

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MILENA CRISTINA GODOY FERRAZ

**ESTUDO DO LÍQUIDO IÔNICO FENILSUCCÍNICO POR MEIO DA
CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA POR IMPEDÂNCIA PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

MILENA CRISTINA GODOY FERRAZ

**ESTUDO DO LÍQUIDO IÔNICO FENILSUCCÍNICO POR MEIO DA
CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA POR IMPEDÂNCIA PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

**Study of fenilsuccinic ionic liquid through dielectric impedance characterization
for application in photovoltaic cells**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado
como requisito para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Alexsander Ramos Duarte

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Tania Maria Cassol

Coorientador: Prof. Dr. Vilmar Steffen

FRANCISCO BELTRÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MILENA CRISTINA GODOY FERRAZ

**ESTUDO DO LÍQUIDO IÔNICO FENILSUCCÍNICO POR MEIO DA
CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA POR IMPEDÂNCIA PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 06/dezembro/2023

Alexsander Ramos Duarte
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR

Tania Marial Cassol
Doutora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR

Vilmar Steffen
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais João Ferraz e Adriana Ferraz por sempre me apoiar e estar ao meu lado em todas as minhas decisões, sem eles eu não seria nada;

Agradeço à minha irmã, Ariane Ferraz, que sempre me fez ir atrás dos meus sonhos e nunca me deixou desistir dos mesmos;

Agradeço à minha vó, Luiza Godoy, por todos os ensinamentos e por sempre cuidar tão bem de mim e me impulsionar a crescer, a senhora faz muita falta;

Agradeço aos meus tios de coração Silvana Hui e Jackson Hui por todos os momentos e todo o apoio sempre;

Agradeço ao meu orientador, professor Alexsander Ramos Duarte, por todo o ensinamento e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, juntamente com os meus coorientadores, Tania Cassol e Vilmar Steffen, que me auxiliaram e me guiaram.

Agradeço a todos os professores e colaboradores da UTFPR-FB por terem feito parte desse processo da minha vida, foi um prazer dividi-la com vocês.

RESUMO

O presente trabalho consiste no estudo dos líquidos iônicos (LIs), como o Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazolio-1-il) etoxi) -4-oxo-2fenilbutanóico (LI Fenilsuccínico-MC3) sendo uma alternativa para substituir os solventes voláteis em células solares do tipo DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells), o que é de grande relevância devido à busca por fontes de energia renovável e sustentável. Foram selecionados LIs com grupos carboxílicos, com base no cátion imidazolio, como candidatos para esta aplicação. O processo de pesquisa incluiu a síntese desses LIs específicos, seguido de uma análise detalhada de suas propriedades elétricas. A condutividade elétrica desses LIs foi investigada por meio da técnica de espectroscopia de impedância, permitindo a avaliação da capacidade desses materiais em conduzir cargas elétricas, uma característica fundamental para o desempenho de células fotovoltaicas. Para a parte real da espectroscopia que em $f > 10^2 \text{ Hz}$ foi apresentado um patamar característico e um acréscimo no valor de R para $f < 10^2 \text{ Hz}$ nas diferentes temperaturas para o líquido puro. Para a parte imaginária do líquido puro entre $10^{-2} \text{ Hz} > f > 10^3 \text{ Hz}$, os valores de χ decrescem com uma mesma inclinação, o que mostra um comportamento parecido do líquido fenilsuccínico com um solvente volátil. Além disso, a análise da viscosidade dos LIs faz uso da reologia, uma técnica que estuda o comportamento de materiais sob tensões. A viscosidade é uma propriedade crítica, pois afeta diretamente a manipulação e aplicação prática desses LIs em células solares. Este estudo aborda não apenas a busca por alternativas mais sustentáveis em células fotovoltaicas, mas também contribui para o avanço do conhecimento sobre os LIs e suas características fundamentais. Os resultados podem ter implicações significativas no desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ecológicas para a geração de energia solar.

Palavras-chave: líquidos iônicos; células solares; solventes; espectroscopia de impedância; reologia.

ABSTRACT

The present study consists on the investigation of ionic liquids (ILs), such as 4-(2-(3-methylimidazolium-1-yl)ethoxy)-4-oxo-2-phenylbutanoate acid bromide (IL Phenylsuccinic-MC3), as an alternative to replace volatile solvents in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). This is of great relevance due to the search for renewable and sustainable energy sources. ILs with carboxylic groups, based on the imidazolium cation, were selected as candidates for this application. The research process included the synthesis of these specific ILs, followed by a detailed analysis of their electrical properties. The electrical conductivity of these ILs was investigated using impedance spectroscopy, allowing the assessment of these materials' ability to conduct electric charges a fundamental characteristic for the performance of photovoltaic cells. For the real part of the spectrum at $f > 10^2 \text{ Hz}$, a characteristic plateau and an increase in the R value for $f < 10^2 \text{ Hz}$ were observed at different temperatures for the pure liquid. For the imaginary part of the pure liquid between $10^{-2} \text{ Hz} > f > 10^3 \text{ Hz}$, the χ values decrease with the same slope, indicating a similar behavior to the phenylsuccinic liquid with a volatile solvent. Furthermore, the viscosity analysis of ILs makes use of rheology, a technique that studies the behavior of materials under stress. Viscosity is a critical property as it directly affects the handling and practical application of these ILs in solar cells. This study addresses not only the search for more sustainable alternatives in photovoltaic cells but also contributes to advancing knowledge about ILs and their fundamental characteristics. The results may have significant implications for the development of more efficient and environmentally friendly technologies for solar energy generation.

Keywords: ionic liquids; solar cells; solvents; impedance spectroscopy; rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de síntese de líquidos iônicos baseado na reação de Riisager et al. (2006)	14
Figura 2 - Anidro Ftálico e seu respectivo líquido iônico Brometo de ácido ((2-(3-methylimidazolyl-1-il) -etoxi) -carbonil) - benzoico ftálico (LI Ftálico-MC1).....	15
Figura 3 - Anidro Succínico e seu respectivo líquido iônico Brometo de ácido 2-(3-metilomodazolio-1-il) - etoxi-4-oxobutanoico (LI Succínico-MC2)	15
Figura 4 - Anidro Fenilsuccínico e seu respectivo líquido iônico Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazolio-1-il) etoxi) -4-oxo-2fenilbutanóico (LI Fenilsuccínico-MC3)	15
Figura 5 - Esquema do funcionamento de uma célula solar.....	16
Figura 6 - Material de partida cristalizado e purificado	21
Figura 7 - Sistema em refluxo sob agitação magnética para obtenção do LI....	22
Figura 8 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10 ⁰ C	24
Figura 9 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10 ⁰ C	25
Figura 10 - Média da parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10 ⁰ C	26
Figura 11 - Média da parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10 ⁰ C	27
Figura 12 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro nas diferentes temperaturas	28
Figura 13 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro nas diferentes temperaturas.....	29
Figura 14 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 10% nas diferentes temperaturas	30
Figura 15 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 10% nas diferentes temperaturas.....	31
Figura 16 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 50% nas diferentes temperaturas	32
Figura 17- Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência	

do MC3 diluído em 50% nas diferentes temperaturas.....	33
Figura 18 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 70% nas diferentes temperaturas	34
Figura 19 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 70% nas diferentes temperaturas.....	35
Figura 20-Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 10 ⁰ C nas diferentes condições.....	36
Figura 21-Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 10 ⁰ C nas diferentes condições	37
Figura 22-Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 25 ⁰ C nas diferentes condições.....	38
Figura 23-Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 25 ⁰ C nas diferentes condições	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 Líquidos iônicos	13
3.2 Síntese dos líquidos iônicos	14
3.3 Células sintetizadas por corantes (dye-sensitized solar cells, dssc)	15
3.4 Espectroscopia de impedância	18
3.5 Reologia	19
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	20
4.1 Materiais	20
4.2 Métodos	20
4.2.1 Síntese do material de partida.....	20
4.2.2 Síntese dos líquidos iônicos	21
4.2.3 Caracterização dos líquidos iônicos utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância e reologia	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 MC3 puro	24
5.3 MC3 diluído 50%	31
5.4 MC3 diluído 70%	33
5.5 Análises à 10⁰C e 25⁰C	35
6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos (LIs) são geralmente definidos como sais orgânicos fundidos, com pontos de fusão inferiores a 100 °C. O grande número de LIs e suas aplicações oferece enorme alcance para inovações na engenharia e pesquisas científicas (Dong *et al.*, 2017).

