio.	16
Figura 4: Estrutura do líquido iônico BMI.BF ₄	30
Figura 5: Perfil potencial-tempo para voltametria de varredura	33
Figura 6: Representação de um voltamograma cíclico.	34
Figura 7: Condutividade molar das misturas de BMI.BF ₄ e GBL em diferentes concentrações e temperatura.	37
Figura 8: Diagrama de Nyquist para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF ₄ em GBL, após 15 minutos de imersão.	40
Figura 9: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF ₄ em GBL, após 15 minutos de imersão.	40
Figura 10: Diagrama de Nyquist após 10 dias de imersão.	41
Figura 11: Diagrama de Bode após 10 dias de imersão.....	41
Figura 12: Diagrama de Nyquist após 22 dias de imersão.	42
Figura 13: Diagrama de Bode após 22 dias de imersão.....	42
Figura 14: Diagrama de Nyquist após 30 dias de imersão.	43
Figura 15: Diagrama de Bode após 30 dias de imersão.....	43
Figura 16: Circuito equivalente referente ao início do experimento até o 22 ^o dia de imersão.	45
Figura 17: Circuito equivalente referente ao período de 15 dias de imersão até 30 dias de imersão.....	47
Figura 18: Capacitância em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF ₄ e GBL.....	48
Figura 19: Resistência em altas frequências em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF ₄ e GBL.....	49
Figura 20: Impedância de Warburg em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF ₄ e GBL.....	50

Figura 21: Voltametria cíclica do alumínio em solução com fração molar 0,20 em BMI.BF ₄	53
Figura 22: Voltametria cíclica do alumínio em solução com fração molar 0,20 em BMI.BF ₄ , com rotação de 1000 rpm.....	53
Figura 23: Número de publicações no SciFinder® citando líquidos iônicos, de 1998 a 2010, sendo o número total em vermelho, e os pedidos de patente em cinza.....	55
Figura 24: Capacitor descarregado e desconectado da fonte; carga do capacitor. ..	61
Figura 25: Capacitor carregado e desconectado da fonte; descarga do capacitor. ..	61
Figura 26: Alinhamento dos momentos de dipolo e efeito sobre o campo através do dielétrico.	63
Figura 27: Passagem da corrente em um capacitor.	64
Figura 28: Capacitor de 0,1 F, pulso de 2 A durante 0,5 s.	65
Figura 29: Corrente alternada em um capacitor	66
Figura 30: Voltagem V , corrente i , potência P e energia U em um capacitor	68
Figura 31: Função de transferência em um sistema eletroquímico na presença de uma camada 3-D quase-homogênea com estrutura de sanduíche.....	70
Figura 32: Micrográfico obtido por SEM de uma seção de filme de óxido composto.	71
Figura 33: Micrográfico obtido por TEM de uma seção de filme de óxido composto.	71
Figura 34: Diagrama de Argand mostrando a relação entre os vetores.....	74
Figura 35: Representação do diagrama de Nyquist	74
Figura 36: Representação do diagrama de Bode.....	74

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição das soluções eletrolíticas.....	31
Tabela 2: Condutividade das soluções eletrolíticas.....	36
Tabela 3: Valores de R_s , C_1 e W para o 10 ^o dia de imersão em eletrólito BMI.BF ₄ em GBL.	45
Tabela 4: Valores de R_s , C_1 , R_1 , C_2 , R_2 e W para o 22 ^o dia de imersão em eletrólito BMI.BF ₄ em GBL.	47
Tabela 5: Eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de Alumínio de Alta Tensão.....	54
Tabela 6: Eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de Alumínio à base de líquido iônico.....	54
Tabela 7: Constantes dielétricas de algumas substâncias.....	62

Sumário

Lista de Abreviaturas	5
Índice de Figuras	6
Índice de Tabelas	8
Sumário.....	9
1. Introdução	11
2. Objetivo	13
3. Estado da Arte.....	14
3.1 Capacitores	14
3.1.1 Definição e classificação.....	14
3.1.2 Fabricação.....	16
3.1.3 Eletrólitos de Impregnação.....	18
3.2 Líquidos Iônicos.....	20
3.2.1 Definição e Exemplos	20
3.2.2 Uso de Líquidos Iônicos em Capacitores	22
3.3 Alumínio.....	24
3.3.1 Propriedades Químicas e Físicas	24
4. Proposta Tecnológica.....	25
5. Patentes.....	27
6. Parte experimental.....	29
6.2 Eletrodos.....	29
6.3 Preparação das superfícies.....	29
6.4 Soluções	29
6.4.1 Síntese do líquido iônico	29
6.4.2 Soluções eletrolíticas.....	31
6.5 Técnicas Experimentais.....	31
6.5.1 Condutividade	31

6.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	33
6.5.3	Voltametria Cíclica	33
7.	Resultados e discussão	36
7.1	Condutividade da solução eletrolítica	36
7.2	Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	38
7.2.1	Circuitos Equivalentes	44
7.2.2	Avaliação da capacitância	48
7.2.3	Avaliação da resistência nas altas frequências	49
7.2.4	Avaliação da impedância de Warburg	49
7.3	Medidas de Voltametria Cíclica	51
8.	Custos	54
9.	Conclusões	56
10.	Referências Bibliográficas	57
	Anexo I - Carga e Descarga de Capacitor	61
	Anexo II - Passivação do Alumínio	69
	Anexo III – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	72

1. Introdução

Os capacitores eletrolíticos de alumínio têm recebido considerável atenção como o mais importante dispositivo eletroquímico para armazenamento de energia ⁽¹⁾. Devido a sua alta eficiência e longo ciclo de vida, os capacitores eletrolíticos podem ser utilizados como uma fonte recarregável, particularmente na parte elétrica de automóveis. Os capacitores eletrolíticos de alumínio são também empregados em vários dispositivos eletrônicos em função da sua elevada capacidade de armazenamento de carga por unidade de volume ⁽²⁾.

Na construção de um capacitor eletrolítico de alumínio, duas placas paralelas de Al constituem o cátodo e o ânodo. A placa anódica é recoberta por uma camada de óxido de alumínio previamente formada que funciona como o dielétrico do capacitor. O ânodo coberto com dielétrico e o cátodo são separados fisicamente por um papel absorvedor e o conjunto é impregnado com uma solução eletrolítica. A solução de impregnação deve ser capaz de formar e manter a camada de óxido de alumínio sobre o ânodo, atuar como verdadeiro cátodo, já que é através das interfaces ânodo/dielétrico/solução que ocorre a separação de cargas, e conduzir corrente elétrica. Para isso, o eletrólito deve ser termicamente estável, ter alta condutividade e apresentar uma janela eletroquímica ampla. Capacitores de baixa impedância, como os empregados em computadores, devem utilizar eletrólitos com alta condutividade. Isso é possível através da adição de água ao eletrólito, normalmente um solvente orgânico de alta constante dielétrica, como etilenoglicol ou lactonas, possibilitando uma maior solubilidade de sais inorgânicos. O problema surge no fato desses capacitores operarem numa faixa de potencial de 6 a 16 V, mais extensa que a janela eletroquímica da água. Portanto, a água poderá se reduzir no cátodo, produzindo gás hidrogênio. Mesmo que absorvedores de gases sejam dissolvidos no eletrólito, muitas vezes ocorre o rompimento do capacitor. A decomposição da água, principalmente na presença de oxigênio, leva à elevação do pH local, que pode causar desestabilização do filme de óxido por produção de aluminatos solúveis.

Com a deterioração do filme de óxido de alumínio formado, tem-se a desativação do capacitor. Além disso, a alta temperatura de operação dos

capacitores eletrolíticos produz vapor de água, que também pode levar ao seu abaulamento e ruptura. Estes fatos justificam a pesquisa continua de novos eletrólitos para capacitores ⁽³⁾. O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um eletrólito de impregnação para capacitores eletrolíticos de alumínio à base do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄), dispensando o uso de água misturada ao eletrólito. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e medidas de condutividade iônica são realizadas para avaliar o desempenho dos eletrólitos propostos.

2. Objetivo

O objetivo deste projeto tecnológico é avaliar a interface eletrodo de alumínio recoberto com óxido de alumínio/misturas do líquido iônico BMI.BF₄ e γ -butirolactona, através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Ensaio de voltametria cíclica permitem avaliar a superfície pura do eletrodo. Medidas de condutividade da solução de impregnação, de capacitância e avaliação do transporte de massa em meio de diferentes composições e ao longo do tempo, permitem verificar a potencialidade do uso misturas do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio e γ -butirolactona na construção de capacitores eletrolíticos de alumínio.

3. Estado da Arte

3.1 Capacitores

3.1.1 Definição e classificação

Denomina-se capacitor o dispositivo capaz de armazenar energia potencial em um campo elétrico. Em sua disposição mais simples, é composto por dois condutores elétricos (eletrodos) separados por um espaço isolante, chamado dielétrico ⁽⁴⁾. Os capacitores encontram diversas aplicações, além do armazenamento de energia, como suavização de correntes, proteção de circuitos, e como filtros de frequências e retificadores de onda ⁽⁵⁾. Os capacitores são classificados em eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos.



Figura 1: Placa contendo diversos capacitores cerâmicos (do tipo "moeda") e eletrolíticos (cilíndricos).

Capacitores eletrostáticos são o tipo mais simples, consistindo de dois eletrodos metálicos separados por um dielétrico, normalmente um material sólido. Os exemplos mais conhecidos são os capacitores cerâmicos.

Nos **capacitores eletrolíticos**, o papel do cátodo é efetivamente feito por um fluido condutor (eletrólito) que fica entre as folhas metálicas. O dielétrico é um filme de óxido produzido a partir do próprio metal da outra folha (ânodo). Os capacitores eletrolíticos apresentam alta capacitância específica, sendo, portanto, adequados para a produção de componentes miniaturizados, como os capacitores do tipo *chip* ⁽⁵⁾.

Os capacitores eletrolíticos são classificados conforme o material que compõe as folhas metálicas: alumínio, tântalo ou nióbio. O mais utilizado é o alumínio, cuja principal vantagem é o baixo custo, que permite a fabricação de

capacitores de grande e pequena escala. O tântalo apresenta capacitância cerca de 4 vezes maior, porém é cerca de 50 vezes mais caro que o alumínio, e portanto é utilizado apenas em aplicações especiais onde os capacitores têm tamanho reduzido. O nióbio é uma tecnologia relativamente nova, com capacitância próxima à do tântalo e custo duas vezes menor, porém ainda muito maior que o do alumínio (6).

Capacitores eletroquímicos não possuem um dielétrico, sendo que o armazenamento da energia ocorre na interface entre o metal e o eletrólito. Na superfície do eletrodo são usados materiais de alta área específica, como carbono ativado. Os capacitores eletroquímicos são classificados em capacitores de dupla camada (“supercapacitores”), baseados no modelo de Helmholtz, e capacitores redox (“ultracapacitores”), que utilizam polímeros condutores e se fundamentam na pseudocapacitância de óxidos metálicos (1; 7).

Os capacitores eletroquímicos fornecem alta capacidade energética, excelente reversibilidade e longo ciclo de vida. São amplamente utilizados em sistemas híbridos de armazenamento em conjunto com baterias (7).

3.1.2 Fabricação

Os capacitores podem ser fabricados em vários arranjos, utilizando diferentes materiais como dielétrico.

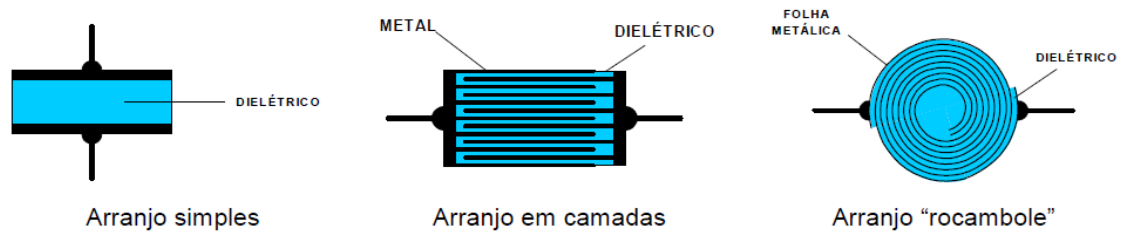


Figura 2: Arranjos construtivos mais comuns para capacitores.

A Figura 2 ilustra os principais tipos de arranjos construtivos de capacitores comerciais. O arranjo simples é composto por duas placas condutoras paralelas ou eletrodos (também chamadas de armaduras) separadas por um material dielétrico de espessura uniforme. O arranjo em camadas é constituído de placas de um material condutor intercaladas com dielétrico. Já o arranjo de rocambole é composto de uma folha metálica com dielétrico enrolada em forma de cilindro.

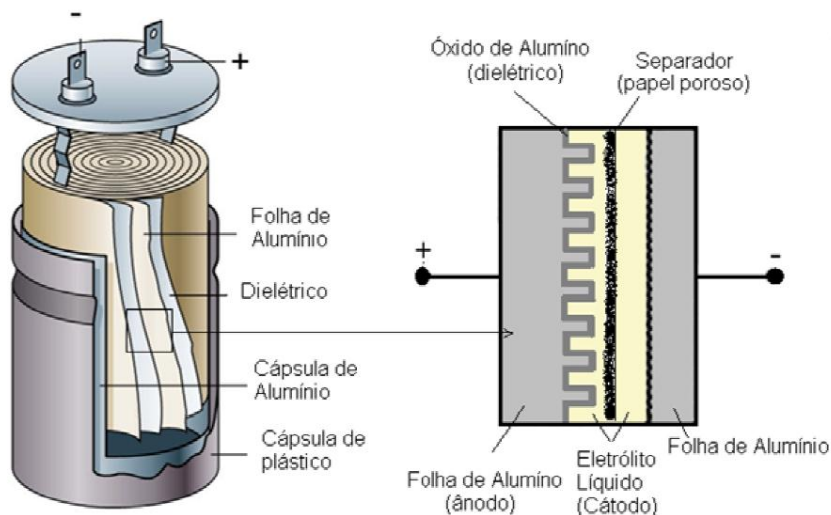
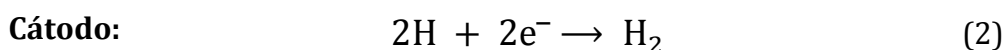
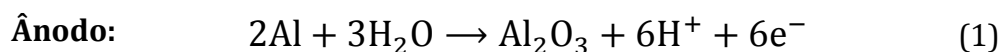


Figura 3: Estrutura externa e interna de um capacitor eletrolítico de alumínio.

Na construção de um capacitor eletrolítico de alumínio, utiliza-se o arranjo rocambole, conforme a Figura 3. Inicialmente, a folha de alumínio que constituirá o ânodo do capacitor é submetida a um processo de cauterização, que consiste em imergir a folha em uma solução aquosa de ácido clorídrico e aplicar uma corrente elétrica, com o objetivo de formar microporos em sua superfície, aumentando sua

área superficial de 60 a 150 vezes. A folha é então lavada com água corrente a fim de retirar todos os ânions cloreto, e passa por uma pré-oxidação, para que ocorra a formação do óxido dielétrico. Para isso, é utilizada uma solução de composição variável, que é modificada de acordo com as especificações que o capacitor deve apresentar. De um modo geral, ela é constituída por uma solução aquosa contendo ácido adípico, ácido fosfórico, ácido bórico e amônia ⁽¹⁾. A espessura do óxido dielétrico depende da tensão aplicada na pré-oxidação, sendo a razão de crescimento do óxido igual a $14 \text{ \AA} \cdot \text{V}^{-1}$. As Equações 1 e 2 mostram as reações eletroquímicas que ocorrem durante a pré-oxidação. Nesta etapa são definidas a capacitância e a tensão de uso do capacitor.



A folha anódica, já recoberta com o óxido dielétrico, e a folha catódica, também de alumínio, são cortadas nas dimensões requeridas; a seguir, são soldados os terminais elétricos, identificando os polos positivo e negativo. Uma folha de papel poroso é adicionada para separar o cátodo do ânodo, evitando possível curto-circuito, no caso de falhas do dielétrico, e possibilitando sua impregnação com eletrólito. Este conjunto é enrolado mecanicamente, formando uma bobina cilíndrica. A partir desta etapa, as bobinas passam pelo processo de impregnação a vácuo com a solução eletrolítica. Esta etapa é muito importante porque é necessário garantir um total contato entre as folhas metálicas e o eletrólito. O eletrólito de impregnação, além de ser o verdadeiro cátodo, tem a função de restabelecer a camada dielétrica que foi danificada no processo de corte. O processo seguinte consiste em encapsular e selar a bobina, para evitar a possível evaporação do eletrólito e a contaminação por agentes externos. Após, o capacitor recebe o invólucro de PVC (cloreto de polivinila), onde são impressas informações sobre o componente.

Por fim, o capacitor é submetido a uma re-oxidação, que consiste em aplicar um potencial para recompor a camada do dielétrico nas regiões onde ocorreram falhas, devido aos processos passados anteriormente pelas folhas de alumínio. O capacitor finalizado passa por um controle de qualidade, onde são avaliadas a

Capacitância Nominal (C_N), a Resistência em Série Equivalente (R_{SE}) e a corrente de fuga (I_f), que são comparadas com os valores descritos na embalagem. Os produtos que atendem às especificações são embalados para comercialização.