Substâncias iônicas líquidas podem ser utilizadas em diversas áreas de estudo, sendo Michael Faraday um dos primeiros a usar sais em estado líquido na área de eletroquímica (Blomgren; Jones, 1990). Sistemas iônicos que possuem uma baixa temperatura de fusão apresentam também uma baixa interação inter iônica e, conseqüentemente uma baixa energia no retículo cristalino. Atualmente são conhecidos como líquidos iônicos e são empregados, entre outras, nas áreas de baterias e em eletroquímica (Consorti *et al.*, 2001).

Os líquidos iônicos podem ser utilizados como uma possibilidade para aperfeiçoar diversos processos, como na remoção de metais pesados de efluentes, visando questões econômicas e ecológicas, principalmente (Alvaréz, 2010). Diversas características dos LIs como baixa pressão de vapor, estabilidade térmica, grande solvatação com compostos orgânicos e inorgânicos, amplas janelas eletroquímicas e excelentes condutividades iônicas, fazem com que os LIs sejam uma boa alternativa para os solventes voláteis e tóxicos em várias aplicações, como por exemplo em células fotovoltaicas, o que é um enorme atrativo atualmente, principalmente devido a debates sobre a diminuição do uso de energias não renováveis (Shakeel *et al.*, 2019).

A questão energética vem sendo um grande problema a nível mundial, o que faz com que haja uma enorme gama de discussões a respeito de uso de recursos naturais e aumento da utilização de fontes de energia renováveis, que geram uma baixa emissividade do efeito estufa e pequenos impactos ambientais (Miranda, 2014), como por exemplo a utilização de painéis fotovoltaicos, que são formados por um conjunto de pequenas células classificadas em primeira, segunda e terceira geração (Ribas, 2018). As células da primeira geração correspondem as células solares de silício, a de segunda são aquelas que utilizam a tecnologia de filmes finos e as de terceira são orgânicas e sintetizadas por corantes (Melo, 2016).

As células solares sintetizadas por corantes, do inglês *dye-sensitized solar cells* (DSSC), tem atraído um grande interesse por oferecerem uma alta conversão de energia a um baixo custo (Gang *et al.*, 2014). Entretanto, essa configuração apresenta

uma característica negativa, onde o corante é contido em um solvente volátil, o que dificulta a sua manipulação (Wang; Zakeeruddin; Gratzel, 2003).

Com a síntese dos líquidos iônicos para determinadas aplicações, como por exemplo em células solares, necessita-se fazer caracterizações dielétricas dos materiais estudados, e com estas informações pode-se saber qual líquido iônico é o mais adequado para os objetivos propostos. Assim, se utiliza várias técnicas experimentais disponíveis para este fim.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de grande utilidade para profissionais e estudantes, principalmente nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que fazem uso da caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos sejam eles iônicos, semicondutores ou até mesmo dielétricos, além de dispositivos eletrônicos (Chinaglia *et al.*, 2008). A EIE é uma ferramenta essencial para a caracterização de uma enorme gama de sistemas eletroquímicos e para a análise da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser utilizada na investigação de cargas ligadas ou móveis em qualquer tipo de material, seja ele sólido ou líquido (Ribeiro; Souza; Abrantes, 2015)

Além da espectroscopia de impedância, têm-se também a reologia, sendo essa a área da física que estuda escoamento e a deformação da matéria. Ela descreve como um sólido, líquido ou gás se comportam sob a influência de tensões (Boaventura, 2016). Tendo isto em vista, é possível identificar através da reologia, a viscosidade de uma substância, por exemplo, um líquido iônico. Sendo essa uma característica de extrema importância para constatar a possibilidade de aplicação desses materiais em um determinado projeto ou dispositivo.

Nesse contexto, vê-se a necessidade de utilizar a técnica da espectroscopia de impedância e reologia para se caracterizar líquidos iônicos, gerando a possibilidade da utilização desses materiais em células fotovoltaicas sintetizadas por corantes. Isto pode implicar em uma maior utilização desses matérias em relação as fontes de energia não renováveis, que geram grandes impactos ambientais.

Neste trabalho foi realizado o estudo sobre as características físicas do líquido iônico Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazolio-1-il) etoxi) -4-oxo-2fenilbutanóico (LI Fenilsuccínico-MC3), afim de compararmos com outros LIs já estudados, MC1 e MC2 (Ribas,2018), e também com outros LIs que ainda se iniciarão seus estudos para melhor avaliação de qual líquido iônico é o mais adequado para a sua utilização como

solventes voláteis em células fotovoltaicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar líquidos iônicos para aplicação em células fotovoltaicas identificando alternativas que apresentem características ideais para substituir os solventes voláteis hoje empregados em células solares do tipo DSSC.

2.2 Objetivos específicos

Estudar as características físicas do líquido iônico Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazolio-1-il) etoxi) -4-oxo-2fenilbutanóico (LI Fenilsuccínico-MC3). Analisar a condutividade elétrica deste, através da técnica de espectroscopia de impedância. E posteriormente, identificar a viscosidade através da técnica de reologia.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Líquidos iônicos

Com o avanço pela busca de solventes alternativos para substituir os chamados convencionais, surge o termo solventes verdes, que visam a diminuição da geração de resíduos de solventes orgânicos voláteis, devido ao fato desses apresentarem toxicidade e periculosidade (Earle; Seddon, 2000), sendo uma alternativa os líquidos iônicos.

Qualquer líquido que apresente uma organização cristalina iônica-covalente que esteja nesse estado físico, a princípio pode ser considerado um líquido iônico ou um sal fundido (Silva, 2004). O nitrato de etilamônio é geralmente considerado como o primeiro líquido iônico sintetizado à temperatura ambiente por Paul Walden em 1914 (Wasserscheid; Keim, 2000).

Para que uma substância se encontre no estado líquido, as interações entre as espécies que a constitui devem ser mais fortes que no estado gasoso, e mais fracas que no estado sólido. Devido a esse processo de balanço energético, a maioria dos líquidos são constituídos por moléculas neutras, já que espécies carregadas fazem com que haja interações iônicas, geralmente fortes o suficiente para levar a substância ao estado de agregação sólida. Um estudo mais detalhado da natureza das interações dos elementos iônicos mostra que esses possuem uma enorme variação, sendo possível, no valor mínimo destas, a obtenção de líquidos com caráter iônico (Consorti *et al.*, 2001).

As diferentes propriedades físico-químico dos LIs, incluindo sua viscosidade, densidade, polaridade, solubilidade do soluto, entre outras, podem ser manipulados selecionando diferentes combinações de cátions e ânions bem como grupos substituintes para atender às necessidades específicas (Shakeel *et al.*, 2019).

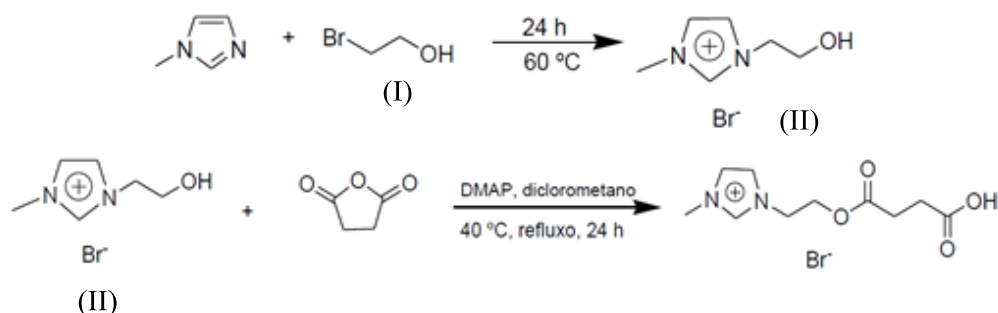
As aplicações de LIs estão em constante desenvolvimento, além daqueles já estabelecidos como solventes ou catalisadores (Dong *et al.*, 2017). Os líquidos iônicos são objetos de estudo mostrando sua preparação e aplicações em síntese de polímeros (polyILs) (Suckow *et al.*, 2017), eletrólitos de bateria/célula de combustível (Watanabe *et al.*, 2017), atividade biológica, farmacêutica e aplicações em medicina (Egorova; Gordeev; Ananikov, 2017), além de sua aplicação em células solares.

Os estudos de líquidos iônicos relacionados às células solares sintetizadas por corantes têm como objetivo encontrar substâncias que apresentem viscosidade compatível com a condução elétrica, sendo assim, compostos não voláteis cuja viscosidade não altere a eficiência da célula fotovoltaica (Ribas,2018). Kawano *et al.* (2004) obtiveram um eficiência de 5,5% utilizando o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio. Kuang *et al.* (2007) alcançaram uma eficiência de conversão fotovoltaica de 7,6%, sendo um recorde para DSSC's sem a utilização de solvente.

3.2 Síntese dos líquidos iônicos

Baseado na reação de Riisager *et al.* (2006) foi desenvolvido uma metodologia para obtenção de líquidos iônicos funcionalizados, como ilustrado na Figura 1 (Cassol *et al.*, 2021). O imidazol, na presença de um álcool (I) forma um outro álcool (II), este, na presença de um anidro resulta em um líquido iônico, material de interesse.

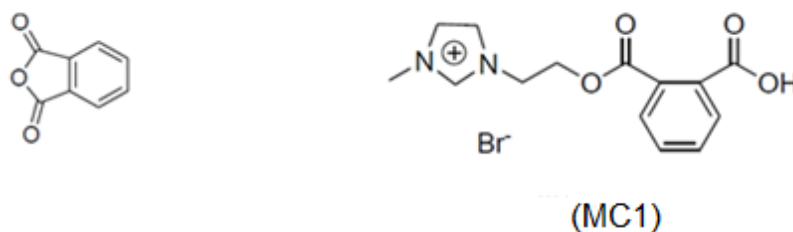
Figura 1 - Reação de síntese de líquidos iônicos baseado na reação de Riisager *et al.* (2006)



Fonte: Adaptado de Ribas (2018)

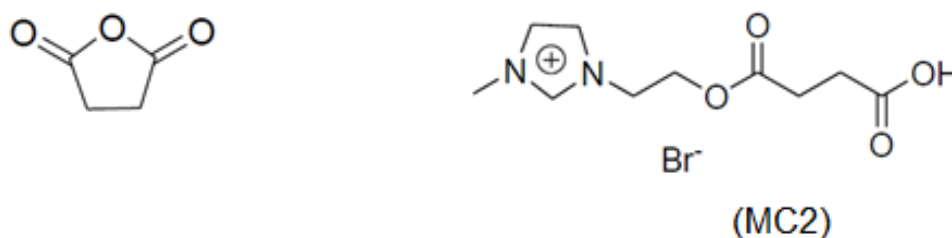
As Figuras 2, a 4 representam os anidros e os seus líquidos iônicos formados, MC1, MC2 e MC3, de interesse no presente trabalho.

Figura 2 - Anidro Ftálico e seu respectivo líquido iônico Brometo de ácido ((2-(3-methylimidazolyl-1-il) -etoxi) -carbonil) - benzoico ftálico (LI Ftálico-MC1)



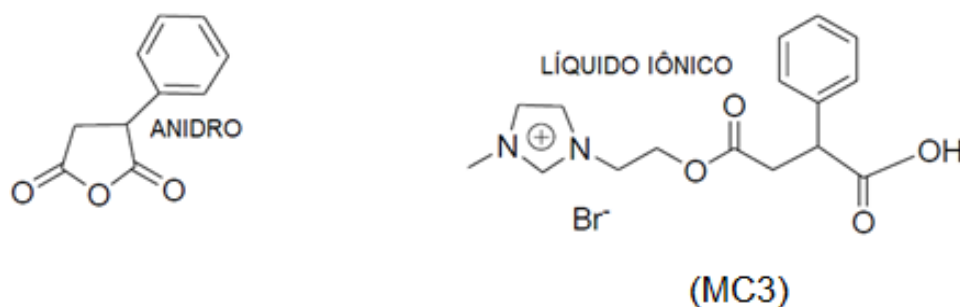
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 3 - Anidro Succínico e seu respectivo líquido iônico Brometo de ácido 2-(3-metilomodazolio-1-il) - etoxi-4-oxobutanoico (LI Succínico-MC2)



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 4 - Anidro Fenilsuccínico e seu respectivo líquido iônico Brometo de ácido 4-(2-(3-metilimidazolio-1-il) etoxi) -4-oxo-2fenilbutanóico (LI Fenilsuccínico-MC3)



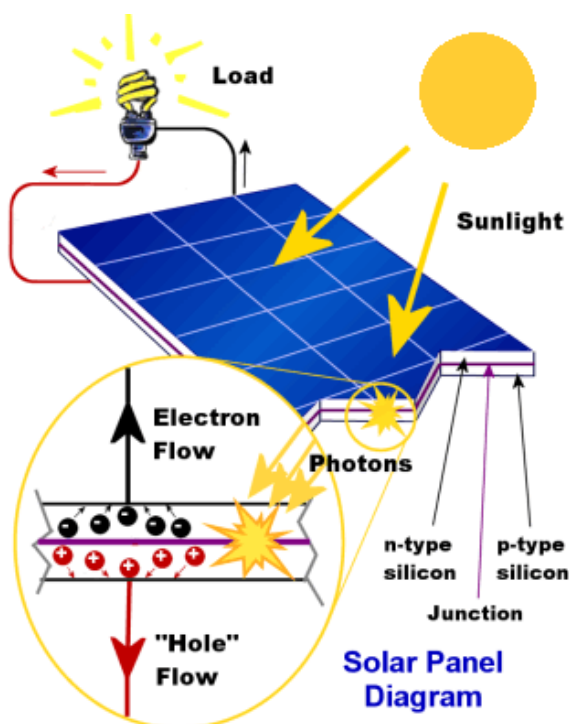
Fonte: Autoria própria (2023)

3.3 Células sintetizadas por corantes (dye-sensitized solar cells, dssc)

A unidade básica responsável pela conversão de energia solar em elétrica é a célula fotovoltaica. As células funcionam através da absorção de fótons, que são elementos de energia presentes na luz solar. Esses fótons que são absorvidos excitam elétrons que fluem através das células fotovoltaicas, gerando eletricidade.

Basicamente cada célula solar é composta por duas camadas de material semicondutor, sendo a camada superior apresenta uma carga negativa denominada de “tipo N” e a camada inferior apresenta menos elétrons, sendo denominada de tipo “P”. Essa diferença de polaridade dá origem ao campo elétrico (Freire, 2017). A Figura 5 ilustra, de maneira simplificada, o funcionamento de uma célula solar.

Figura 5 - Esquema do funcionamento de uma célula solar



Fonte: Tssenthi (2018)

Em 1991, o professor Michael Gratzel, no Instituto Federal de Tecnologia da Suíça, propôs células solares sintetizadas por corantes (DSSC) (Abe, 2011). As DSSC's, são uma classe relativamente recente de dispositivos solares de baixo custo. São constituídas por um semicondutor de dióxido de titânio, o qual é ativado por um corante orgânico ou organometálico presente dentro de um eletrólito líquido, geralmente um solvente orgânico. São chamadas de células solares “cinéticas” devido ao fato de que a separação dos portadores de carga não ocorre em função de um campo elétrico interno, como nas células solares comuns, mas devido a extração dos elétrons por difusão nas partículas do semicondutor. Tal fato implica em menor sensibilidade a defeitos e impurezas das células, permitindo a utilização de materiais menos puros e métodos de produção simples. Essas células, por esses motivos, têm

atraído um considerável interesse, sendo um dos mais promissores e sustentáveis dispositivos fotovoltaicos, principalmente devido à alta conversão de luz incidente em corrente elétrica e baixo custo de produção (Nhapulo, 2014).