3.1.3 Eletrólitos de Impregnação

Eletrólito é uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. O eletrólito de impregnação tem como principal função aumentar a condutividade da solução, facilitando a mobilidade dos portadores de carga na solução. As características principais de um eletrólito para utilização em equipamentos eletroquímicos são alta condutividade iônica, baixa viscosidade, estabilidade térmica e ampla janela eletroquímica.

Atualmente grande parte das soluções eletrolíticas de impregnação é constituída por água. Estes sistemas apresentam uma alta condutividade, pela fácil solubilização dos sais em água. Entretanto, a água apresenta grandes desvantagens para o capacitor: como a voltagem de decomposição da água é baixa (teoricamente 1,23 V), em potenciais maiores que essa voltagem ocorre a formação de gás hidrogênio dentro do capacitor, causando o rompimento do mesmo. Além do mais, a produção de OH^- pode causar a solubilização do óxido de alumínio utilizado como dielétrico. A temperatura operacional em eletrólitos aquosos se resume a uma estreita faixa de 0~100°C, e durante o funcionamento de um capacitor sua temperatura pode atingir até 105°C, devido ao efeito Joule, que é causado pela Resistência em Série Equivalente (R_{SE}). Em temperaturas maiores que a temperatura de ebulição da água, formam-se vapores que podem vir a causar o abaulamento e rompimento do capacitor⁽¹⁾.

Os eletrólitos não-aquosos, usualmente chamados de eletrólitos líquidos orgânicos, têm primariamente como base os solventes orgânicos. Estes, por apresentarem uma baixa condutividade quando puros, necessitam a adição de um soluto iônico como sais de amônio, sais de borato e líquidos iônicos. Os eletrólitos compostos por solventes orgânicos evitam as desvantagens da água, como a menor

suscetibilidade de o eletrodo sofrer processos de corrosão, permitindo o uso de componentes de metais de baixo custo, como Al. As vantagens de seu uso como componente dos eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio estão no fato de, diferentemente da água, apresentarem elevado potencial de decomposição eletroquímica, ampla faixa operacional de temperatura e menor suscetibilidade de causar processos corrosivos no material eletródico. Além disso, o solvente orgânico deve possuir alta permissividade elétrica acima de 20-30°C ⁽¹⁾, possibilitando a melhor solubilização de sais. Os mais utilizados na composição de eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio são: propilenocarbonato (PC), γ -butirolactona (GBL), carbonato de etileno (EC), acetonitrila (AN), etilenoglicol (EG) e N,N-dimetilformamida (DMF). Entretanto, os solventes orgânicos não apresentam condutividade apreciável, sendo necessária a adição de um soluto iônico, como sais amoniacais e os sais de borato, que são os mais utilizados atualmente, para o aumento da condutividade ⁽⁸⁾.

Com a crescente tendência de miniaturização de equipamentos eletrônicos, para manter um bom desempenho, é preciso buscar novos eletrólitos para os capacitores eletrolíticos do tipo chip, pois são capacitores de baixa impedância elétrica, alcançada através de eletrólitos muito condutores. Para isso, o usual é adicionar água ao solvente orgânico; entretanto, o acúmulo de sais de amônio na temperatura de solda e a formação de vapor de água causam deterioração e consequente perda no desempenho do capacitor; daí a importância do estudo dos eletrólitos não-aquosos, cujo interesse tem crescido na última década, e têm se apresentado como substitutos promissores para uso no capacitores eletrolíticos de alumínio do tipo chip ⁽⁸⁾.

3.2 Líquidos Iônicos

3.2.1 Definição e Exemplos

Líquidos Iônicos (LIs) são sais condutores que são líquidos à temperatura e pressão ambientes. Os LIs são constituídos por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Normalmente, a presença de íons em uma substância ocasiona interações fortes o bastante para que a substância passe para o estado sólido. Nesse âmbito, os líquidos iônicos são uma anomalia, pois os íons não conseguem formar uma estrutura cristalina como ocorre nos sais inorgânicos, mantendo-se então no estado líquido, mas retendo as propriedades de condutividade iônica⁽⁹⁾.

Substâncias iônicas líquidas são conhecidas há muito tempo e têm sido utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica, sendo que nesta época se adotou a nomenclatura “sais fundidos à temperatura ambiente” (*room temperature molten salts*).

Embora sejam estudados há muito tempo, o interesse nessas substâncias cresceu nas últimas décadas devido à descoberta de propriedades físico-químicas peculiares e de uma ampla gama de aplicações, como o uso como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e, principalmente, como solventes para diferentes reações catalíticas e como eletrólitos de impregnação. Os líquidos iônicos à base de imidazólio, como o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) abordado neste trabalho, são utilizados como eletrólitos para diferentes reações eletroquímicas. Além do uso como eletrólitos em capacitores eletrolíticos, podem ser empregados na geração de hidrogênio pela eletrólise da água, na geração de energia elétrica em células a hidrogênio e na obtenção de polímeros condutores.

A primeira geração de LIs baseava-se em ânions haloaluminato, como o tetracloroaluminato (AlCl₄⁻). A sensibilidade desses LIs à umidade era uma grande desvantagem, pois exigia sua manipulação em condições anidras. Já os LIs de segunda geração usam ânions como o tetrafluoroborato (BF₄⁻) e o

hexafluorofosfato (PF_6^-), que reagem menos com a água. Os LIs “modernos” tendem a usar ânions hidrofóbicos como bis(trifluorometanosulfonil)imida (NTf_2^-) e perfluoroalquilfosfato (FAP^-)⁽¹⁰⁾. Os LIs mais estudados na atualidade são aqueles da classe dos sais dos cátions tetralquilamônio, alquilpiridínio e 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions pouco coordenantes, como BF_4^- e PF_6^- , dentre outros⁽⁹⁾.

LIs que possuem sua estrutura o 1,3-dialquilimidazólio possuem propriedades físico-químicas dependentes, tanto do substituinte alquila ligado ao nitrogênio do anel imidazólio, quanto do ânion a ele associado⁽¹¹⁾. Estudos realizados com compostos à base de imidazólio em estado líquido⁽¹⁴⁻¹⁶⁾, estado sólido e em solução⁽¹²⁾ mostraram que estes LIs não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas.

A maioria destes trabalhos mostra o LI como um “solvente” homogêneo e suas propriedades geralmente são comparadas com as dos solventes clássicos, apesar de serem claras as diversas propriedades exclusivas a tais classes de materiais. Muitos LIs apresentam uma larga faixa de potencial na qual são estáveis (janela eletroquímica), aliada à grande estabilidade química e à pressão de vapor desprezível, indicando que os LIs podem ser submetidos a elevados potenciais elétricos com pequena possibilidade de formação de vapores ou gases, sendo esse um fator extremamente importante para o tempo de vida dos capacitores eletrolíticos⁽⁹⁾.

3.2.2 Uso de Líquidos Iônicos em Capacitores

Nos últimos 50 anos, os líquidos iônicos à temperatura ambiente tornaram-se cada vez mais abundantes e disponíveis para uso eletroquímico.

Os LIs possuem propriedades desejáveis para o uso em capacitores, tais como alta condutividade intrínseca, alta estabilidade térmica, baixa volatilidade, capacidade de se manter líquido em uma ampla faixa acima e abaixo da temperatura ambiente, alta polaridade, alta viscosidade e ampla janela eletroquímica. No entanto as propriedades são ajustáveis na prática com o uso de diferentes íons. Ou seja, os LIs variam em suas propriedades tão amplamente quanto os solventes orgânicos moleculares.

As viscosidades dos LIs são frequentemente comparáveis com as dos óleos, e por isso têm viscosidades 2 a 4 ordens de grandeza maiores que as dos solventes moleculares convencionais. Como alta viscosidade implica em redução da mobilidade dos portadores de carga (e conseqüentemente da condutividade), a busca de novos LIs exibindo menores viscosidades se tornou uma prioridade. O BMI.BF₄ apresenta uma viscosidade na ordem de 112 cP, mais baixa que a maioria dos LIs, cujas viscosidades podem chegar a 450 cP⁽¹⁰⁾.

As densidades dos LIs geralmente ficam na faixa de 1 a 1,6 g·cm⁻³. Para os LIs contendo imidazólio, a densidade diminui com o aumento do comprimento da cadeia de alquil e aumenta com a massa molecular do ânion. Dentre esses LIs, o BMI.BF₄ apresenta menor densidade (1,21 g·cm⁻³) quando comparado com OTf, PF₆, NTf₂ e FAP⁽¹⁰⁾.

A condutividade é dependente do número dos portadores de cargas e suas mobilidades, e tem uma relação inversamente proporcional com a viscosidade. Alguns líquidos iônicos possuem uma significativa condutividade quando puros e que aumenta com a adição de solventes. A temperaturas mais altas, a viscosidade diminui, e conseqüentemente ocorre um aumento na mobilidade dos íons, que resulta, como esperado, em um aumento na condutividade. Em outros casos, a variação da condutividade do LI com a temperatura segue a relação de Vogel-Tamman-Fulcher; essa relação se aplica com grande precisão em líquidos iônicos apróticos baseados em imidazólio. A condutividade diminui à medida que aumenta

o comprimento da cadeia de cátion alquil. Entretanto, descobriu-se que a condutividade é menos dependente do tamanho do ânion, sendo que a maior condutividade foi observada para ânions tais como $[\text{BF}_4]^-$.

Outro fator importante para a escolha do líquido iônico é a janela eletroquímica, definida como a diferença de potencial entre as reações de oxidação e redução das moléculas/íons que constituem o LI usado em um experimento de voltametria. O tamanho da janela, além de depender de parâmetros voltamétricos e do potencial do eletrodo, é dependente da combinação específica de cátion e ânion usada e do material do eletrodo. Essa faixa de potencial é relativamente pequena em soluções aquosas, onde é comumente governada pela oxidação e redução da água. Entretanto, ela pode ser bastante ampliada com o uso de um solvente orgânico.

Sabe-se também que a natureza do ânion influencia a janela eletroquímica. As maiores faixas são observadas para ânions $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{PF}_6]^-$. Janelas eletroquímicas mais estreitas são observadas para líquidos iônicos próticos contendo cloreto, brometo, e iodeto, devido à facilidade de oxidação desses ânions haleto comparado à oxidação de $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, e $[\text{NTf}_2]^-$.

Definir a polaridade de um LI torna-se complicado devido a interações adicionais, tais como pontes de hidrogênio, interações coulômbicas e doação/aceitação de elétrons. Como os LIs são formados por íons, são considerados substâncias significativamente polares; entretanto, isso seria uma simplificação excessiva para os LIs. Por exemplo, os LIs $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ e $[\text{C}_4\text{pirr}][\text{BF}_4]$ são mais polares que a acetonitrila, mas menos polares que o metanol. No entanto, medições precisas recentes fornecem valores da constante dielétrica que são mais parecidas com a do diclorometano ou da metilamina, que têm polaridades muito menores⁽¹⁰⁾.

O conjunto de propriedades envolvendo baixa viscosidade, baixa densidade, alta condutividade, ampla janela eletroquímica e alta condutividade são requisitos essenciais para componentes de eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos. Tais requisitos podem ser obtidos pela escolha apropriado do líquido iônico, como também do cátion e do ânion que o compõe.

3.3 Alumínio

3.3.1 Propriedades Químicas e Físicas

O alumínio é um metal branco, maleável, de pequena densidade ($2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e relativamente baixo ponto de fusão (660°C), quando comparado a outros metais. Além dessas propriedades, o Al também é bastante resistente à corrosão, possuindo uma combinação única de propriedades que o tornam um material versátil para utilização como estrutura de meios de transporte, na construção civil, em embalagens, ferramentas, utensílios, componentes elétricos, e atrativo para o uso em diversas tecnologias, formando ligas com outros metais. É o terceiro elemento mais abundante na Terra e o metal mais abundante na crosta terrestre, com cerca de 8,8% em massa, podendo ser encontrando amplamente na natureza em silicatos (AlSiO_5) como micas e feldspatos, como hidróxi-óxidos ($\text{AlO}\cdot\text{OH}$) e como criolita (Na_3AlF_6)⁽¹³⁾.

A obtenção do alumínio é feita a partir da bauxita, uma mistura natural de óxido de alumínio, Al_2O_3 , e impurezas como sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio e silicato de alumínio. O Processo Bayer é o mais utilizado para a produção de alumínio metálico. Nesse processo, a bauxita é dissolvida em soda cáustica e, posteriormente, filtrada para separar todo o material sólido, concentrando-se o filtrado para a cristalização do óxido de alumínio. Estes cristais são secos e calcinados, a fim de eliminar a água. O óxido é, então, transformado em alumínio por meio da eletrólise ígnea, onde ocorre a reação de redução do Al^{+3} para Al e a oxidação do O^{-2} em O_2 .

Filmes compostos de óxido de alumínio têm sido amplamente empregados na fabricação de capacitores eletrolíticos devido às suas excelentes propriedades dielétricas⁽¹⁴⁾ (Anexo II) e baixo custo quando comparado com alternativas como o tântalo.

4. Proposta Tecnológica

O presente projeto tecnológico propõe a formulação de um novo eletrólito de impregnação para capacitores eletrolíticos de alumínio de baixa tensão. Este eletrólito é constituído, inicialmente, de três componentes: γ -butirolactona, como solvente, o LI BMI.BF₄ como eletrólito verdadeiro e ácido p-nitrobenzóico como absorvedor de gás. A validade da proposta é feita através de procedimentos experimentais para sua avaliação:

1) Síntese do líquido iônico BMI.BF₄ e confecção de soluções eletrolíticas em meio de γ -butirolactona de diferentes frações molares;

2) Avaliação da condutividade em uma ampla faixa de temperatura e escolha das soluções com valores mais elevados de condutividade específica;

3) Medidas de capacitância e de resistência em série para uma amostra de folha de alumínio utilizada como ânodo em capacitores industrializados e coberta com dielétrico, nas soluções previamente escolhidas;

4) Experimentos de voltametria cíclica em eletrodo de alumínio puro, sem dielétrico, na solução de melhor desempenho, para avaliação da atividade eletroquímica do metal no meio.

O solvente γ -butirolactona foi escolhido porque é comumente utilizado na fabricação de capacitores eletrolíticos de alumínio de pequeno porte e baixa tensão, pois possui baixa viscosidade (1,7 cP), facilitando a impregnação, e alta permissividade relativa (42), permitindo a solubilização de sais. O absorvedor de gás é adicionado porque, na reforma do dielétrico, pode ocorrer formação de gás como resultado da reação de redução no cátodo, como complementar à oxidação do alumínio no ânodo. Medidas de capacitância e resistência em série são comumente realizadas nos laboratórios de desenvolvimento de produtos na indústria de capacitores. Eletrólitos com bom desempenho mantêm um valor de capacitância invariável com o tempo de imersão e uma baixa resistência em série. Os experimentos de voltametria cíclica do alumínio puro em meio da solução

proposta têm como objetivo ver sua capacidade de passivação da superfície metálica por formação de filme de óxido ou de outro composto à base de Al^{+3} .

Os resultados experimentais permitirão avaliar a potencialidade do eletrólito à base do líquido iônico BMI.BF₄ para constituir o eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos de tamanho pequeno, tipo chip. A principal vantagem desse tipo de eletrólito é a alta condutividade esperada devido à dissociação do líquido iônico no solvente. Com isso, é possível construir capacitores de pequeno porte, alta performance, baixa dissipação de potência e, devido à ausência de água, estáveis quanto ao dielétrico e à produção de vapores que podem danificar esse componente elétrico.

5. Patentes

A seguir são relacionadas algumas patentes internacionais que apresentam propostas de utilização de líquidos iônicos como componentes de eletrólitos de impregnação de capacitores.

1) US 8.027.150, Yamagishi et. al (2011).

Relata um capacitor eletrolítico com uma camada eletrolítica contendo pelo menos dois tipos LIs e um condutor polimérico. Desses dois tipos, um possui excelente impedância característica, e o outro tem excelente voltagem de decomposição característica.

2) US 7.746.623, Murakami et. al (2010).

Apresenta proposta de formação de um filme óxido numa superfície metálica e para reparar defeitos no filme, obtendo um capacitor de alta performance. Usa um líquido iônico como eletrólito, podendo ser adicionado um condutor polimérico ou um sal de TCNQ (Tetracianoquinodimetano).

3) US 2010/0213402, Ohishi et. al. (2010).

Relata uma composição eletrolítica com um líquido iônico contendo ácido carboxílico como componente aniônico, contendo um sal quaternário de amônio ou similar para impregnação de capacitores. Esta composição apresenta uma excelente durabilidade em comparação com eletrólitos similares convencionais.

4) US 7.736.398, Tateishi et. al. (2010).

Implementa um capacitor eletrolítico de alta voltagem de trabalho. O método de fabricação do capacitor inclui um passo de envelhecimento (*aging*) através da aplicação de uma voltagem de envelhecimento (*aging voltage*).