Uma vantagem desse tipo de célula, é que o seu desempenho é pouco sensível a variações de temperatura, mesmo que sejam atingidas altas temperaturas, praticamente não há alteração na eficiência de conversão de energia solar em elétrica, o que já não ocorre nas células de silício convencionais. Essa característica é extremamente atrativa para a geração de energia em condições naturais (Gratzel, 2004).

De modo geral, uma DSSC é composta por um semicondutor de óxido de banda larga, um eletrólito líquido redox, normalmente um solvente orgânico e um corante de transferência de carga. O funcionamento se dá a partir da absorção de luz incidente no corante, ficando assim em um estado foto-excitado, injetando elétrons no filme do semicondutor. Por doar os elétrons recebidos ao semicondutor, o corante se torna um cátion e o seu estado original é restaurado por doações de elétrons do eletrólito redox, assim, o eletrólito tem a função de reduzir o corante, até que esse volte a seu estado natural, podendo ser constantemente reutilizado. Assim, o funcionamento da DSSC basicamente se dá por uma reação de óxido-redução. (Gratzel, 2004).

O corante é contido em um solvente e, devido ao difícil encapsulamento de solventes voláteis, principalmente para as DSSC com uma matriz de plástico, têm-se um dos principais problemas durante a operação a longo prazo. Essa dificuldade leva ao vazamento e evaporação do solvente, fazendo que haja um dano na célula (Wang; Zakeeruddin; Gratzel, 2003). Uma alternativa para tal problema é a utilização de líquidos iônicos no lugar desse solvente, por não serem inflamáveis, possuem baixa pressão de vapor e solubilizam tanto compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, além de serem facilmente manipulados para desempenhar o papel desejado em um determinado processo (Freemantle, 2010).

Por se tratar de um eletrólito líquido, esses dispositivos necessitam de uma perfeita vedação a fim de evitar o vazamento e evaporação. Têm-se também mais um problema com a utilização, que diz respeito a problemas de estabilidade em baixas temperaturas, sendo possível o congelamento do eletrólito, prejudicando a produção de energia e podendo levar a danos físicos em toda a célula (Alves, 2016).

3.4 Espectroscopia de impedância

Segundo Oliveira (2012) a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) se baseia na aplicação de pequenas perturbações, ou seja, no sistema é aplicado um potencial de corrente alternada que normalmente varia em um intervalo de tempo e de frequência, medindo assim a sua corrente de resposta como uma função da frequência. Entretanto, a análise dos dados pode acabar se tornando complicada, sendo assim necessário a utilização de um circuito equivalente.

A EIE é uma ferramenta de extrema utilidade em estudos de variados sistemas eletroquímicos e eletrônicos (Ribeiro, 2020). Fornece as características elétricas da interface eletrodo/solução, de forma detalhada abrange desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até processos cinéticos eletroquímicos das mais diversas naturezas, como processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (Carvalho; Andrade; Bueno, 2006).

Esta técnica permite obter informações sobre a dispersão da constante dielétrica, relacionada às propriedades moleculares do meio que se pretende analisar. Quando o meio não apresenta características dispersivas, a constante dielétrica independe da frequência. Neste caso, a presença de íons dissolvidos no meio é responsável por um tipo especial de dispersão, não relacionada às propriedades moleculares do meio (Duarte *et al.*, 2013).

A influência dos íons nas propriedades dielétricas de um meio isolante pode ser analisada teoricamente por meio de um modelo baseado nas equações de continuidade para os íons e na equação de Poisson para o potencial elétrico. Este modelo é conhecido como Modelo de Poisson–Nernst–Planck (PNP). As equações fundamentais não são lineares, devido ao acoplamento da densidade aparente de íons com o potencial real. Se a tensão aplicada for pequena o suficiente, as equações de volume podem ser linearizadas, e o problema torna-se linear. Os parâmetros que entram no modelo para o volume é a seguinte: (1) a densidade de volume de íons em equilíbrio termodinâmico, N_0 ; (2) a constante dielétrica do meio em que os íons estão dispersos, ϵ ; (3) o coeficiente de difusão dos íons no meio, D ; (4) a carga elétrica dos íons, q ; (5) a energia térmica $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Se a amostra tem a forma de uma placa, os parâmetros geométricos da célula são, a espessura, d , e a área de superfície dos eletrodos, S .

Em uma versão mais simples, assumimos que os eletrodos são bloqueadores, ou seja, a densidade de corrente na superfície é nula e apenas um grupo de íons é considerado (Duarte *et al.*, 2013).

De maneira simplificada, a EIE consiste em colocar o material que se pretende analisar entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar qual é o comportamento resultante. O estímulo mais comum é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal e fazer a medição das partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos resultantes da parte real e imaginária da impedância em função da frequência correspondem o espectro de impedância para aquela material analisado e os dois eletrodos (Chinaglia *et al.*, 2008).

3.5 Reologia

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. “Corpos” neste contexto podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Os sólidos ideais se deformam elasticamente. A energia necessária para a deformação é totalmente recuperada quando as tensões são removidas.

Os fluidos ideais, como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente. A energia necessária para a deformação é dissipada dentro do fluido na forma de calor e não pode ser recuperada simplesmente removendo as tensões. Os corpos reais que encontramos não são sólidos nem fluidos ideais. Os sólidos reais também podem se deformar irreversivelmente sob a influência de forças de magnitude suficiente - eles rastejam, eles fluem.

Apenas alguns líquidos de importância técnica ou prática se aproximam dos líquidos ideais em seu comportamento. A grande maioria dos líquidos apresentam um comportamento reológico que os classificam em uma região entre os líquidos e os sólidos: eles são em diferentes extensões tanto elásticos quanto viscosos e podem, portanto, ser chamados de “viscoelásticos”. Os sólidos podem ser submetidos a tensões de tração e cisalhamento, enquanto, por exemplo, a água só pode ser cisalhada (Schramm, 2000).

A análise reológica de líquidos iônicos e seus diferentes géis, dispersões, soluções, entre outros, é essencial para seu processamento eficiente, design de equipamentos adequados e condições de processo e manipulação de suas propriedades para possíveis aplicações (Shakeel *et al.*, 2019).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Materiais

Os principais materiais utilizados para o desenvolvimento do projeto se encontram abaixo.

- 1-metilimidazol;
- 2-bromoetanol;
- Anidrido succínico;
- Anidrido ftálico;
- Anidrido fenilsuccínico;
- Analisador de frequência Solartron;
- Reômetro avançado Thermo Scientific HAAKE MARS II.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do material de partida

Inicialmente, para a obtenção de um líquido iônico é necessário a preparação do material de partida, sendo esse formado a partir do 1-Metilimidazol juntamente com o 2-Bromoetanol.

Primeiramente, para a síntese do material de partida, adicionou-se *50mmols* de 1-Metilimidazol, sendo este correspondente a uma massa de *4,1g* e *50mmols* de 2-Bromoetanol, correspondente a um volume de *3,55mL*, em um balão de fundo redondo, sob agitação magnética a uma temperatura de cerca de *60°C* por 24 horas.

Após tal procedimento, purificou-se o material formado com *10mL* do solvente Acetonitrila, fazendo a purificação em triplicata. Depois de purificado, o material se cristalizou e foi possível então levá-lo para a retirada de impurezas e do solvente restante no rotoevaporador, obtendo-se assim o material de partida purificado.

Figura 6 - Material de partida cristalizado e purificado



Fonte: Autoria própria (2022)

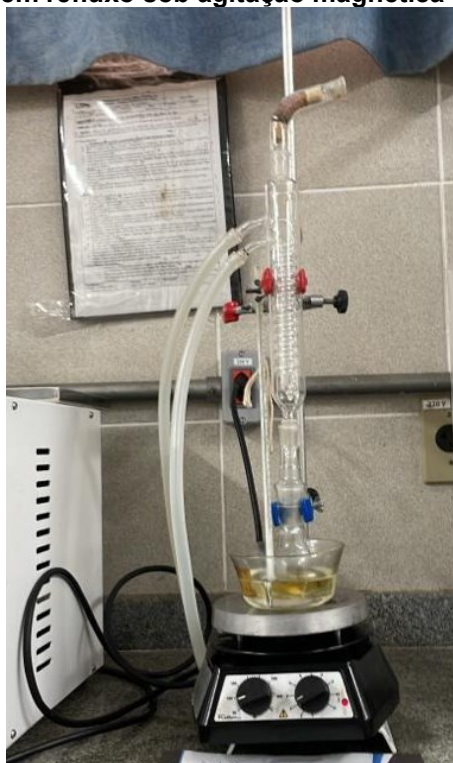
4.2.2 Síntese dos líquidos iônicos

Tendo o material de partida purificado, foi possível sintetizar os líquidos iônicos de interesse.

Para a obtenção do líquido iônico Ftálico (MC1), foi utilizado 10mmols do material de partida, correspondente a $2,069\text{g}$ juntamente com 10mmols do Anidro Ftálico, sendo $1,4812\text{g}$, 5mL de Acetonitrila e $0,2443\text{g}$ de 4-Dimetilamino (DEMAP). Adicionou-se os compostos em um balão de fundo redondo e o manteve sob agitação magnética acerca de 70°C por 24 horas, em um sistema de refluxo. Após tal síntese, fez-se a lavagem do LI em triplicata com o solvente Acetato de etila e posteriormente foi colocado no rotoevaporador para a retirada do solvente, obtendo-se assim o LI Ftálico purificado.

Para a obtenção de 10mmols dos líquidos iônicos Succínico (MC2) e Fenilsuccínico (MC3) foi realizado o mesmo procedimento, sendo utilizada a mesma massa do material de partida e do DEMAP, o mesmo volume de Acetonitrila. As massas utilizadas dos anidros, foram respectivamente $1,001\text{g}$ e $1,7617\text{g}$. Para a purificação dos LI's realizou-se o mesmo procedimento, foram lavados três vezes com Acetato de Etila e posteriormente foram colocados no rotoevaporador para a retirada dele, assim obteve-se os LI's purificados que foram posteriormente enviados para análise.

Figura 7 - Sistema em refluxo sob agitação magnética para obtenção do LI



Fonte: Autoria própria (2022)

4.2.3 Caracterização dos líquidos iônicos utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância e reologia

A segunda etapa do trabalho consistiu na análise da condutividade elétrica dos líquidos iônicos puros e em solução através da espectroscopia de impedância. Este método consiste na aplicação de um estímulo elétrico através de eletrodos.

As partes reais $R(f)$ e imaginárias $-X(f)$ ($|Z(f)|$) da impedância complexa $Z(f)$ foram medidas com frequências que variam de $10,0 \text{ mHz}$ a $10,0 \text{ MHz}$ por meio de um analisador de frequência Solartron (modelo 1260A). A amplitude da tensão AC aplicada entre os eletrodos foi de 20 mV . Os eletrodos possuem área de $3,14 \text{ cm}^2$ e a espessura entre eles foi de $0,5 \text{ mm}$. A espessura foi controlada com um micrômetro digital acoplado ao porta amostras 12.962A do analisador Solartron. O eletrodo de referência possui um anel de proteção para reduzir a capacitância parasita produzida pelo tamanho finito dos eletrodos.

Os eletrodos de aço inoxidável do capacitor foram limpos com uma esponja lisa e detergente neutro e lavado algumas vezes com Água Milli-Q. Em seguida, os eletrodos foram colocados em banho ultrassônico a 40 KHz por 5 min e depois secos por 10 min a 65°C . A temperatura da amostra variou de 10°C a 50°C . O controle da

temperatura foi feito por meio de um banho de circulação termostática (precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$). A técnica de espectroscopia de impedância foi aplicada para investigar o comportamento elétrico do líquido iônico puro MC3 e suas soluções aquosas a 10%, 50% e 70%, respectivamente. Para as amostras, as medidas de impedância foram feitas a 10°C , 25°C , 35°C e 50°C . A caracterização dielétrica de impedância do composto MC3 foram realizadas no laboratório de fluidos complexos do departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

As medidas reológicas realizadas com reômetro avançado Thermo Scientific HAAKE MARS II com geometria de placa cônica, equipado com eixo C35/2 Ti. Tem um diâmetro de $2R = 35\text{ mm}$ e um ângulo de cone de $\alpha = 0,0349\text{ rad}$. A distância mínima entre a placa e o cone é $d = 40,0\text{ }\mu\text{m}$. O reômetro consiste em um cabeçote de medição equipado com um motor de alta precisão e tecnologia de mancal de ar. O HAAKE MARS pode cobrir funcionalmente todas as medições reológicas nos modos CR (taxa controlada), CS (tensão controlada) e CD (deformação controlada) em rotação e nos modos CS e CD em oscilação (SALILLI *et al.*, 2014).

Os resultados para a dependência da viscosidade com a temperatura serão medidos no modo CR a uma taxa de cisalhamento constante de $20,0\text{ s}^{-1}$. Todas as medições serão realizadas a uma temperatura de 10°C por 300 s e, em seguida, aumentada para $1,0^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Tal procedimento será realizado em estudos futuros.

O processo de impedância foi efetuado nos compostos MC1 e MC2, Cassol *et al.* (2021), e serviu de comparação para nosso estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

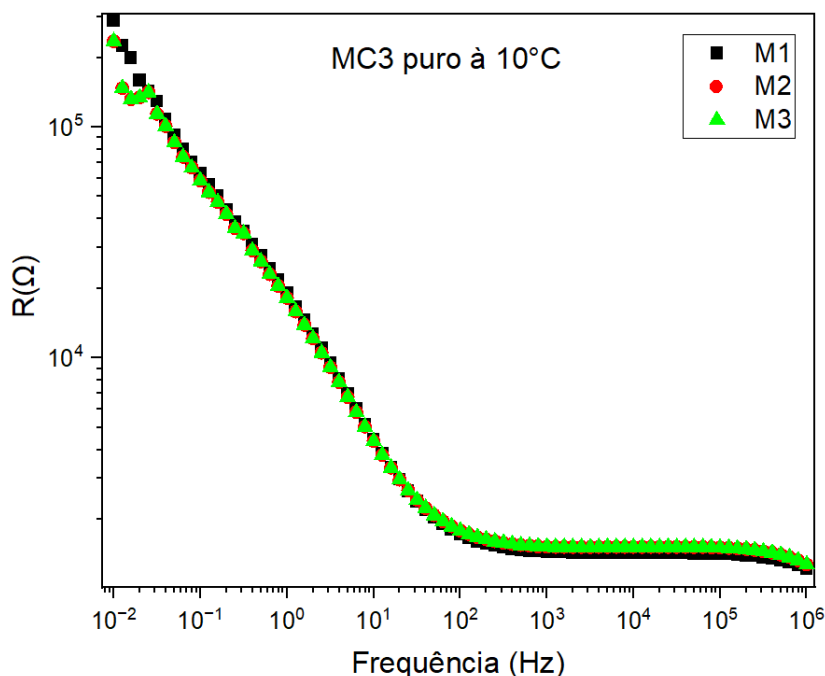
Foi analisado o comportamento das partes real e imaginária do experimento da espectroscopia de impedância, sendo analisados cerca de 80 pontos em função da frequência, tendo essa um intervalo de 10^{-2} a 10^6 Hz.