5) US 8.034.956, Tsukada et. al. (2011)

Apresenta um líquido iônico para ser aplicado em eletrólito de capacitor eletrolítico de alumínio ou tântalo, sendo que o componente catiônico contém átomos de flúor; este líquido iônico não evapora facilmente, apresenta boa voltagem de trabalho e excelente reparabilidade do filme, além de possuir características hidrofóbicas.

6. Parte experimental

6.2 Eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Para os ensaios de imersão, como eletrodo de trabalho foi utilizada uma folha de alumínio coberta com óxido de alumínio de 53 V, cedida pela empresa Epcos S. A., fabricante de capacitores eletrolíticos de alumínio. A área exposta à solução foi delimitada com resina epóxi e normalizada em 1,0 cm². Para os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica, foi utilizado como eletrodo de trabalho um disco de alumínio puro (99,999% Goodfellow) de área 0,28 cm², embutido em teflon®. O eletrodo de quase-referência consistiu de um fio de platina (EQR-Pt), ao qual os potenciais estão referidos. Como as soluções não são aquosas, não é recomendado o uso de eletrodos de referência tradicionais devido à formação da junção líquida, através da qual se desenvolve um gradiente de potencial devido à difusão de íons. Como contra-eletrodo foi utilizada uma rede de platina.

6.3 Preparação das superfícies

Nos ensaios de imersão, não foi realizado nenhum tratamento prévio na superfície do eletrodo. Para os ensaios de voltametria cíclica, o eletrodo de trabalho foi polido com lixas de água n^{as} 600 e 1200, respectivamente, e após lavado com água destilada. Na sequência, a superfície do eletrodo foi ativada por imersão em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol·L⁻¹ por 1 minuto, para retirar o óxido formado ao ar durante o tratamento da superfície eletródica.

6.4 Soluções

6.4.1 Síntese do líquido iônico

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄), de fórmula estrutural mostrada na Figura 4, foi sintetizado com o uso dos seguintes reagentes: 1-metilimidazólio redestilado 99% ALDRISH, acetonitrila *p.a.* VETEC, acetato de etila *p.a.* VETEC, tetrafluoroborato de potássio AEROS Organic, 1-clorobutano *p.a.* AEROS Organic, acetona *p.a.* NUCLEAR. Na

secagem dos solventes foram utilizados o pentóxido de fósforo VETEC e o sulfato de magnésio VETEC. Para a purificação, foi utilizada alumina FLUKA e celite NUCLEAR nas colunas. Todas as etapas da síntese foram realizadas sobre atmosfera inerte de Argônio (White Martins, 99,9% de pureza).

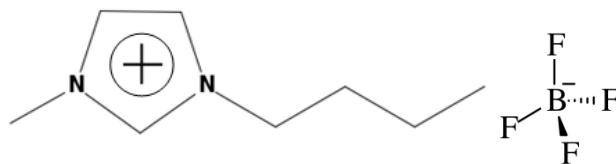
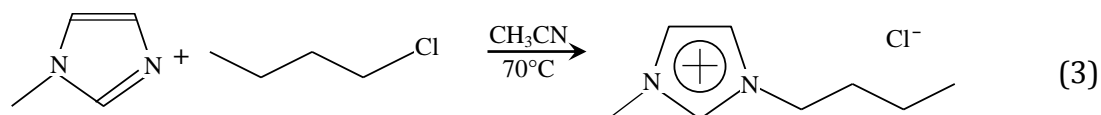


Figura 4: Estrutura do líquido iônico BMI.BF₄

Inicialmente foram misturados os reagentes 1-metilimidazólio (Equação 3), previamente destilado, e 1-clorobutano, sem nenhum tipo de purificação, em acetonitrila destilada. A mistura foi deixada em refluxo sob agitação durante 48 h. Após a acetonitrila foi retirada parcialmente, sob vácuo e a mistura foi deixada em refrigeração durante 24 h. A mistura foi precipitada em acetato de etila, e o produto final, um sólido branco, foi seco sob vácuo. Na segunda etapa da síntese, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio foi reagido com tetrafluorborato de potássio em acetona durante 24 h. O produto resultante da reação é um líquido amarelado (BMI.BF₄) e um sólido branco (KCl) (Equação 4).



Para separar o líquido do sólido foi realizada uma filtração em coluna frita com celite. Para uma melhor purificação o líquido foi filtrado em uma coluna frita com alumina.

O teste de cloreto de prata foi realizado para verificar se ainda há ocorrência de íons cloreto. O teste consiste em gotejar 2 gotas de BMI.BF₄ em 2 ml de água deionizada, e após gotejar uma solução 10% em massa de AgNO₃.

Análise de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de ^1H) foi efetuada a fim de certificar a pureza do BMI.BF₄. Esta foi realizada em um espectrômetro Varian VXR 300 na frequência de 300 MHz, em CDCl₃, à temperatura ambiente.

6.4.2 Soluções eletrolíticas

Todas as soluções foram preparadas pela mistura de GBL (solvente), ácido p-nitrobenzóico (absorvedor de gás) e BMI.BF₄ (LI) em diferentes proporções. A Tabela 1 apresenta as soluções com diferentes frações molares utilizadas nas medidas de condutividade. Nessa tabela, m_{ABS} é a massa de absorvedor da gás adicionada. Para a realização dos ensaios de imersão, foram utilizadas 4 tipos de soluções eletrolíticas, abaixo listadas. Para os experimentos de voltametria cíclica, foi utilizada a solução com fração molar 0,20, isto é, a solução eletrolítica 3.

- Solução eletrolítica 1: fração molar 0,10 em LI.
- Solução eletrolítica 2: fração molar 0,15 em LI.
- Solução eletrolítica 3: fração molar 0,20 em LI.
- Solução eletrolítica 4: fração molar 0,40 em LI.

Tabela 1: Composição das soluções eletrolíticas.

x(molar)	V _{LI} (ml)	V _{GBL} (ml)	V _T (ml)	m_{ABS}
0,05	0,60	5,00	5,60	0,056g
0,10	1,30	5,00	6,30	0,056g
0,15	2,10	5,00	7,10	0,056g
0,20	3,00	5,00	8,00	0,056g
0,40	2,30	1,30	3,60	0,014g
0,60	4,80	1,20	6,00	0,013g
0,80	4,70	0,50	5,20	0,056g
1,00	5,00	-	-	0,072g

6.5 Técnicas Experimentais

6.5.1 Condutividade

A condutividade elétrica de uma solução é a sua capacidade para conduzir corrente elétrica por aplicação de uma diferença de potencial. A condutividade específica de uma solução, σ , é função de sua concentração. Em soluções aquosas, a

razão entre a condutividade específica e a concentração molar da solução define a condutividade molar Λ_m que, por sua vez, está relacionada com a condutividade equivalente por

$$\Lambda_m = z\Lambda \quad (5)$$

onde z é a carga de cátions e ânions dissociados na solução. Quando a condutividade equivalente é extrapolada para diluição infinita, se obtém Λ° , que é o valor máximo de condutividade, considerando que nesses casos os íons estão muito separados e não há forças interiônicas apreciáveis entre eles. Assim, para soluções aquosas diluídas, a variação da condutividade equivalente com a concentração segue uma relação linear descendente, dada pela Lei de Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A \cdot c^{1/2} \quad (6)$$

onde c é a concentração molar da solução eletrolítica e A é o coeficiente angular, que depende das espécies químicas e da carga iônica.

A quantidade mais importante que determinará a possibilidade de utilização de soluções não aquosas em sistemas eletroquímicos práticos, como eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos, é a condutividade específica σ para uma concentração finita, e não a condutividade equivalente a diluição infinita Λ° . O motivo é que a condutividade específica, em conjunção com a distância entre as folhas de alumínio que constituem os eletrodos, é que determina a resistência do eletrólito. Esta resistência é importante na operação de um capacitor, pois é nela que se dissipa a potência útil por aquecimento da solução e todos os esforços devem ser feitos para diminuir o seu valor.

Por essa razão, a condutividade específica das misturas de líquido iônico BMI.BF₄ e GBL foi avaliada em diferentes temperaturas. É importante conhecer a condutividade em função da temperatura porque os capacitores são armazenados por longos períodos até sua comercialização em diversos climas. Além disso, devido a efeitos de dissipação, durante seu funcionamento, os capacitores sofrem aquecimento, que poderá afetar a condutividade do eletrólito de impregnação e, portanto, seu desempenho.

As medidas de condutividade de todas as soluções testadas foram feitas utilizando um condutivímetro da marca Micronal (B330) com uma microcélula (Metler Toledo), nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 70°C.

6.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A fim de avaliar o comportamento da interface eletrodo de alumínio e solução eletrolítica, foram realizados ensaios de impedância no potencial de circuito aberto (PCA), utilizando um potenciostato PGSTAT 30, com módulo FRA/2, após os seguintes tempos de imersão: após 15 minutos e 1, 2, 3, 7, 10, 14, 18, 22, 26 e 30 dias de imersão nas diferentes soluções eletrolíticas.

As medidas de impedância foram feitas no valor de potencial de PCA referente a cada sistema (folha de alumínio coberta com óxido imersa na solução eletrolítica a ser testada), com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte de Argônio e em triplicata.

6.5.3 Voltametria Cíclica

Na voltametria, um sinal de excitação de potencial variável é aplicado no eletrodo de trabalho presente em uma célula eletroquímica. Este sinal de excitação produz uma resposta característica na forma de corrente, a qual é a quantidade medida (o sinal de interesse) neste método. Os formatos de onda potencial-tempo usadas para medidas de varredura são mostradas na Figura 5.

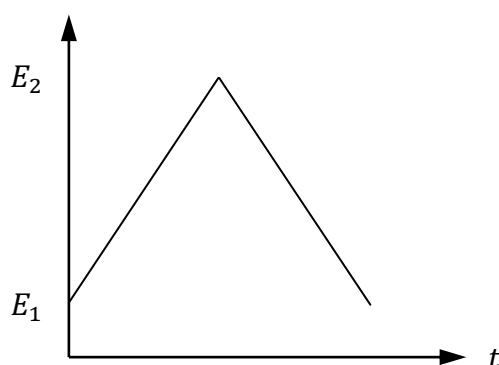


Figura 5: Perfil potencial-tempo para voltametria de varredura

A mais simples dessas técnicas é a voltametria de varredura linear (LSV), que envolve varrer o potencial do eletrodo entre os limites E_1 e E_2 a uma taxa de varredura conhecida, v , antes de parar a varredura de potencial. Uma técnica mais útil e conseqüentemente mais amplamente aplicada é a voltametria cíclica (CV), como mostra uma representação na Figura 6.

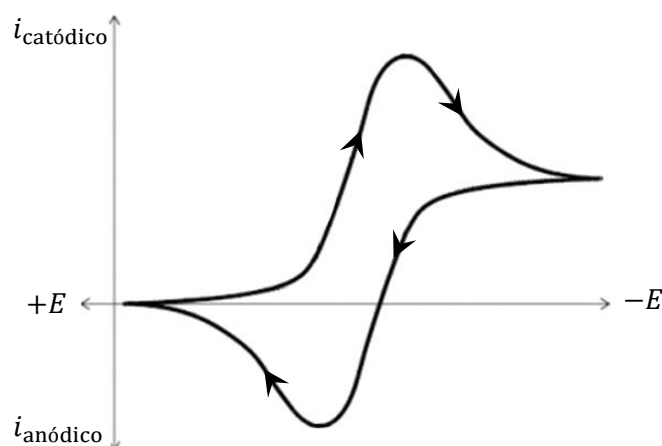


Figura 6: Representação de um voltamograma cíclico.

Nesse caso o formato da onda é inicialmente o mesmo do LSV, mas ao alcançar o potencial E_2 a varredura tem sua direção revertida (normalmente à mesma taxa) em vez de ser encerrada. Ao alcançar novamente o potencial E_1 , há várias possibilidades. A varredura de potencial pode ser parada, ter sua direção novamente revertida, ou ainda prosseguir até um valor E_3 . Tanto nos experimentos com LSV quanto com CV, a corrente da célula é registrada como uma função do potencial aplicado (deve-se observar, entretanto, que o eixo de potencial é também um eixo de tempo). As taxas de varredura usadas em experimentos convencionais variam desde poucos mV até algumas centenas de volts.

Um “espectro eletroquímico”, indicando os potenciais em que os processos ocorrem, pode ser facilmente obtido, enquanto o envolvimento de reações homogêneas acopladas, é prontamente identificado a partir da dependência da taxa de varredura; outras complicações, tais como adsorção, podem ser reconhecidas. Em vista dessas propriedades, a voltametria cíclica é quase sempre a técnica escolhida quando se estuda um sistema pela primeira vez ⁽¹⁵⁾.

O equipamento utilizado foi um potenciostato PGSTAT 30 no módulo GPS. Os ensaios foram realizados na faixa de potencial de $-1,0\text{ V}$ a $+1,0\text{ V}$ com a velocidade de varredura de $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sob atmosfera inerte de argônio em temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados com e sem rotação do eletrodo, com o objetivo de avaliar a influência do transporte de massa na solução. Para os ensaios com rotação foi utilizado um Rotor Analítico Autolab RDE-2, com uma rotação 1000 rpm .

7. Resultados e discussão

7.1 Condutividade da solução eletrolítica

A Tabela 2 apresenta os resultados das medidas de condutividade para misturas de BMI.BF₄ e GBL em diferentes frações molares do líquido iônico e em diferentes temperaturas. Quanto maior a temperatura da solução, maior sua condutividade. A Figura 7 mostra que, independentemente da temperatura, a condutividade aumenta com a fração molar de LI, atingindo um valor máximo à fração molar 0,20, e depois diminuindo novamente. Em baixas concentrações, o líquido iônico está mais dissociado, com mais íons solvatados pelas moléculas do solvente, contribuindo para o aumento do número de transporte e, conseqüentemente, da condutividade da solução.

Tabela 2: Condutividade das soluções eletrolíticas

x(molar)	Temperatura								
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Condutividade (Scm ² /mol)									
0,05	15,1	17,9	20,8	23,9	27,4	31,7	36,2	42,9	50,3
0,10	10,2	12,5	15,2	17,5	19,0	24,5	28,1	33,1	38,8
0,15	7,3	8,2	11,2	12,9	14,3	18,4	21,2	24,5	28,5
0,20	6,1	7,2	8,5	9,7	12,0	14,4	16,8	19,7	23,2
0,40	2,7	3,3	4,2	4,6	6,1	7,8	9,8	11,9	14,1
0,60	1,4	1,6	2,2	2,8	3,8	5,2	6,3	8,0	9,5
1,00	0,2	0,5	0,6	0,8	1,3	1,9	2,8	3,9	4,8

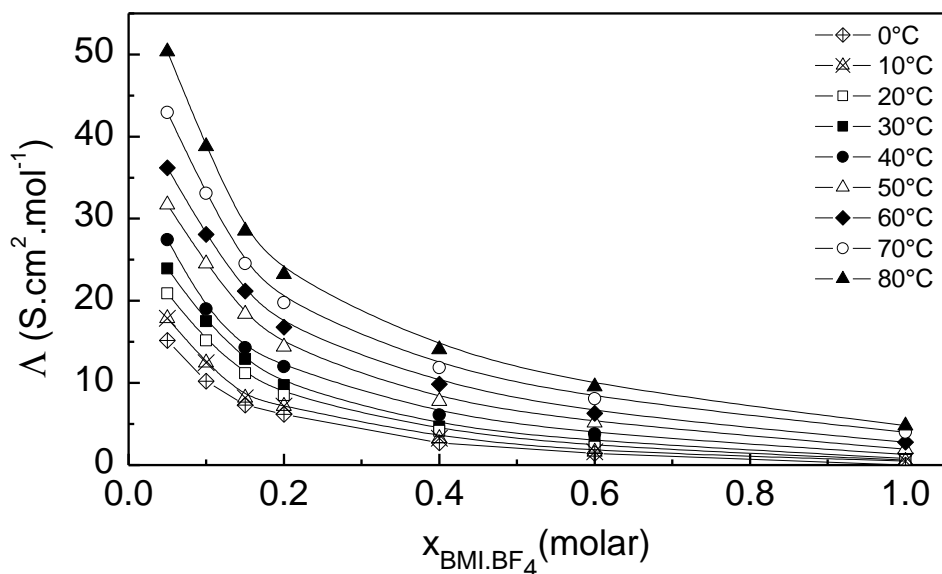


Figura 7: Condutividade molar das misturas de BMI.BF₄ e GBL em diferentes concentrações e temperatura.

Com o aumento da fração molar do líquido iônico, o seu grau de dissociação diminui, e a quantidade de íons solvatados que contribuem para um maior número de transporte também diminui. Com isso, a condutividade da solução diminui. Essa tendência da variação da condutividade com a concentração se mantém para qualquer temperatura. Também pode ser observado que, quanto maior a temperatura, maior a condutividade da solução, independentemente da concentração. A condutividade de um eletrólito é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão dos íons e esse aumenta com a temperatura e com a diminuição da viscosidade⁽²⁹⁻³¹⁾. O aumento da temperatura também pode fornecer a energia de ativação necessária para aumentar o grau de dissociação do eletrólito, também levando a um aumento da condutividade. Além disso, o aumento da temperatura também facilita movimentos convectivos no eletrólito, que contribuem para o transporte de massa e, portanto, para o movimento dos íons transportadores de carga, em resposta a um potencial aplicado através da solução.