Utilizando o software Origin, foram plotados os gráficos nas diferentes condições de temperaturas e concentrações, em triplicata (M1, M2 e M3), citadas a cima, a seguir foi elaborado o gráfico com a média dos mesmos e fez-se em seguida a comparação, em um mesmo gráfico, das diferentes temperaturas.

5.1 MC3 puro

Nas Figuras 8, 9, 10 e 11 são apresentados os comportamentos da parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência do líquido puro em estudo à $10^{\circ}C$.

Figura 8 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à $10^{\circ}C$

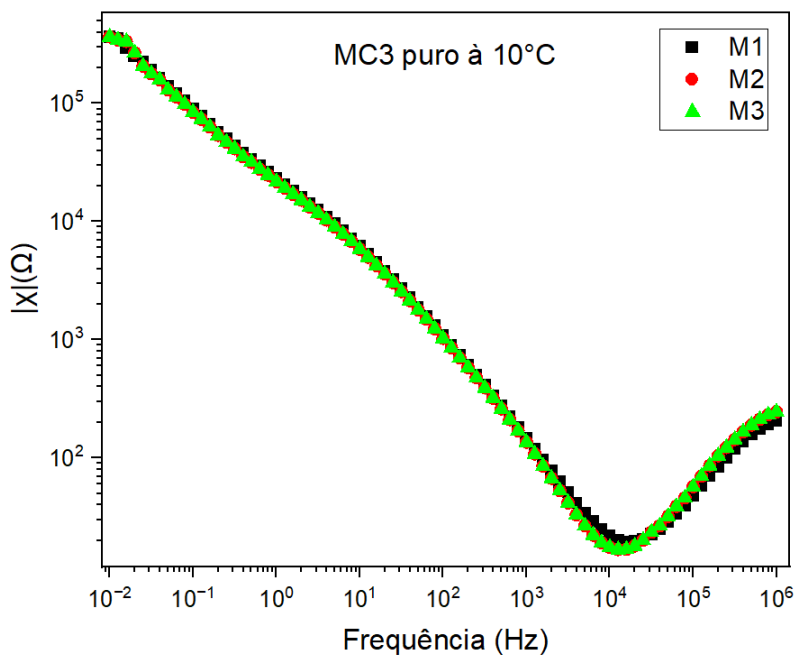


Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 8, mostra-se a parte real da impedância da amostra de MC3 pura à temperatura de $10^{\circ}C$ em função da frequência. Na parte de altas frequências ($f > 10^2$ Hz) observa-se um patamar característico entre 10^2 Hz até 10^6 Hz. Para a

região de baixas frequências ($f < 10^2 \text{ Hz}$) com o decréscimo nos valores das frequências há uma elevação nos valores de R . Lembrando que nas regiões de baixas frequências as interações entre os íons da amostra e a superfície do eletrodo se sobressaem.

Figura 9 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10°C

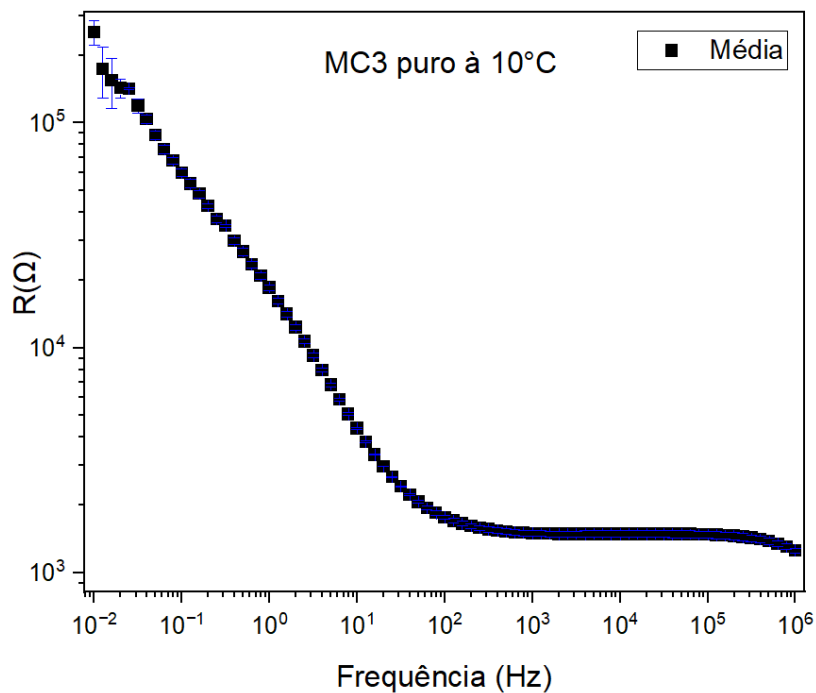


Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 9 têm-se a parte imaginária da impedância, na qual é possível observar uma curva característica para χ .

O aumento de χ na região de baixas frequências, pode ser devido aos íons que vão se localizando na superfície dos eletrodos. Isso se dá pela formação de uma camada iônica difusa na superfície do eletrodo. Predominando assim, os fenômenos de superfície aos de volume da solução.

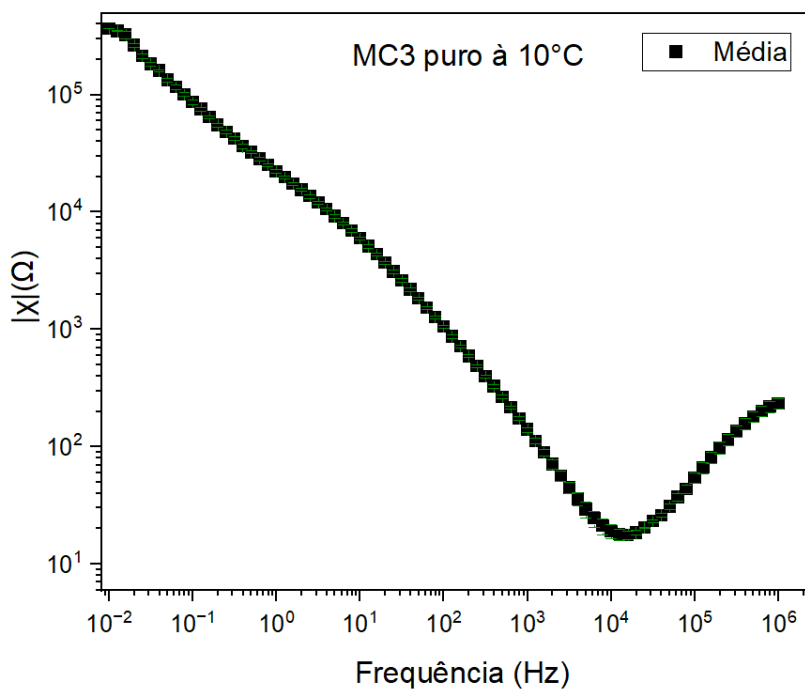
Figura 10 - Média da parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10°C



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 10 é apresentado a média da parte real da impedância entre $10^{-1} \text{Hz} < f < 10^6 \text{Hz}$, não há alteração significativa nos valores de R para as diferentes medidas. Isto mostra que a solução se manteve estável ao longo do tempo. Apenas observa-se visualmente as barras de incertezas para $f < 10^{-1} \text{Hz}$.