Conclusão parcial: as soluções com fração molar entre 0,10 e 0,40 de BMI.BF₄ foram as que apresentaram maiores valores de condutividade, provavelmente devido ao maior grau de dissociação do líquido iônico e conseqüente solvatação pelo solvente. O aumento da temperatura também favorece a condutividade, por

propiciar o fornecimento de energia para o rompimento das interações da rede do líquido iônico, com aumento da concentração de íons livres transportadores de carga. A diminuição da viscosidade do meio e os movimentos convectivos, decorrentes do aumento da temperatura, também favorecem a condutividade.

7.2 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

A partir dos resultados de medidas de condutividade, foram selecionados os eletrólitos de maiores valores de σ para a realização dos ensaios de impedância. Os experimentos, então, foram feitos para o alumínio coberto com óxido de alumínio e imerso em soluções de GBL e BMI.BF₄ com frações molares 0,10, 0,15, 0,20 e 0,40 em LI. A Figura 8 apresenta o diagrama de Nyquist no momento da imersão (15 minutos) e a uma temperatura de 30°C, nas diferentes soluções selecionadas. Pode ser observada uma linha vertical quase paralela ao eixo das ordenadas, o que caracteriza a interface alumínio/solução separada por um dielétrico como um sistema capacitivo. Os diagramas de Bode, mostrados na Figura 9, representam os mesmos sistemas. O gráfico $\log |Z| \times \log f$ apresenta um patamar nas altas frequências, associado à resistência da solução (R_s). O menor valor de R_s corresponde à solução com fração molar 0,20 em LI, concordando com as medidas de condutividade. Nas regiões de altas e médias frequências, a reta com inclinação -1 comprova o comportamento capacitivo das interfaces alumínio/óxido/solução. Os valores de capacitância podem ser calculados, nessa região, através da relação $C = (2\pi fZ)^{-1}$. O gráfico do ângulo de fase $\theta \times \log f$ apresenta valores de 0° na alta frequência, associado à R_s , e 90° nas médias e baixas frequências, caracterizando o comportamento capacitivo da interface metal e solução, separados por dielétrico. Após 10 dias de imersão, o diagrama de Nyquist mostra que as retas capacitivas aumentam de inclinação, com diminuição dos valores de impedância imaginária (eixo y), indicando que o caráter capacitivo está dando lugar a um caráter resistivo para o sistema eletroquímico Figura 10. O diagrama de Bode, para o mesmo tempo de imersão Figura 11 mostram uma diminuição da diferença de ângulo de fase, de 90° para 83° , e uma sobreposição das retas capacitivas, na faixa das frequências intermediárias. Estes resultados apontam também para comportamento resistivo

se associando ao caráter capacitivo, bem como para uma homogeneização da interface com o tempo de imersão, independentemente da composição do eletrólito. Em 22 dias de imersão, o diagrama de Nyquist apresenta resultados de impedância imaginária menores que anteriormente (Figura 12). No diagrama de Bode, mostrado na Figura 13, o ângulo de fase está mais alargado e com uma depressão, indicando uma divisão em dois ângulos de fases, isto é, com o tempo de imersão, a constante de tempo, que é única na faixa das frequências intermediárias, sofre desacoplamento, dando origem a duas constantes de tempo. Após 30 dias de imersão, o diagrama de Nyquist apresenta alterações, conforme pode ser visto na Figura 14. A reta capacitiva aumenta de inclinação de modo diferente para cada solução, gerando um arco capacitivo que se fecha completamente para a solução com $x = 0,40$. Em Bode (Figura 15), a reta capacitiva muda de inclinação nas baixas frequências, típico do aparecimento da impedância de Warburg, que está associada ao transporte de massa, provavelmente da solução para dentro dos poros do filme dielétrico. No gráfico do ângulo de fase, o aparecimento de dois picos próximos a 90° pode estar associado às duas camadas de dielétrico: a primeira, de óxido anidro, mais próxima ao metal, e a segunda, próxima à solução, de óxido molhado com o líquido iônico. Nas baixas frequências, ângulos de fase próximos a 45° também comprovam o aparecimento de impedância difusional.

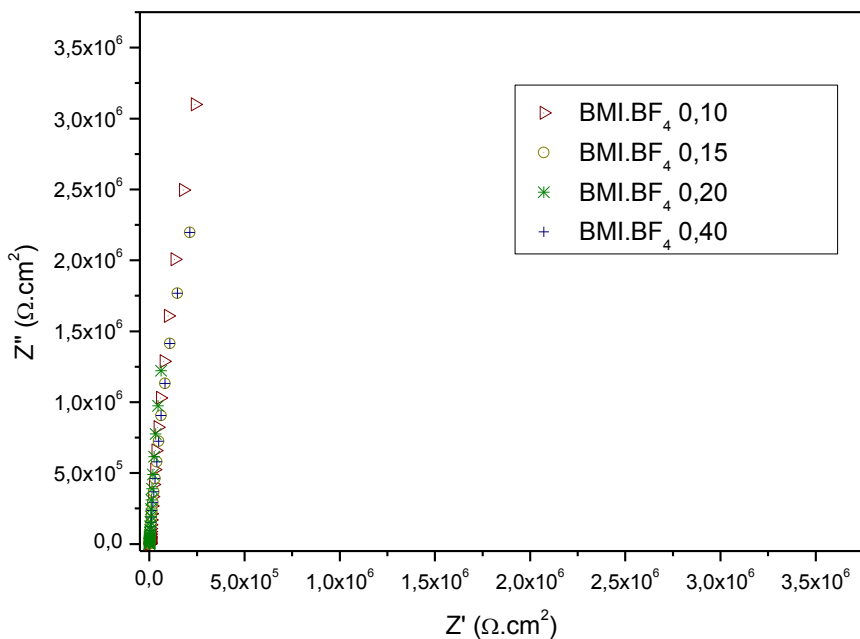


Figura 8: Diagrama de Nyquist para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 15 minutos de imersão.

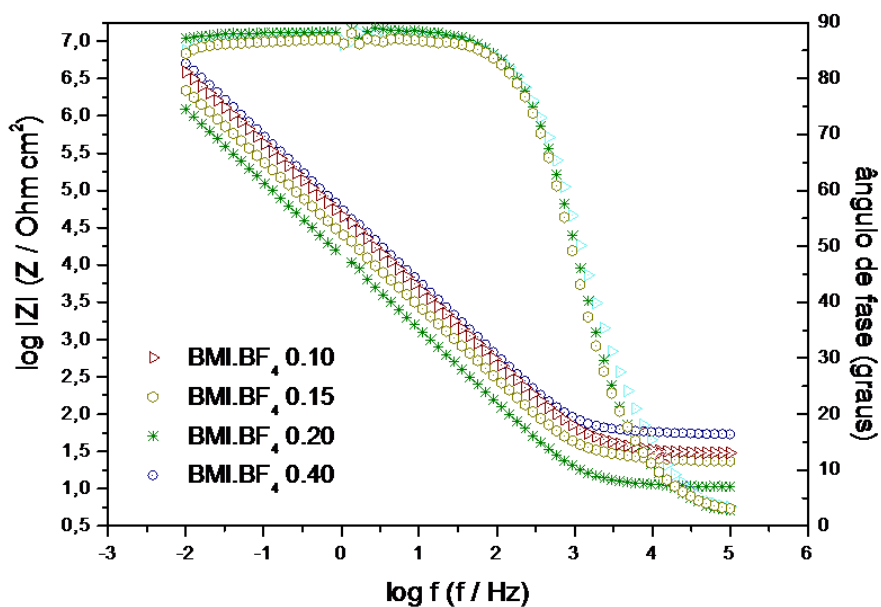


Figura 9: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 15 minutos de imersão.

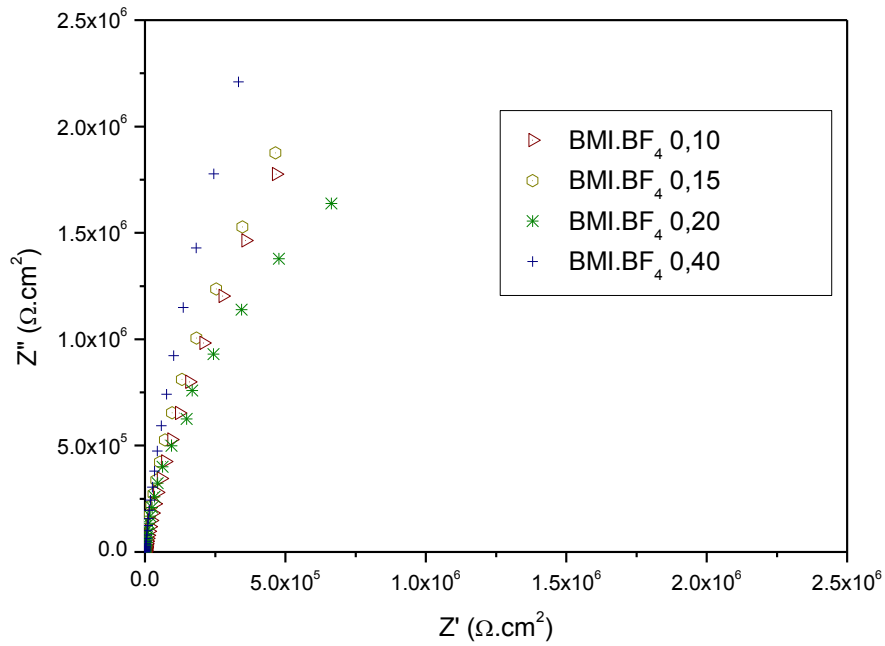


Figura 10: Diagrama de Nyquist para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 10 dias de imersão.

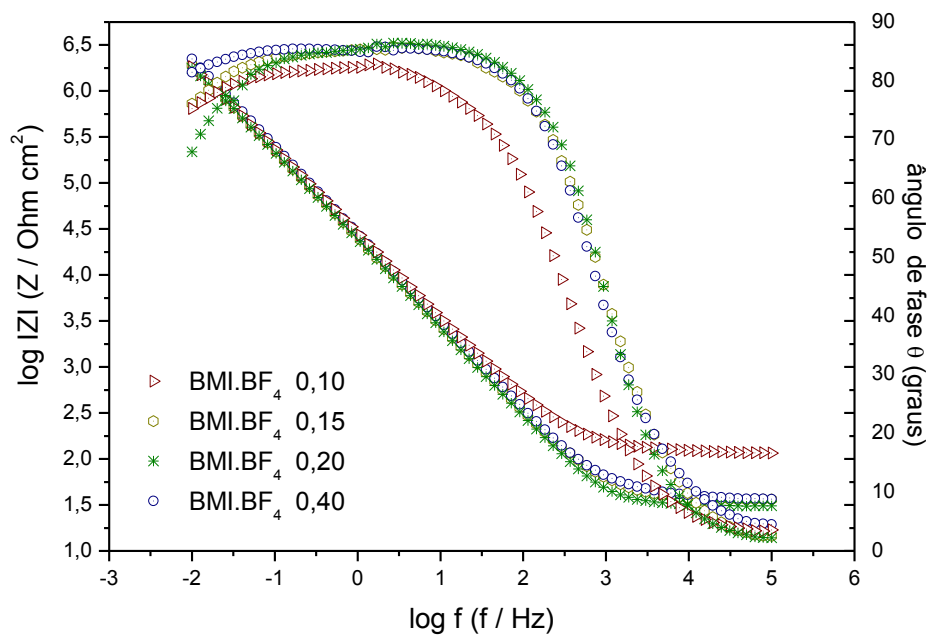


Figura 11: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 10 dias de imersão.

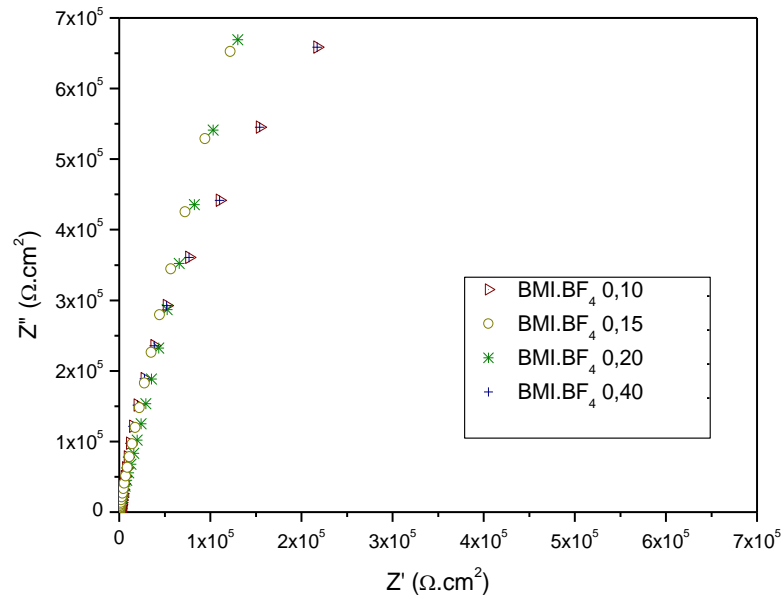


Figura 12: Diagrama de Nyquist para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 22 dias de imersão.

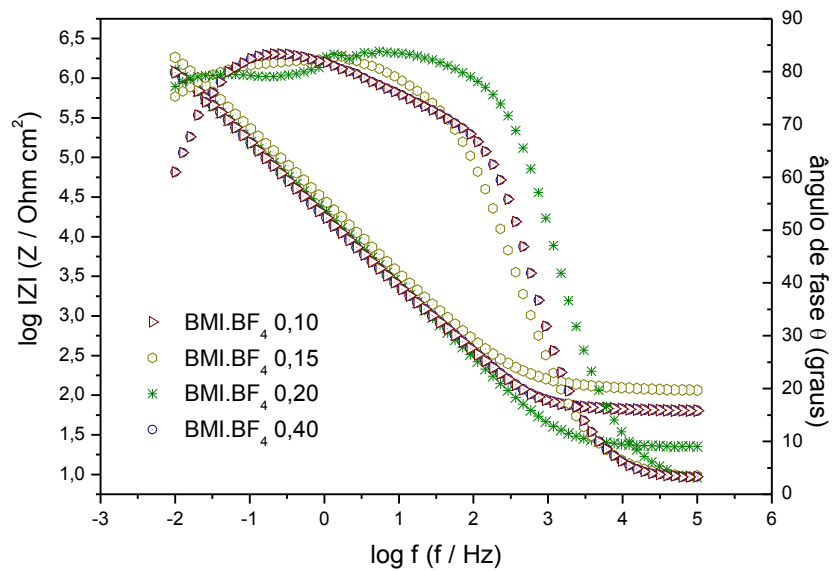


Figura 13: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 22 dias de imersão.

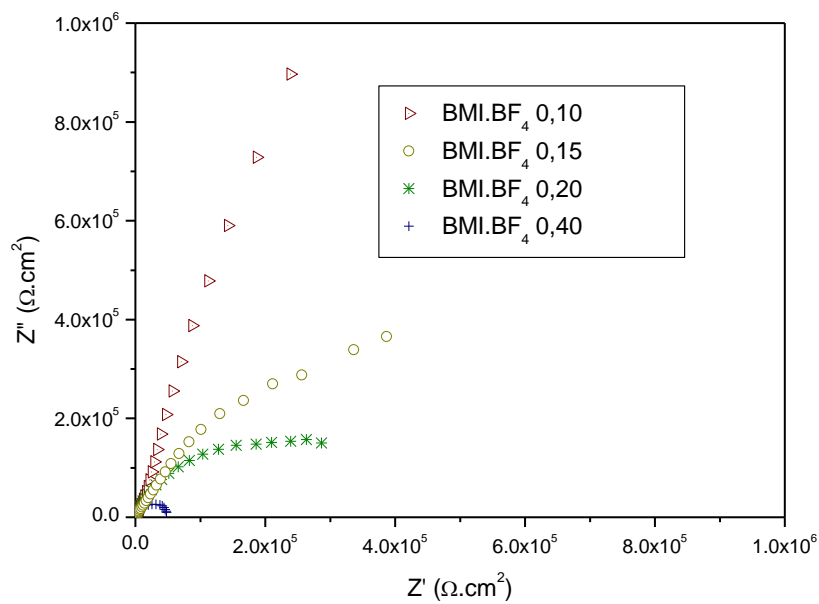


Figura 14: Diagrama de Nyquist para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 30 dias de imersão.