Figura 11 - Média da parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro à 10°C

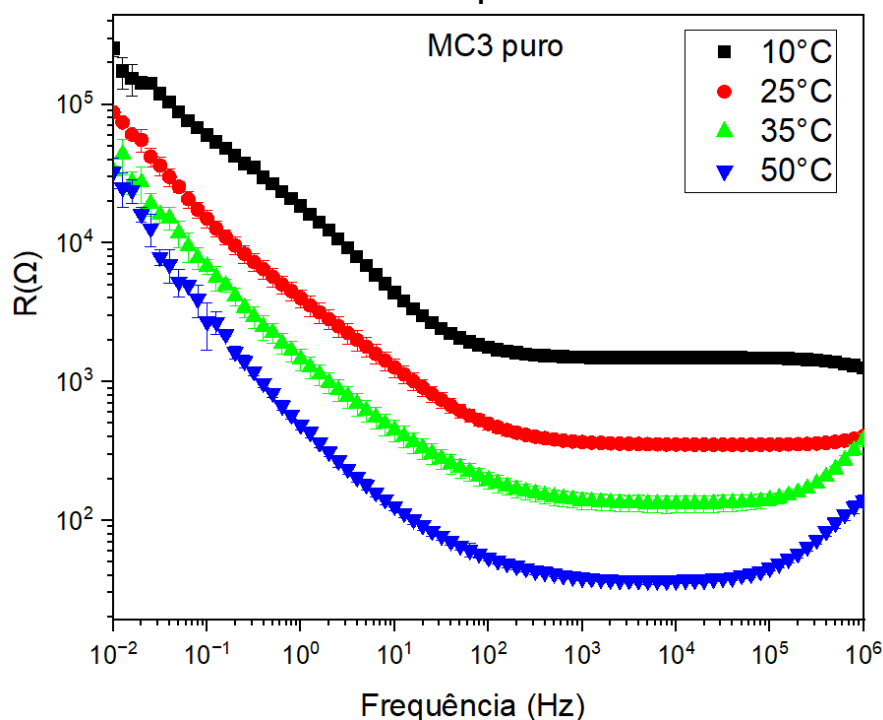


Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 11 é mostrado a média da parte imaginária da impedância entre $10^{-2} \text{ Hz} < f < 10^6 \text{ Hz}$. As incertezas foram avaliadas da mesma maneira descrita anteriormente para R na Figura 10. Também neste caso, o comportamento de χ é similar para as diferentes medidas.

O mesmo procedimento foi realizado nas demais temperaturas trabalhadas. Tendo os diferentes gráficos de média nas diferentes temperaturas, foi plotado o gráfico que abrange os resultados em 10°C , 25°C , 35°C e 50°C , da parte real e imaginária da impedância, presentes nas Figuras 12 e 13 a seguir.

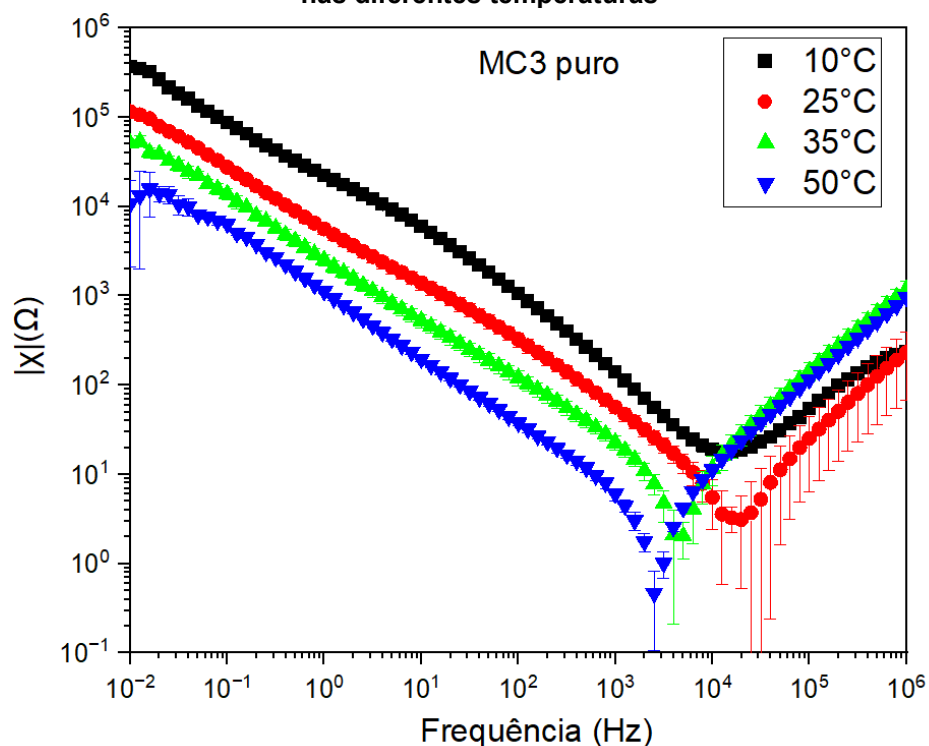
Figura 12 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro nas diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 12 são apresentados os resultados da parte real da impedância da amostra MC3 pura para quatro temperaturas diferentes. Para a temperatura de $10^{\circ}C$ na região de $f > 10^2 Hz$ apresenta-se um patamar característico e um acréscimo no valor de R para $f < 10^2 Hz$. Para a temperatura de $25^{\circ}C$, a curva é semelhante da temperatura de $10^{\circ}C$, sendo o valor de R menor para todo o espectro. Essa tendência é observada para as temperaturas de $35^{\circ}C$ e $50^{\circ}C$. A diminuição de R na região do patamar com o aumento da temperatura, se deve ao aumento da mobilidade dos íons da amostra com o aumento da temperatura. Podemos notar também, com o aumento de temperatura os valores de R para $f = 10^{-2} Hz$, tendem a valores próximos. Nesta região de frequências, os efeitos de superfície são predominantes e com o aumento da temperatura os resultados são próximos para as diferentes temperaturas.

Figura 13 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 puro nas diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2023)

São apresentados na Figura 13 os resultados da parte imaginária da impedância da amostra MC3 pura para quatro temperaturas diferentes. Para o intervalo entre $10^{-2} \text{ Hz} > f > 10^3 \text{ Hz}$, os valores de χ decrescem com uma mesma inclinação. Para a temperatura de 50° C próximo a frequência de 10^{-2} Hz , há um leve decréscimo nos valores de χ , devido ao aumento de temperatura os íons têm um aumento na sua energia cinética e assim, a formação da dupla camada é alterada, comparando com as outras temperaturas. Na região de altas frequências há um acréscimo nos valores de χ , notando que nas temperaturas de 35° C e 50° C esse fato é mais significativo devido ao fato de que em maiores temperaturas e altas frequências os íons apresentam uma maior interação.

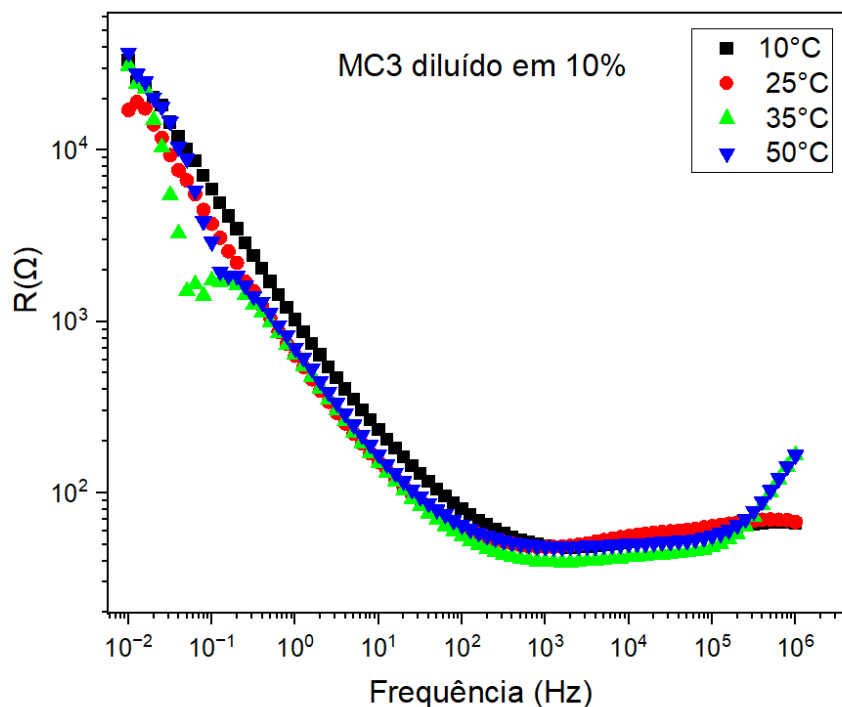
5.2 MC3 diluído 10%

Para o líquido diluído, foi realizado o mesmo procedimento do líquido iônico puro. Inicialmente plotou-se o gráfico das medidas realizadas em triplicata nas diferentes temperaturas, após isso, agrupou-se os resultados em um mesmo gráfico para análise do comportamento à 10° C , 25° C , 35° C e 50° C , das partes real e

imaginária da impedância.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os resultados nas diferentes temperaturas, da parte real e imaginária da impedância em função da frequência, para o MC3 diluído em solução aquosa de 10%.