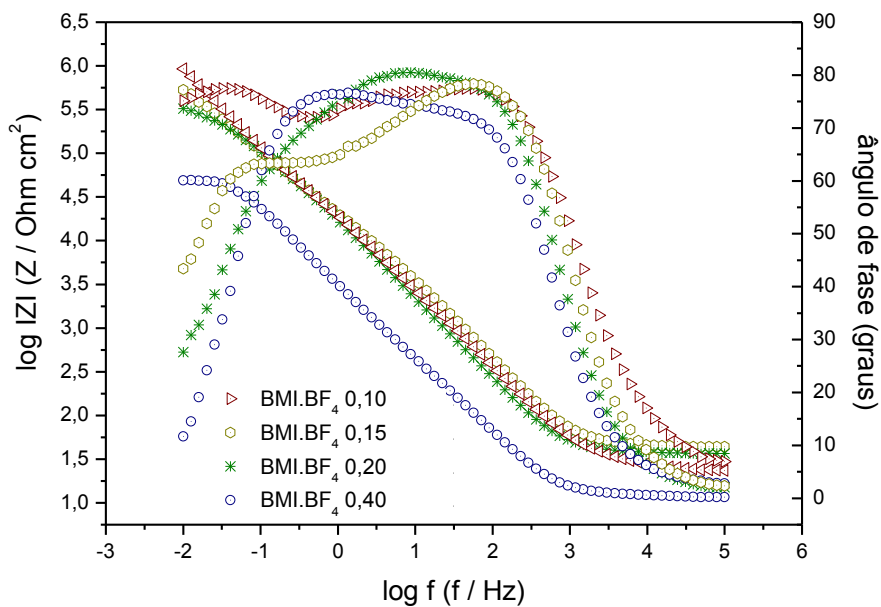


Figura 15: Diagrama de Bode para o alumínio coberto com óxido de alumínio em solução de diferentes frações molares de BMI.BF₄ em GBL, após 30 dias de imersão.

7.2.1 Circuitos Equivalentes

Até o 15º dia de imersão, os resultados das medidas de impedância podem ser simulados pelo circuito equivalente apresentado na Figura 16. A escolha do melhor circuito equivalente tem o compromisso de apresentar erros menores que 10% em relação aos valores experimentais, para cada elemento de circuito, e conter um número mínimo de elementos de circuito, de modo a facilitar a análise dos fenômenos que ocorrem através das interfaces alumínio/dielétrico/solução.

De acordo com o circuito equivalente proposto, R_s representa a resistência em série do capacitor e está associada à condutividade da solução. É importante a busca por eletrólitos de alta condutividade, de modo a minimizar o valor de R_s , pois é nessa resistência que ocorrem os efeitos de dissipação de energia, com aquecimento do capacitor e perda da sua potência. Além disso, a rápida resposta do capacitor, frente à descarga e à carga, também está relacionada a baixos valores de R_s . Quanto menor a voltagem de especificação do capacitor, mais rápida deverá ser a resposta do capacitor, para descarga e carga.

No mesmo circuito, C_1 representa a capacitância da camada dielétrica, isto é, sua capacidade de armazenar carga em função do potencial aplicado. A impedância de Warburg W está associada ao transporte de massa através da interface. Provavelmente, seus valores mostram a dificuldade de penetração da solução nos poros do dielétrico.

A Tabela 3 apresenta valores obtidos para cada elemento de circuito, utilizando o circuito equivalente da Figura 16, após 10 dias de imersão do alumínio com dielétrico em cada eletrólito. De acordo com os valores obtidos, a R_s diminui com o aumento da concentração de LI, passa por um mínimo e aumenta novamente. A capacitância apresenta pouca variação com a composição da solução. A impedância de Warburg aumenta com o aumento da concentração de BMI.BF₄.

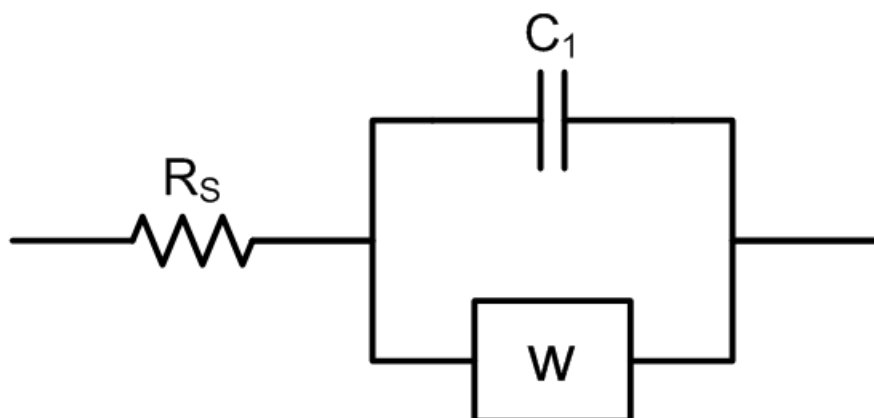


Figura 16: Circuito equivalente referente ao início do experimento até o 22º dia de imersão.

Tabela 3: Valores de R_s , C_1 e W para o 10º dia de imersão em eletrólito BMI.BF₄ em GBL.

Eletrólito	R_s	C_1	W
mol·L ⁻¹	$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
0,10	25,3	15,5	180
0,15	9,5	21,9	224
0,20	13,2	14,1	340
0,40	16,3	12,5	502

A partir do 15^o dia, o circuito equivalente que melhor simula os resultados experimentais é apresentado na Figura 17. Nesse circuito, R_s representa a resistência em série, relacionada com a condutividade da solução. Depois, dois subcircuitos em paralelo descrevem a interface alumínio/dielétrico/solução: (R_1C_1) e (C_2W) . Provavelmente, até o 15^o dia a molhabilidade do dielétrico por entrada da solução em seus poros foi insuficiente e as medidas avaliaram a camada do dielétrico como uma camada única, associando a ela um único valor de capacitância. Com o aumento do tempo de imersão e consequente penetração do eletrólito, as medidas de impedância permitiram a avaliação das diferentes camadas de óxido que constituem o óxido dielétrico. É bem conhecido na literatura que o óxido de alumínio eletroquimicamente formado sobre o alumínio, tal como a folha com dielétrico fornecida pela empresa fabricante de capacitores, é formada por duas camadas: a primeira, junto à solução, é constituída por um óxido hidratado, poroso e menos protetor, de $AlO.OH$ ou $Al(OH)_3$. A segunda camada, mais interna, próxima ao metal, é formada por alumina, Al_2O_3 , óxido mais protetor e onde ocorre a maior queda de potencial, caracterizando-a como camada dielétrica (19; 20; 22; 32; 33).

Portanto, no circuito equivalente proposto, o subcircuito (R_1C_1) representa a camada mais interna da alumina, sendo R_1 sua resistência à transferência de carga na interface alumínio/alumina, para a oxidação do alumínio metálico, e C_1 a capacitância referente a essa camada. Da mesma forma, o subcircuito (C_2W) representa a camada em contato com a solução, onde C_2 é a capacitância da camada porosa e W a impedância relacionada ao transporte de solução através dos poros dessa camada. A Tabela 4 apresenta os valores dos elementos de circuito para o 22^o dia de imersão do alumínio com dielétrico em cada solução. A R_s diminui com o aumento da concentração, passa por um mínimo e aumenta novamente. Os valores de capacitância referentes à camada interna, C_1 , são menores do que os da camada externa, C_2 , devido a maior área de contato óxido hidratado/solução, dentro dos poros. Seus valores não têm variação significativa com a concentração da solução, para o mesmo tempo de imersão. A impedância de Warburg aumenta com a concentração de $BMI.BF_4$, provavelmente devido ao aumento da viscosidade da solução, causada pelo líquido iônico.

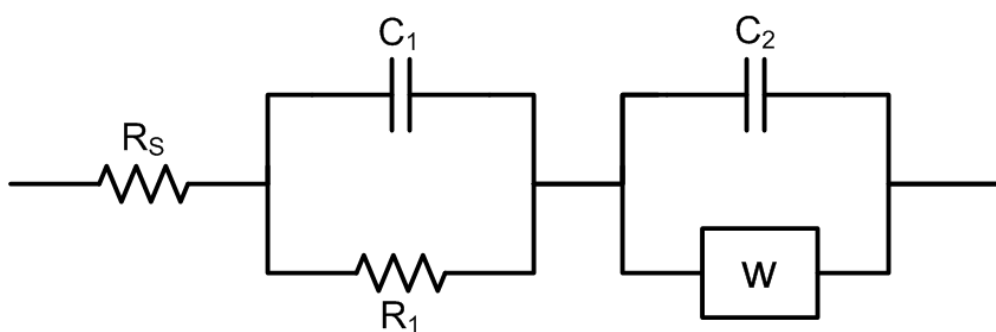


Figura 17: Circuito equivalente referente ao período de 15 dias de imersão até 30 dias de imersão.

Tabela 4: Valores de R_s , C_1 , R_1 , C_2 , R_2 e W para o 22º dia de imersão em eletrólito BMI.BF₄ em GBL.

Eletrólito	R_s	R_1	C_1	C_2	W
mol·L ⁻¹	$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
0,10	27,9	1,01	17,4	8,3	180
0,15	15,3	0,59	39,6	53,4	224
0,20	9,8	0,10	17,3	33,7	340
0,40	17,7	0,04	14,8	43,6	502

7.2.2 Avaliação da capacitância

A capacitância da interface alumínio e solução, separadas por um dielétrico de óxido de alumínio, onde a energia elétrica é armazenada, foi avaliada para todos os sistemas a partir do gráfico de Bode $\log |Z| \times \log f$. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos.

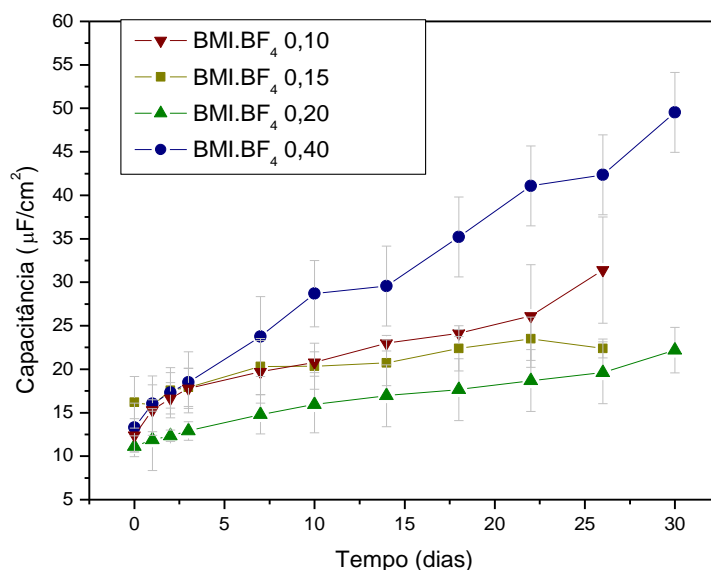


Figura 18: Capacitância em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF₄ e GBL.

Valores de capacitância associados à polarização de óxidos dielétricos variam de 1 a 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Em meio de LI, os valores aumentaram com o tempo de imersão, principalmente na solução com fração molar 0,40 de LI. Esse aumento pode estar relacionado com a penetração da solução nos poros do filme, aumentando a área real de alinhamento de carga. A capacitância de um material eletródico imerso em uma solução eletrolítica deve ser constante com o tempo de imersão, indicando estabilidade do dielétrico no meio. Obviamente, o processo de molhabilidade pode fazer seu valor variar com o tempo, mas quanto menor for essa variação, mais indicada é a solução para constituir o eletrólito de impregnação do dielétrico. As soluções com fração molar igual a 0,10, 0,15 e 0,20 são as mais indicadas para eletrólito, pois seus valores de capacitância tiveram menor variação com o tempo.

7.2.3 Avaliação da resistência nas altas frequências

A resistência quando a frequência tende ao infinito (R_S) é associada à condutividade da solução nas proximidades do ânodo. Seu valor equivale à impedância nas altas frequências, no diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$. A Figura 19 apresenta os valores de resistência com o tempo de imersão para as diferentes soluções testadas.

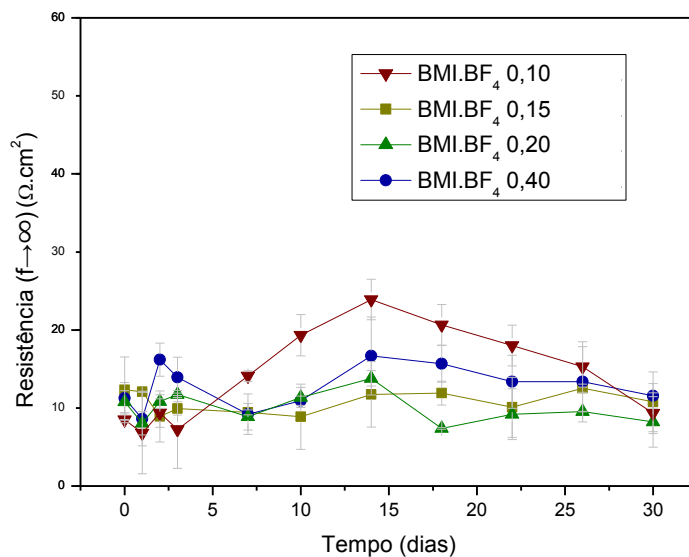


Figura 19: Resistência em altas frequências em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF₄ e GBL

A resistência R_S passa por um máximo aos 15 dias de imersão e depois diminui novamente, para as frações molares de 0,10 e 0,40 em LI, mas após 30 dias os valores se encontram estabilizados e semelhantes ao início da imersão. A variação apresentada pode estar associada ao molhamento da camada externa do óxido, gerando um estado coloidal correspondente ao AlOOH, mas sem dissociação, o que aumenta a viscosidade da região e, conseqüentemente, sua resistência.

7.2.4 Avaliação da impedância de Warburg

A impedância de Warburg é mostrada na região de baixas frequências, nos diagramas de Bode, como uma inclinação igual a $-1/2$ no gráfico $\log |Z| \times \log f$ e ângulos de fase próximos a 45° . Esta impedância está relacionada a processos difusionais de transporte de massa, principalmente devido à entrada de solução de

impregnação nos poros do filme dielétrico. A Figura 20 apresenta a impedância de Warburg (W), obtida por método de ajuste dos dados experimentais, para o ânodo de alumínio coberto com óxido e imerso nas diferentes soluções estudadas, com o tempo de imersão.

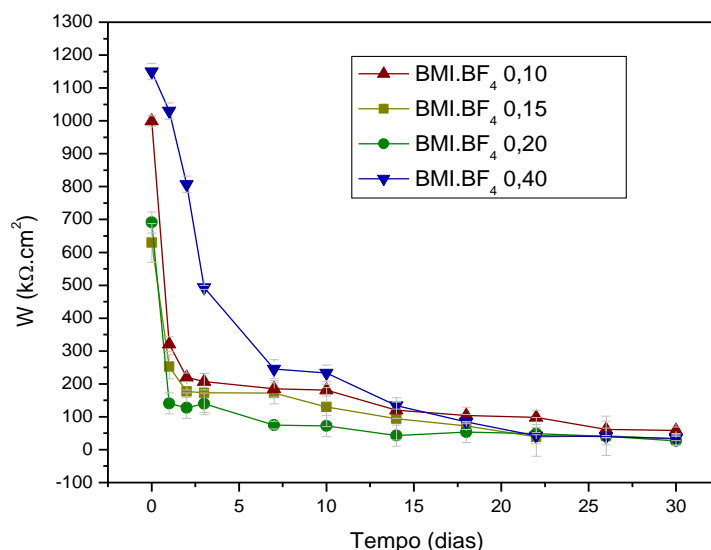


Figura 20: Impedância de Warburg em função do tempo de imersão para as diferentes soluções de BMI.BF₄ e GBL.

Para todas as soluções, a impedância de Warburg é alta no início da imersão devido à dificuldade inicial da entrada da solução nos poros do filme de óxido. Com o tempo de imersão e a molhabilidade do óxido, esta impedância tende a diminuir e ficar constante, independentemente da composição da solução eletrolítica. A molhabilidade é possível devido à baixa viscosidade do solvente, que predomina sobre o LI.

Conclusão parcial: os resultados de impedância eletroquímica do alumínio anodizado e imerso nas soluções de maior condutividade, ao longo do tempo, podem ser simulados por dois circuitos elétricos equivalentes. O primeiro, válido para até o 15º dia de imersão e definido como $R_s (C_1 W)$, representa a resistência da solução (R_s), a capacitância do dielétrico (C_1) e o transporte de solução através dos poros (W). O segundo, válido a partir do 15º dia e definido como $R_s (R_1 C_1)(C_2 W)$, representa a resistência da solução (R_s), a resistência R_1 e a capacitância C_1 da camada interna de Al_2O_3 e a capacitância C_2 e a impedância difusional W da camada mais externa de hidróxido ou óxi-hidróxido de alumínio, em contato com a solução. Os valores de capacitância e resistência da solução variam menos com o tempo de imersão para as

soluções com fração molar 0,15 e 0,20 de BMI.BF₄, indicando as soluções onde o dielétrico foi mais estável. A impedância de Warburg diminui com o tempo de imersão para as quatro soluções testadas, indicando a molhabilidade do dielétrico.

7.3 Medidas de Voltametria Cíclica

Durante o funcionamento de um capacitor eletrolítico de alumínio podem ocorrer pequenas falhas no dielétrico que cobre o eletrodo anódico. A solução de impregnação, além de conduzir corrente, deve ser capaz de refazer essas rupturas, gerando novamente o óxido de alumínio dielétrico. Para isso, deve ter componentes que permitam a oxidação do alumínio metálico para Al⁺³ e, partir dele, formar o óxido. Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados para testar o comportamento do alumínio puro, sem dielétrico, frente a processos de oxidação, quando imerso na solução eletrolítica proposta. Para os testes foi então utilizado eletrodo de alumínio com a superfície previamente ativada, através da imersão em NaOH, imerso em solução com fração molar 0,20 em líquido iônico, escolhida pelos melhores resultados nas medidas de condutividade, de resistência em série (R_s) e de capacitância. As medidas foram feitas com e sem agitação do eletrodo, para verificar a influência do transporte de massa na solução durante a varredura do potencial. Além disso, foram registrados os três primeiros ciclos consecutivos da varredura do potencial, iniciando em $-1,00$ V (EQR-Pt) até $+1,00$ V (EQR-Pt) e retornando novamente para $-1,00$ V (EQR-Pt). A Figura 21 mostra os voltamogramas obtidos na ausência de rotação. No primeiro ciclo, a corrente de oxidação é praticamente zero até $0,0$ V (EQR-Pt) e então aumenta até o potencial de reversão. Provavelmente, mesmo com ativação da superfície do eletrodo, durante a montagem da célula há a formação de um filme de óxido ao ar ou mesmo na solução, por adsorção de espécies orgânicas, que impedem a oxidação posterior do metal. Com o aumento do potencial, há força eletromotriz suficiente para a taxa de oxidação aumentar. Quando o potencial é invertido, a corrente aumenta drasticamente e seu valor passa de próximo a zero, na varredura direta, para $2,2$ mA/cm², na varredura inversa, para o mesmo valor de potencial. Essa histerese indica que a superfície foi ativada, permitindo a oxidação do

alumínio. Nas varreduras subseqüentes, a corrente anódica após a reversão diminui, provavelmente porque não houve difusão dos íons Al^{+3} devido ao aporte de solvente nas proximidades do eletrodo, para permitir a solvatação necessária para liberar área eletródica e dar prosseguimento à oxidação do metal. Essa reativação da superfície do eletrodo é típica de processos de decapagem e eletropolimento. Uma vez que o filme inicial é decapado por solubilização química, ou por tensão provocada pela aplicação de alto potencial ou, ainda, por dessorção de moléculas orgânicas em potenciais mais anódicos, ocorre o processo de eletropolimento. Esse é caracterizado pela oxidação não abrupta em um único ponto do metal, mas por oxidação dissolutiva de camadas atômicas de metal. O resultado é uma superfície brilhante, sendo mais efetivo que o polimento mecânico. As soluções que são comumente utilizadas em eletropolimento são constituídas por um solvente orgânico de alta permissividade e um eletrólito forte (bastante dissociado), mas não agressivo para o metal. Provavelmente o GBL e o líquido iônico BMI.BF₄ estão desempenhando esse papel.

Quando os experimentos são repetidos, mas com rotação de 1000 rpm do eletrodo de alumínio (Figura 22), a corrente da varredura direta aumenta e o potencial a partir do qual a oxidação do alumínio inicia diminui de valor, de 0,0 V para -0,25 V (EQR-Pt). Essa despolarização do processo de oxidação indica que o transporte de massa do Al^{+3} para a solução e também do solvente para a superfície do eletrodo é o passo controlador da taxa da reação de oxidação do alumínio. Esse fato também é comprovado pelas maiores correntes de reativação anódica, tanto do primeiro ciclo como dos ciclos subseqüentes.

Conclusão parcial: os resultados de voltametria cíclica para eletrodo de alumínio sem dielétrico, em meio de BMI.BF₄ de fração molar 0,20 em GBL, indicam a oxidação do metal com o aumento do potencial, com polimento de sua superfície, mas sem passivação por formação de uma camada de óxido dielétrico. Como os experimentos foram feitos em atmosfera de Argônio, não há oxigênio suficiente para possibilitar a formação de óxido. Portanto, para que o eletrólito possa ser usado em capacitores eletrolíticos de alumínio, é necessária a adição de um sal com ânion proveniente de oxi-ácido, que forneça o oxigênio necessário para reforma do dielétrico.

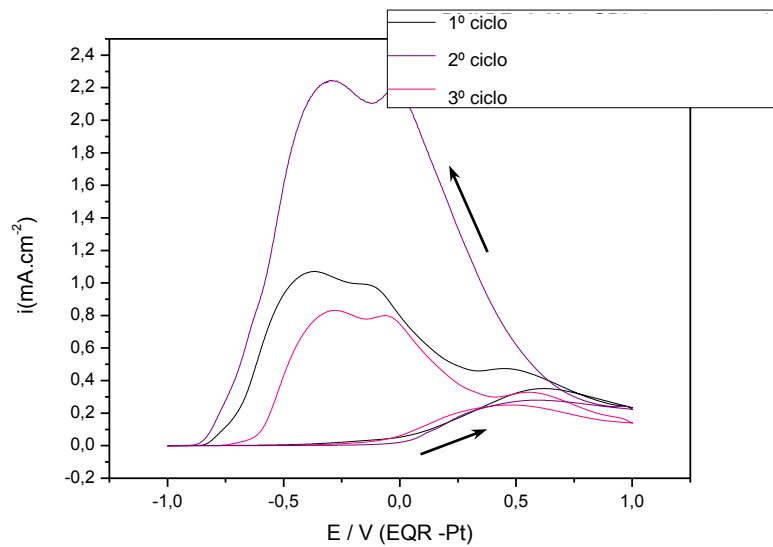


Figura 21: Voltametria cíclica do alumínio em solução com fração molar 0,20 em BMI.BF₄.

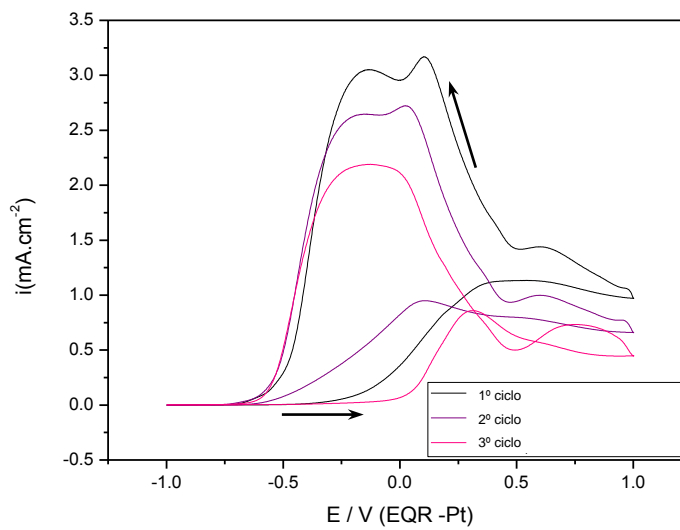


Figura 22: Voltametria cíclica do alumínio em solução com fração molar 0,20 em BMI.BF₄, com rotação de 1000 rpm.

8. Custos

As planilhas a seguir apresentam os custos referentes aos produtos químicos necessários para produzir 1 kg de dois diferentes eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio:

- Eletrólito não aquoso para capacitores de alta tensão (Tabela 5);
- Eletrólitos propostos no presente trabalho tecnológico (Tabela 6)

Tabela 5: Eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de Alumínio de Alta Tensão.

Componente	Custo (R\$)
Etilenoglicol	170,72
+ adicionais	47,07
	217,79

Tabela 6: Eletrólitos de impregnação de capacitores eletrolíticos de Alumínio à base de líquido iônico

Solução BMI.BF₄ em GBL (x = 0,20)		
Componente	Quantidade (% mássica)	Custo (R\$)
BMI.BF ₄	39,10	1387,34
γ-Butirolactona	60,30	89,54
Ácido p-Nitrobenzóico	0,60	1,66
	Total	1478,54

Solução BMI.BF₄ em GBL (x = 0,15)		
Componente	Quantidade (% mássica)	Custo (R\$)
BMI.BF ₄	31,00	1110,15
γ-Butirolactona	68,32	101,11
Ácido p-Nitrobenzóico	0,68	1,88
	Total	1213,14

Mesmo com o custo superior quando se utiliza o líquido iônico BMI.BF₄, deve ser considerado o grande crescimento da pesquisa na síntese e utilização de novos líquidos iônicos. O maior conhecimento e consequente desenvolvimento tecnológico sobre suas propriedades e possibilidades de utilização podem levar à redução de custos da síntese. O gráfico apresentado na Figura 23 mostra a

quantidade crescente de artigos produzidos em todo o mundo sobre síntese, propriedades e utilização de uma grande variedade de líquidos iônicos, demonstrando o interesse da pesquisa na área e a preocupação na busca de novos eletrólitos não aquosos para uso tanto na eletroquímica como em outras áreas, como catálise e sínteses orgânica e inorgânica.

Além disso, mesmo com mais alto custo, o capacitor poderá ter um aumento do seu número de ciclos de carga e descarga, que resultará em maior durabilidade, compensando a diferença de custo em relação aos eletrólitos tradicionais.

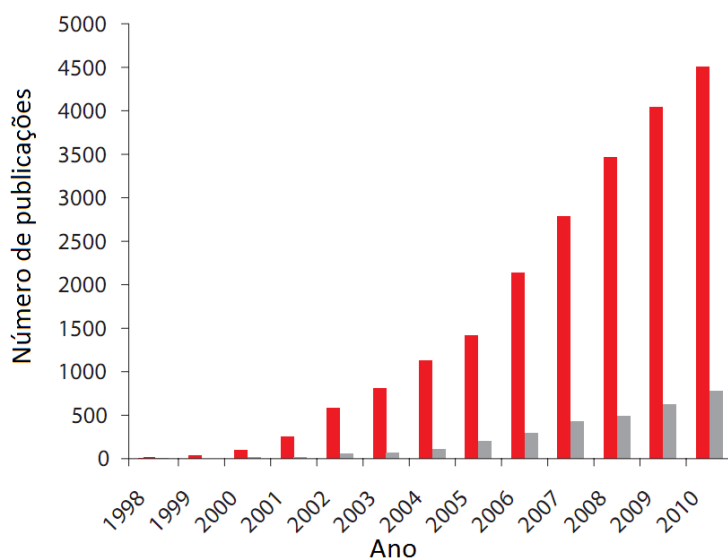


Figura 23: Número de publicações no SciFinder® citando líquidos iônicos, de 1998 a 2010, sendo o número total em vermelho, e os pedidos de patente em cinza¹.

¹http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/1/chemfiles_113_link_v1.Par.0001.File.tmp/chemfiles_113_link_v1.pdf

9. Conclusões

Os resultados de medidas de condutividade para diferentes soluções de BMI.BF₄ em meio de γ -butirolactona indicam que os valores mais altos, onde ocorre o maior grau de dissociação e destruição da rede do líquido iônico, produzindo íons solvatados, é entre 0,10 e 0,40 para frações molares de LI, com pico máximo em 0,20. As altas temperaturas operacionais dos capacitores eletrolíticos de alumínio garantem ainda um aumento no valor de condutividade, o que possibilita que esse tipo de capacitor carregue e descarregue facilmente quando submetido a variações de tensão. Valores de capacitância estáveis para as mais baixas frações molares de LI, resistências em altas frequência também estáveis com o tempo de imersão e facilidade na molhabilidade do dielétrico devido à baixa viscosidade da solução, confirmam a potencialidade do uso de misturas do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e γ -butirolactona como solução de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio. Já os resultados de voltametria cíclica mostram a dificuldade de passivação do alumínio metálico na solução proposta, indicando a necessidade da adição de um sal com ânion proveniente de oxi-ácido, e assim garantindo o fornecimento do oxigênio para reforma e estabilização do dielétrico durante a operação do capacitor.

O alto custo para produção do eletrólito de impregnação proposto, em relação aos eletrólitos tradicionais, pode ser compensado pela maior eficiência e ciclo de vida esperados, pois problemas de avaria de capacitores relacionados com elevada pressão de vapor, estreita janela eletroquímica e instabilidade do dielétrico apresentados pelo eletrólito aquoso serão minimizados.

10. Referências Bibliográficas

1. **UE, M.** Review os Electrolyte materials for electrochemical capacitors. *Current Topics in Electrochemistry*. 2000, Vol. 7, pp. 49-74.
2. **SATO, T., MASUDA, G. e TAKAGI, K.** Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta*. 2004, Vol. 49, p. 3603.
3. **ZHU, Q., et al., et al.** Ionic liquid-based electrolytes for capacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007, Vol. 601, pp. 229-236.
4. **HALLIDAY, D., RESNICK, R. e WALKER, J.** *Fundamentos de Física*. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos, 2003. Vols. 3 - Eletromagnetismo.
5. **MUSSOI, Fernando L. R. e VILLAÇA, Marco V. M.** *Capacitores*. 3^a ed. Florianópolis : CEFET/SC, 2000.
6. **PARLER, S.** Electrolytic Capacitors. *Electrochemistry Encyclopedia*. [Online] Março de 2005. [Citado em: 15 de 11 de 2011.] <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c04-electr-cap.htm>.
7. **KÖTZ, R. e CARLEN, M.** Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45. 45, 2000, pp. 2483-2498.
8. **TROMBETTA, F.** Eletrólitos à Base de Líquido Iônico Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio para a Aplicação em Capacitores Eletrolíticos de Alumínio. Porto Alegre : PPG em Ciência dos Materiais da UFRGS, 2010. Dissertação de Mestrado.
9. **BOTTON, J. P.** Líquidos Iônicos como Eletrólitos para reações Eletroquímicas. Porto Alegre, RS : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abril de 2007. Tese de Doutorado.
10. **BAROSSE-ANTLE, L. E., et al., et al.** Voltametry in Room Temperature Ionic Liquids: COMparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. *Chemistry - An Asian Journal*. 2010, Vol. 5, pp. 202-230.

11. **HAGIWARA, R. e ITO, Y.** Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000, Vol. 105, 2, pp. 221-227.
12. **AVENT, A. G., et al., et al.** Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1994, pp. 3405-3413.
13. **COTTON, F. A., et al., et al.** *Advanced Inorganic Chemistry*. 6^a. New York : John Wiley & Sons Inc., 1999.
14. **SHIMIZU, K. e KOBAYASHI, K.** Direct observation of voids and cracks in the barrier oxide layer of composite aluminum oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1985, Vol. 132, pp. 1384-1385.
15. **GREEF, R., et al., et al.** *Instrumental methods eletrochemistry*. Chichester : Ellis Horwood, 1985.
16. **GRAY, A.** *Eletrotécnica: princípios e aplicações*. 7^a. Rio de Janeiro : Ao livro técnico, 1964.
17. **FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B. e SANDS, M.** *Lições de Física de Feynman*. Porto Alegre : Bookman, 2008. Vols. II- Eletromagnetismo e Matéria.
18. **GRUBERGER, J. e GILEADI, E.** Plating on anodized aluminum—I. The mechanism of charge transfer across the barrier-layer oxide film on 1100 aluminum. *Electrochimica Acta*. 1986, Vol. 31, 12, pp. 1531-1540.
19. **MOON, S. e PYUN, S.** The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions. *Electrochimica Acta Nos 21±22*,. 1998, Vols. 43, Nos 21-22, pp. 3117-3126.
20. **JÜTTNER, K., LORENZ, W.J. e PAATSCH, W.** The role of surface inhomogeneities in corrosion processes-electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminium oxide films. *Corrosion Science*. 1989, Vol. 29, pp. 279-288.

21. **ALWITT, R. S. e DYER, C. K.** Voids in aluminum oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1982, Vol. 129, pp. 711-717.
22. **SHIMIZU, K., et al., et al.** Examination of surface films on aluminium and its alloys by low-voltage scanning and scanning transmission electron microscopy. *Corrosion Science*. outubro de 2004, Vol. 46, 10, pp. 2549-2561.
23. **YUYAMA, K., et al., et al.** "Ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion have the best performance and stability for electric double layer capacitor applications. *Journal of Power Sources*. 2006, Vol. 162, 2, pp. 1401-1408.
24. **GALIŃSKI, M., LEWANDOWSKI, A. e STEPNIAK, I.** Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*. 15 de agosto de 2006, Vol. 51, 26, pp. 5567-5580.
25. **SONG, Y., et al., et al.** Characteristics of ionic liquid-based electrolytes for chip type aluminum electrolytic capacitors. *Journal of Power Sources*. 19 de junho de 2006, Vol. 157, 1, pp. 610-615.
26. **BANDRÉS, I., et al., et al.** Study of the conductivity behavior of pyridinium-based ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2010, Vol. 55, 7, pp. 2252-2257.
27. **WU, T., et al., et al.** Characterization of ionic conductivity, viscosity, density, and self-diffusion coefficient for binary mixtures of polyethyleneglycol (or polyethyleneimine) organic solvent with room temperature ionic liquid BMIBF₄ (or BMIPF₆). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010, Vol. 41, 3, pp. 315-325.
28. **INOUE, T., et al., et al.** Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, Vol. 314, 1, pp. 236-241.
29. **METIKOS-HUKOVIC, M., et al., et al.** Impedance spectroscopic study of aluminium and Al-alloys in acid solution : inhibitory action of nitrogen containing compounds. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1994, Vol. 24, 8, pp. 772-778.
30. **METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R. e GRUBAC, Z.** The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002, Vol. 32, pp. 35-41.

31. **WILKES, J. S., FRYE, J. S. e REYNOLDS, G. F.** Aluminum-27 and carbon-13 NMR studies of aluminum chloride-dialkylimidazolium chloride molten salts. *Inorganic chemistry*. 1983, Vol. 22, 26, pp. 3870–3872.
32. **TAIT, S. e OSTERYOUNG, R. A.** Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity. *Inorganic Chemistry*. 1984, Vol. 23, 25, pp. 4352–4360.
33. **DIETER, K. M., et al., et al.** Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts. *Journal of American Chemical Society*. 1988, Vol. 110, 9, pp. 2722–2726.

Anexo I - Carga e Descarga de Capacitor

Em um capacitor, a carga q , expressa em coulombs, que é necessário transportar de uma placa para outra para criar uma diferença de potencial (V) de um volt entre as placas, é definida como a *capacitância* (C) de um capacitor. Portanto,

$$q = C \cdot V \quad (7)$$

A unidade SI de capacitância é o farad (F), sendo que 1 F equivale a 1 C/V; ou seja, em um capacitor de 1 F, uma carga de 1 C produz uma diferença de potencial de 1 V entre as placas. Mais comumente, capacitâncias são expressas em microfarads ($\mu\text{F}=10^{-6}$ F).

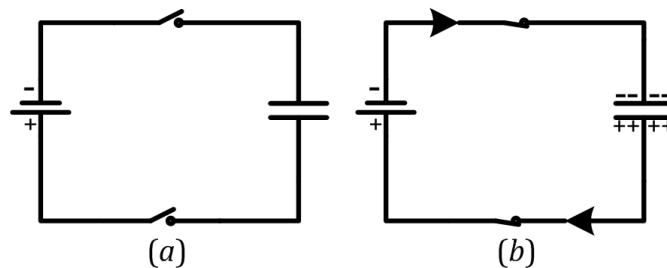


Figura 24: Capacitor descarregado e desconectado da fonte (a); carga do capacitor (b); as setas indicam o sentido do movimento dos elétrons.

Se após o capacitor carregar, como indicado na Figura 24, ele é desligado da fonte, conforme a Figura 25 (a), a carga voltará gradualmente à placa inferior através do isolamento, já que este não é perfeito; porém, em tempo seco, podem transcorrer vários dias antes que a carga desapareça completamente. Entretanto, o capacitor pode ser descarregado completamente em poucos μs se suas extremidades forem ligadas, como indica a Figura 25 (b).

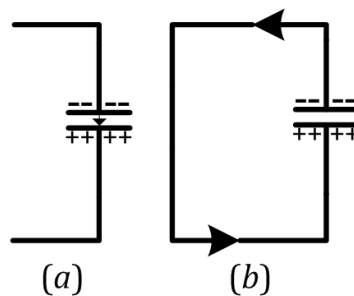


Figura 25: Capacitor carregado e desconectado da fonte (a); descarga do capacitor (b).

Pode ser verificado que a capacitância é inversamente proporcional à distância d entre as placas. Isto ocorre porque os prótons em excesso na placa inferior exercem uma força de atração sobre os elétrons que deixam esta placa, opondo-se à corrente. Ao mesmo tempo, os elétrons em excesso da placa superior repelem os elétrons da placa inferior, favorecendo a corrente. Porém, como essa força repulsiva atua à distância d , ela é menor que a força atrativa, que atua a uma distância desprezível, que se opõe à corrente. A fonte, portanto, tem que efetuar trabalho para vencer essa oposição e mover os elétrons da placa inferior para a superior. Quando a distância entre as placas se aproxima de zero, as forças de atração e repulsão tendem a igualar-se, e a força eletromotriz necessária para transportar uma carga dada também tende a zero, fazendo com que a capacitância cresça indefinidamente. Aumentando a área A das placas, aumentamos proporcionalmente a capacitância, pois mais cargas podem ser acumuladas.

A capacitância de um capacitor também varia conforme a natureza da substância isolante entre as placas, chamada de *dielétrico*. A razão ϵ_r entre a capacitância de um capacitor com um determinado dielétrico entre suas placas, e a capacitância do mesmo capacitor quando entre as placas existe o ar ou o espaço vazio, denomina-se *constante dielétrica* ou *permissividade relativa*.

Tabela 7: Constantes dielétricas de algumas substâncias.

Substância	Constante dielétrica
Ar	1
Papel parafinado	2,0 - 2,6
Borracha	2,0 - 3,5
Óleo	2,2 - 4,7
Mica	2,5 - 6,6
Goma-laca	2,9 - 3,7
Vidro	5,4 - 9,9
Al ₂ O ₃	6,8 - 10,1
Água	81

A capacitância C pode ser calculada através da fórmula

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (8)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,5 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$); ϵ_r é a constante dielétrica do isolante utilizado, A é a área das placas do capacitor em cm^2 , e d é a distância entre as placas em cm ⁽¹⁶⁾.

Se a capacitância aumenta, como $q = C \cdot V$, então a voltagem será menor para uma mesma carga. Como a diferença de potencial V é a integral do campo elétrico através do capacitor, o campo elétrico também diminui ⁽¹⁷⁾. Isso acontece porque, devido ao campo \vec{E}_0 gerado entre as placas, os momentos de dipolo (permanentes ou induzidos) das moléculas se alinham, gerando um campo \vec{E}' que se opõe a \vec{E}_0 . O campo resultante \vec{E} no interior do dielétrico (a soma vetorial de \vec{E}_0 com \vec{E}') possui a mesma direção e sentido de \vec{E}_0 , mas uma intensidade menor ⁽⁴⁾.

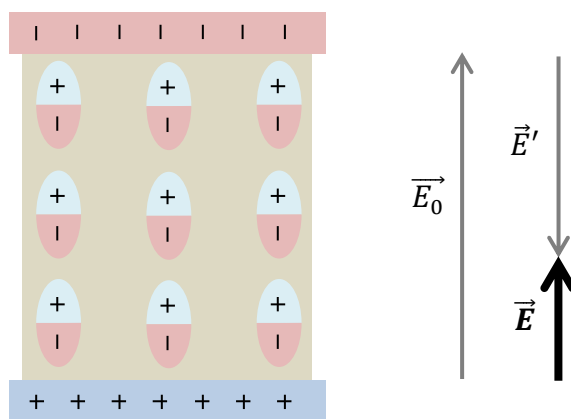


Figura 26: Alinhamento dos momentos de dipolo e efeito sobre o campo através do dielétrico.

Circuitos com capacitor em corrente contínua: aplicando-se uma f.e.m. constante aos terminais do circuito representado na Figura 27, circulará uma corrente instantânea no sentido representado na Figura 27 (a), para carregar o capacitor, porém não passará corrente de um modo contínuo, visto que o circuito se acha interrompido pela substância isolante entre as placas.

Invertendo-se a voltagem aplicada, a corrente circulará no sentido representado na Figura 27 (b) até que o capacitor tenha cedido sua carga, e continuará passando no mesmo sentido até que o capacitor tenha carregado de novo em sentido oposto. O tempo necessário para inverter a carga é diretamente proporcional à resistência do circuito. Se, então, a voltagem aplicada é alternada, circulará uma corrente de carga pelos condutores x e y num e noutro sentido, com

uma frequência que é a mesma da voltagem aplicada, e as lâmpadas L se acenderão se passar pelos seus filamentos corrente suficiente para aquecê-los.

Quanto maior for a capacitância de um capacitor, tanto mais carga ele pode armazenar e tanto maior será a corrente que passa através dos condutores. ⁽¹⁶⁾

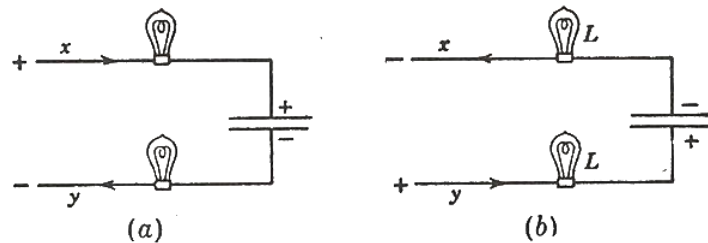


Figura 27: Passagem da corrente em um capacitor.

Se, por exemplo, um capacitor de 0,1 F for submetido a um pulso de 2 A de corrente durante 0,5 s, a diferença de potencial nos terminais do capacitor em um dado instante t pode ser calculada como

$$V = \frac{q}{C} = \frac{i}{C} t \quad (9)$$

Ou seja, o potencial aumenta de forma linear, e seu valor ao final do pulso será de 10 V. Como a carga armazenada no capacitor é dada por $q = C \cdot V$, a carga armazenada também aumenta de forma linear, pela proporção C , e o valor ao final do pulso será de 1 C.

A potência P do circuito em qualquer instante é o produto de voltagem pela corrente nesse instante, ou seja,

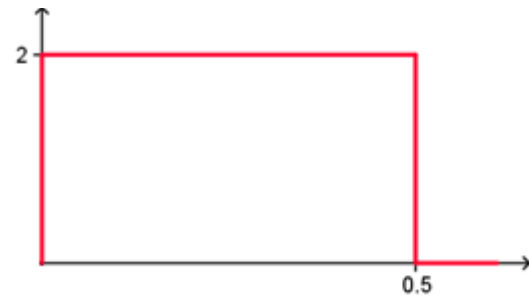
$$P = V \cdot i \quad (10)$$

portanto a potência também aumenta linearmente, e no final do pulso é igual a 20 W. A energia armazenada no capacitor é dada pela área sob a curva de P , ou seja,

$$U = \int_0^t P dt \quad (11)$$

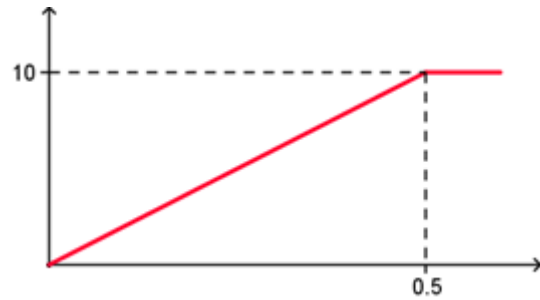
Ao final do pulso, o capacitor terá armazenado 5 J. A Figura 28 apresenta os gráficos de corrente, potencial, carga armazenada, potência e energia armazenada com o tempo, para um capacitor submetido à carga através de um pulso de corrente de 2 A durante 0,5 s.

Capacitor de 0,1 F, pulso de 2 A durante 0,5 s:



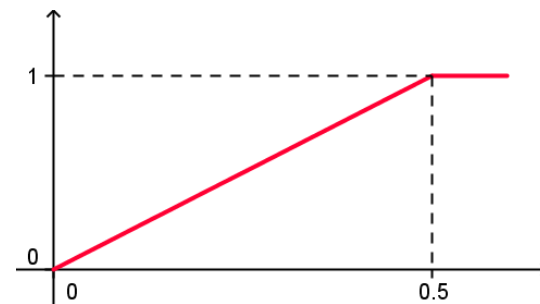
Diferença de potencial nos terminais do capacitor:

$$V = \frac{q}{C} = \frac{i \cdot t}{C} = \frac{2 \cdot 0,5}{0,1} = 10 \text{ V}$$



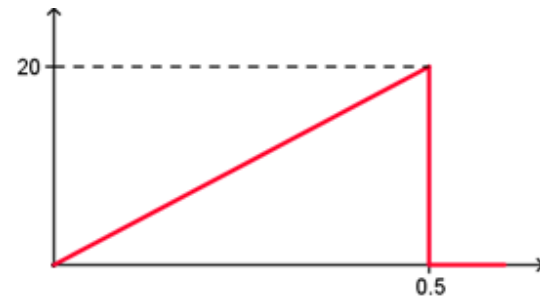
Carga armazenada no capacitor:

$$q = C \cdot V = 0,1 \cdot 10 = 1 \text{ C}$$



Potência durante o pulso:

$$P = V \cdot i = 10 \cdot 2 = 20 \text{ W}$$



Energia total armazenada no capacitor:

$$W = \frac{C \cdot V^2}{2} = \frac{0,1 \cdot 10^2}{2} = 5 \text{ J}$$

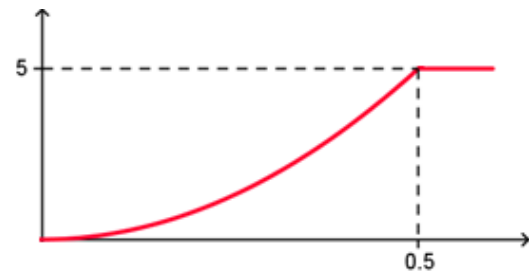


Figura 28: Capacitor de 0,1 F, pulso de 2 A durante 0,5 s.

Circuitos com capacitor em corrente alternada: Quando se liga um capacitor ideal a um gerador de f.e.m. de corrente alternada, a voltagem entre as placas do capacitor varia continuamente, e a carga varia de acordo com a equação $q = C \cdot V$. Em um capacitor real, se e varia rapidamente, q não atinge instantaneamente o valor $C \cdot V$, devido à resistência e à indutância dos condutores e das placas. Contudo, como um capacitor, em média, se descarrega completamente em um tempo da ordem de $1 \mu\text{s}$ quando curto-circuitado por um bom condutor, segue-se que a equação $q = C \cdot V$ se verifica com muita precisão nos capacitores reais, para as variações de e relativamente lentas que ocorrem nas frequências dos circuitos de energia elétrica e telefônicos.

Como o capacitor se carrega e se descarrega duas vezes em cada ciclo, então a carga por segundo é proporcional à frequência. Portanto, a corrente de carga é proporcional, ao mesmo tempo à *frequência*, à *f.e.m.* e à *capacitância* do capacitor.

Se aplicarmos ao capacitor uma voltagem senoidal $V = V_m \sin \theta$, conforme a Figura 29, então a carga, que é proporcional a V , é representada pela curva q . O capacitor se carrega, alternadamente, em sentidos opostos. Assim, entre os instantes a e c a placa P_1 é carregada positivamente, ao passo que entre c e e a placa P_1 é carregada negativamente.

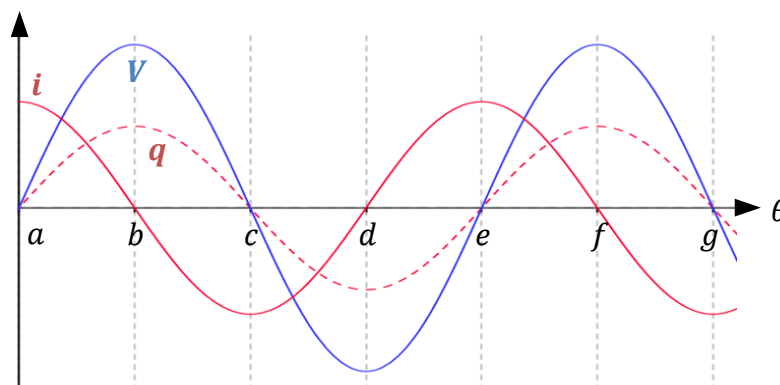


Figura 29: Corrente alternada em um capacitor

Nos instantes b e d a carga do capacitor não está variando, e portanto a corrente é nula. Entre a e b a voltagem e a carga estão aumentando e a corrente circula no sentido da voltagem aplicada; no instante b , a carga se completa e a corrente se anula; isto dá a parte da curva i compreendida entre os instantes a e b .

Entre b e c a voltagem e a carga são decrescentes, de modo que a corrente tem que partir agora do capacitor, ou seja, no sentido oposto à voltagem aplicada; isto dá a parte da curva da corrente compreendida entre os instantes b e c .

Durante o meio ciclo seguinte, entre c e e , o capacitor se carrega e se descarrega novamente, porém em sentido oposto, de modo que a curva de corrente entre c e e é a mesma que entre a e c , porém de sentido oposto.

Destas curvas pode-se deduzir que a corrente está *adiantada* 90° em relação à voltagem. ⁽¹⁶⁾

Relações entre voltagem e corrente em um capacitor: As equações das curvas $V(t)$ e $i(t)$ podem ser obtidas com o auxílio do cálculo diferencial, como segue. Como $q = C \cdot V$, temos que

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (12)$$

Se ao capacitor for aplicada uma voltagem senoidal $V = V_m \text{ sen } \omega t$, e como $\omega = 2\pi f$, a corrente que circula será dada por

$$\begin{aligned} i &= C \frac{dV}{dt} = C \frac{d}{dt}(V_m \text{ sen } 2\pi f t) \\ &= 2\pi f C V_m \cos 2\pi f t \end{aligned} \quad (13)$$

que mostra que a corrente se acha *adiantada* 90° em relação à voltagem, já que a cossenóide é simplesmente uma senóide deslocada de 90° para a esquerda.

Como $|\cos x| \leq 1$, então o valor máximo da corrente é $I_m = 2\pi f C V_m$; dividindo os dois lados da equação por $\sqrt{2}$, obtemos a expressão em termos de valores eficazes sendo I e V , ou seja,

$$I = 2\pi f C V \quad (14)$$

Em um circuito de resistência pura, $V = IR$. Analogamente, para um circuito de capacitância pura, definimos *reatância capacitiva* (X_c) como $X_c = 1/2\pi f C$. Assim, a equação $V = IR$ pode ser escrita

$$V = I X_c \quad (15)$$

Segue-se que, em um circuito de capacitância pura, a impedância é igual à reatância.

Como a potência P de um circuito em qualquer instante dada por $P = V \cdot i$, ela é nula nos instantes em que a voltagem é nula ou a corrente é nula, como pode ser verificado na Figura 30.

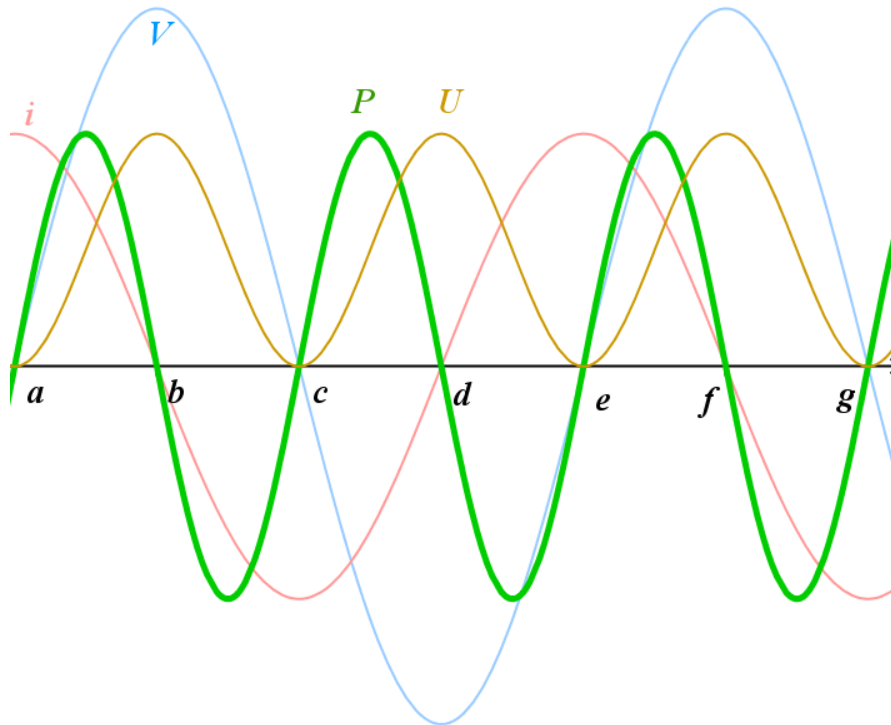


Figura 30: Voltagem V , corrente i , potência P e energia U em um capacitor

A energia armazenada no capacitor é dada pela área sob a curva da potência, ou seja, $U = \int_0^t P dt$. Entre a e b a energia é armazenada no capacitor, enquanto que entre b e c a mesma energia é cedida pelo capacitor, de modo que o valor médio da energia utilizada é nulo; o mesmo acontece com a potência média no circuito ⁽¹⁶⁾. A Figura 30 apresenta a voltagem, a corrente, a potência e a energia durante um ciclo de carga e descarga de um capacitor em um circuito de corrente alternada.

Anexo II - Passivação do Alumínio

O alumínio é um metal ativo, que é estabilizado em contato com ar e água por um denso filme de óxido que se forma espontaneamente em sua superfície, com espessura da ordem de alguns nanômetros. Sob condições apropriadas essa espessura pode ser aumentada por oxidação anódica, ocasionando a formação de filmes com espessura na ordem de alguns microns, resistentes à corrosão e à abrasão ⁽¹⁸⁾. Espessuras ótimas podem ser obtidas controlando os potenciais anódicos aplicados para o seu crescimento, evitando assim a sua quebra ou descolamento da superfície metálica ⁽¹⁹⁾.

As técnicas de anodização consistem em imergir o eletrodo em um banho eletrolítico e aplicar uma corrente de densidade fixa (método galvanostático) ou aplicar um potencial fixo (método potencioestático). As propriedades esperadas para o filme passivo determinam o caráter neutro, ácido ou básico da solução eletrolítica a ser empregada. As soluções comumente utilizadas são ácido sulfúrico, cromato de potássio, hidróxido de sódio, ácido bórico, entre outros.

O filme de óxido de alumínio anodizado tem estrutura de bicamada, consistindo de uma camada barreira cristalina, fina, não-porosa, junto ao metal, e uma camada amorfa, porosa, mais espessa, sobreposta à camada barreira, em contato com a solução eletrolítica. As dimensões e propriedades das duas camadas dependem das condições de formação anódica. O espectro de impedância eletroquímica obtido para esse sistema é descrito pelo circuito equivalente apresentado na Figura 31, obtido por simulação da equação de função de transferência correspondente, que é a soma das impedâncias de cada camada:

$$\bar{Z}_L(s) = \bar{Z}_{L,1}(s) + \bar{Z}_{L,2}(s) \quad (16)$$

O modelo considera que o filme consiste de duas fases óxidas quase-homogêneas, cada uma caracterizada por uma combinação paralela de uma capacitância $C_{L,i}$ e uma resistência $R_{L,i}$. O valor de $R_{L,1}$ (camada porosa) é cerca de três ordens de grandeza mais baixo que o valor de $R_{L,2}$ (camada barreira). A capacitância $C_{L,1}$ da camada porosa difere por cerca de duas ordens de grandeza do valor $C_{L,2}$ da

camada barreira, o que se deve principalmente à diferença de espessura entre as camadas ⁽²⁰⁾.

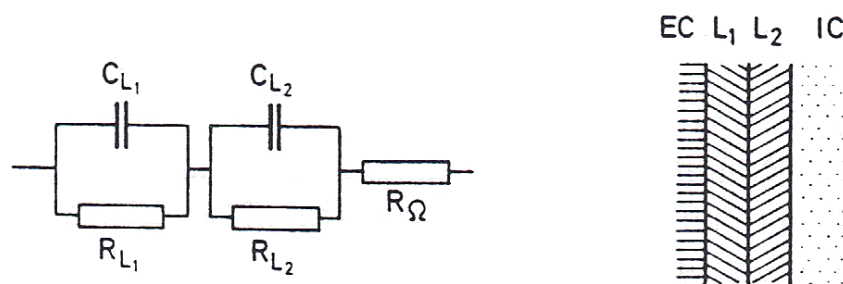


Figura 31: Função de transferência em um sistema eletroquímico na presença de uma camada 3-D quase-homogênea com estrutura de sanduíche.

Entretanto, após o processo de oxidação anódica, a camada barreira de óxido mostra uma instabilidade elétrica: perde a habilidade de manter a voltagem anodizante original ⁽¹⁴⁾. Alwitt e Dyer ⁽²¹⁾ sugeriram que essa instabilidade é uma propriedade intrínseca dos filmes, que se origina da presença, na camada barreira, de vazios ou rachaduras internas criados por perturbação devido à diferença de densidade entre as duas camadas sobrepostas, nos quais a água pode se difundir quando o campo de formação é removido; esse fenômeno é conhecido como “relaxação”. Uma repassivação é necessária para restaurar o óxido barreira ao seu estado original.

Investigando a instabilidade elétrica dos filmes de óxido compostos, Shimizu et. al. ^(14; 22) utilizaram a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) para analisar seções do filme de óxido, revelando claramente a existência de vazios e rachaduras na camada barreira. Na Figura 32, obtida por SEM, o óxido barreira forma uma camada de cerca de 270 nm de espessura sobre o substrato de alumínio. Numerosos vazios aparecem na altura média da camada de óxido, e vazios menores aparecem na região acima desta, mais próximos à camada de hidróxi-óxido residual.

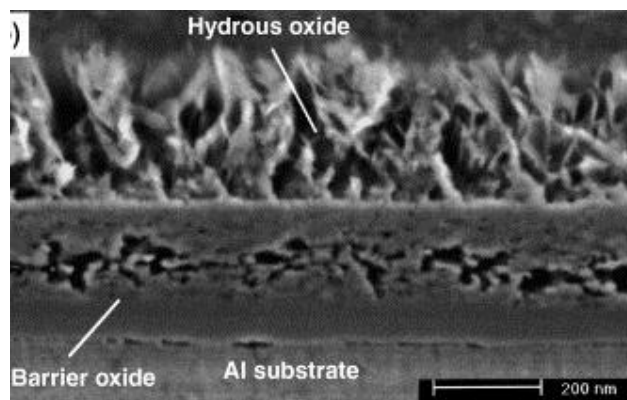


Figura 32: Micrográfico obtido por SEM de uma seção de filme de óxido composto.

A imagem obtida por TEM de seções ultramicrotomizadas, apresentada na Figura 33, mostra a camada cristalina sobre o substrato metálico, com numerosos vazios, estendendo-se até a interface óxido/hidroxi-óxido.

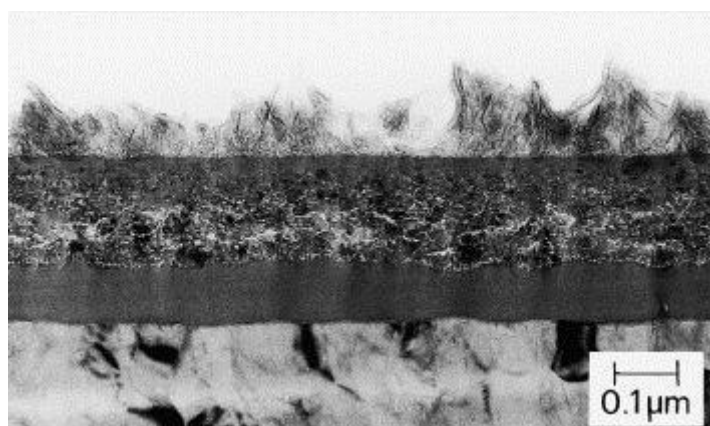


Figura 33: Micrográfico obtido por TEM de uma seção de filme de óxido composto.

Portanto, o filme de óxido de alumínio anodicamente formado sobre o alumínio metálico, sob as mais diversas condições, técnicas eletroquímicas ou soluções eletrolíticas, apresenta a estrutura de bicamada com falhas que permitem a entrada de solução. Para que o óxido dielétrico seja mantido, é necessário que a solução não seja agressiva, permitindo sua reforma e impedindo sua solubilização através de ataque químico.

Anexo III – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Métodos que analisam as correntes produzidas por um sinal senoidal em uma célula eletroquímica foram primeiramente utilizados como uma maneira de medir as constantes de velocidade de reações rápidas de transferência de elétrons. Em qualquer medida de reações rápidas, por qualquer técnica, a informação deve ser obtida em períodos curtos de tempo, caso contrário a difusão, em vez da cinética, torna-se o processo determinante.

A fim de trabalhar com células eletroquímicas em circuitos de corrente alternada (AC), é necessário algum entendimento básico de teoria de AC. Aqui é usado o conceito de *fasor* da corrente alternada senoidal, em que voltagens e correntes são vistas como vetores rotantes representados do plano complexo (diagrama de Argand).

A excitação é feita por aplicação de um sinal de potencial senoidal representado por:

$$V = V_m \text{ sen } \omega t \quad (17)$$

onde ω é a frequência angular ($= 2\pi f$, onde f é a frequência em Hz), V é o valor instantâneo, e V_m é a amplitude máxima. O valor é visto como uma projeção no eixo zero do diagrama polar, onde o fasor \mathbf{V} é o vetor rotante representando a voltagem senoidal. A corrente resposta do sistema eletroquímico também será senoidal e de mesma frequência ω , mas de diferente amplitude e fase em relação ao potencial (atrasada ou adiantada em fase), e pode ser representada por

$$i = i_m \text{ sen}(\omega t + \phi) \quad (18)$$

Em termos fasoriais, os vetores rotantes estão separados no diagrama polar pelo ângulo ϕ . A resposta de elementos simples do circuito à voltagem \mathbf{V} pode ser vista aplicando a lei de Ohm, que para uma resistência pura de valor R é:

$$i = \frac{\mathbf{V}}{R} \quad (19)$$

Isso significa que o ângulo de fase ϕ é zero. Partindo da relação $q = C \cdot V$, seguimos o raciocínio utilizado para derivar a Equação (13, usando que $\omega = 2\pi f$ e que $\cos x = \text{sen}\left(x + \frac{\pi}{2}\right)$ e substituindo $1/\omega C$ pela reatância capacitiva X_c , temos:

$$i = \frac{V_m}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (20)$$

que se assemelha à expressão da lei de Ohm para um resistor, mas com R substituído por X_c e um ângulo de fase não de zero, mas de $\pi/2$. O ângulo de fase é positivo, então se diz que a corrente está adiantada em relação ao potencial.

Neste ponto, é útil introduzir a notação complexa, onde as magnitudes no eixo das ordenadas são multiplicadas por $j = \sqrt{-1}$. Corrente e potencial são tratadas como fasores, isto é, vetores rotantes, e a notação fica simplificada ao definir-se o fasor \mathbf{V} como:

$$\mathbf{V} = V \text{sen } \omega t \quad (21)$$

Em termos matemáticos, os componentes dos fasores \mathbf{V} e \mathbf{i} podem ser representados num diagrama de Argand com o componente real na abcissa e o componente imaginário na ordenada. Então:

$$\mathbf{V} = -jX_c \mathbf{i} \quad (22)$$

que é semelhante à lei de Ohm, mas com o número complexo $-jX_c$ substituindo a resistência. Claro, X_c depende do recíproco da frequência e do recíproco da capacitância, mas sua unidade é ohm.

Para um resistor e um capacitor conectados em série, a soma das quedas de potencial ao longo de cada elemento deve totalizar \mathbf{V} ; então, em notação fasorial,

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \mathbf{V}_R + \mathbf{V}_C \\ &= \mathbf{i}(R - jX_c) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{ou } \mathbf{V} = \mathbf{i}Z$$

onde $Z = R - jX_c$ é chamado *impedância*.

A corrente não estará mais em fase ou 90° fora de fase com o potencial, mas pode ser obtida de maneira simples do diagrama de Argand. Se o ângulo de fase é denotado por ϕ , então:

$$\tan \phi = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (24)$$

Por causa da relação simples entre impedância complexa e \mathbf{V} e \mathbf{i} , pode-se desenhar um diagrama alternativo dando a mesma informação em termos apenas

de impedâncias (Figura 34). Para circuitos em série, a impedância total é a soma vetorial das reatâncias de cada um dos elementos. Novamente por analogia com a regra para circuitos resistivos, a impedância total para combinações paralelas é o recíproco da soma dos recíprocos das impedâncias de cada componente do circuito.

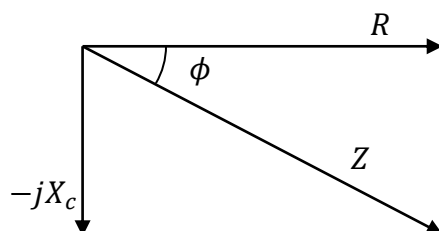


Figura 34: Diagrama de Argand mostrando a relação entre os vetores

A técnica de impedância nos revela a natureza do processo faradaico, bem como o processo de transferência de elétrons em reações associadas à interface eletroquímica. Os resultados dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados em duas formas principais: diagrama de Nyquist e diagrama de Bode ⁽¹⁵⁾.

O diagrama de Nyquist representa a impedância real (Z') em função da impedância imaginária (Z'') para cada valor de frequência. Já o diagrama de Bode mostra o logaritmo do módulo da impedância total ($\log |Z|$) e o ângulo de fase (θ), ambos em função do logaritmo da frequência angular ($\log f$).

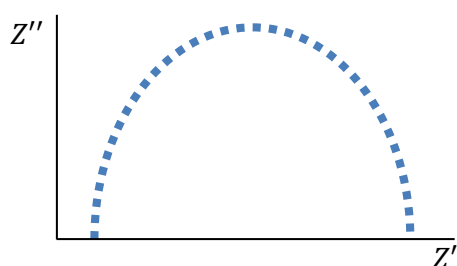


Figura 35: Representação do diagrama de Nyquist

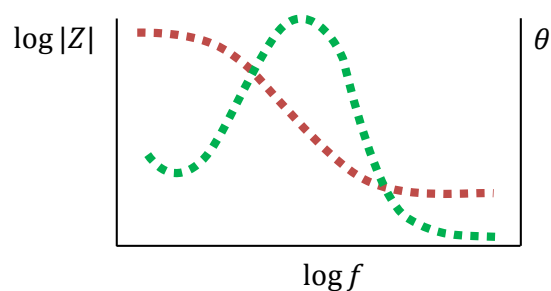


Figura 36: Representação do diagrama de Bode

Ambos os diagramas representados nas Figura 35 e Figura 36 estão relacionados a um sistema eletroquímico descrito pelo circuito equivalente R_1 (R_2C).