Figura 14 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 10% nas diferentes temperaturas

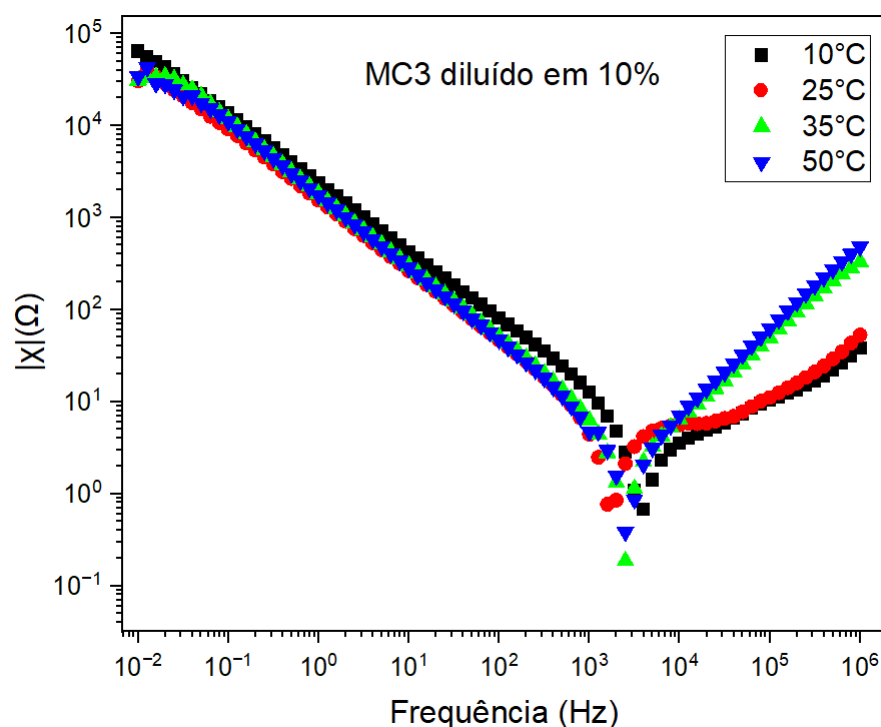


Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados da parte real da impedância da amostra MC3 diluído em 10% para quatro temperaturas diferentes são apresentados Na Figura 14. É possível observar que o comportamento do líquido nas diferentes temperaturas é semelhante e apresentam valores próximos, tendo a sobreposição das curvas. Na região de $f > 10^2 \text{ Hz}$ apresentam um patamar característico e um acréscimo no valor de R para $f < 10^2 \text{ Hz}$.

A semelhança do comportamento nas diferentes temperaturas se dá devido ao acréscimo dos íons provenientes da água.

Figura 15 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 10% nas diferentes temperaturas



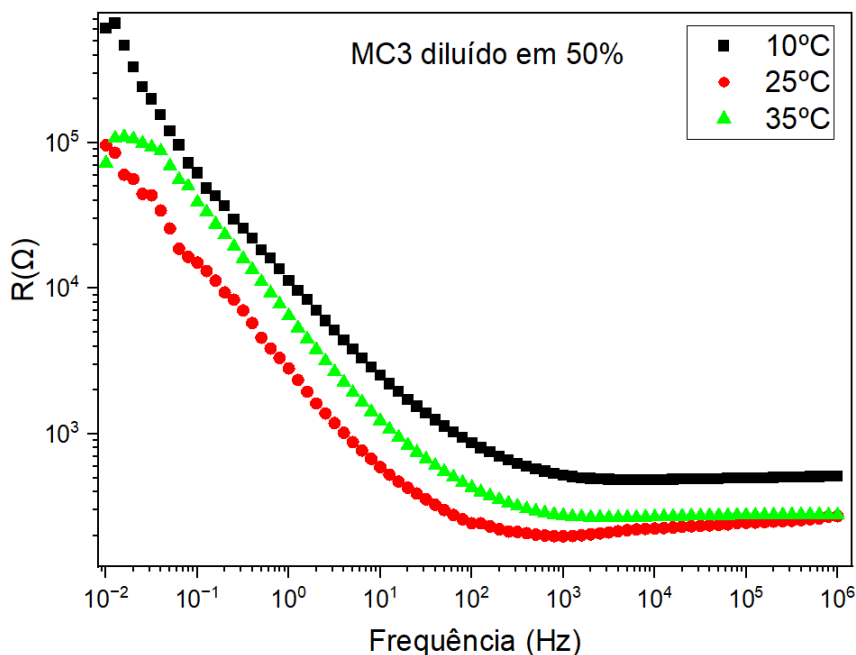
Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 15 são apresentados os resultados da parte imaginária da impedância da amostra MC3 diluído em 10% para quatro temperaturas diferentes. Para o intervalo entre $10^{-2} \text{ Hz} > f > 10^3 \text{ Hz}$, os valores de χ decrescem com uma mesma inclinação. Nas regiões de altas temperaturas, $f > 10^3 \text{ Hz}$, há um acréscimo dos valores de impedância, sendo esse mais notável nas temperaturas de 35°C e 50°C . Tal fator pode ser explicado pela combinação de altas temperaturas e altas frequências juntamente com as interações dos íons do líquido com a água.

5.3 MC3 diluído 50%

Realizado o mesmo procedimento das análises anteriores, para uma solução aquosa de 50%, obteve-se os resultados presentes nas Figuras 16 e 17. Devido a problemas experimentais na UEM, não foi possível realizar as medições na temperatura de 50°C .

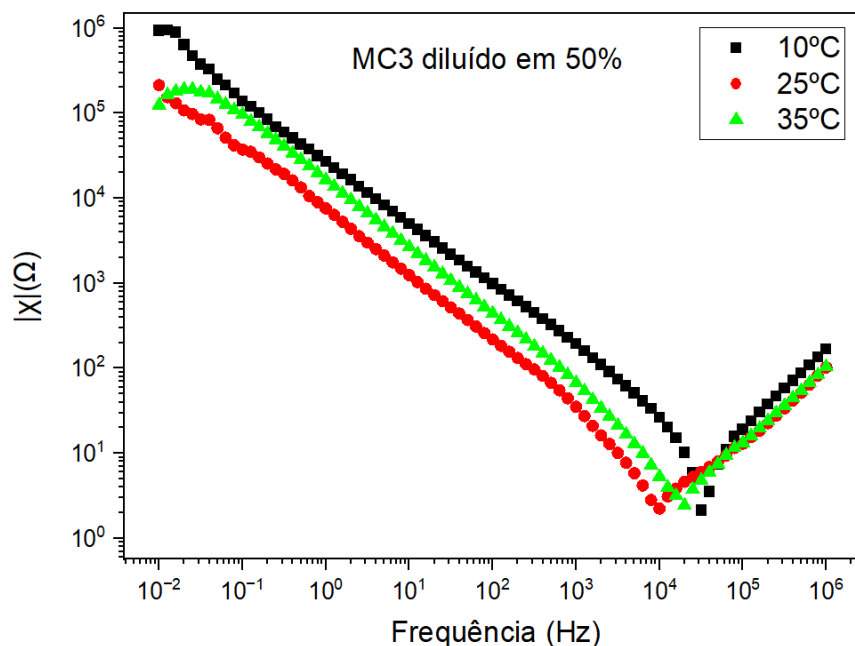
Figura 16 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 50% nas diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2023)

Apresenta-se na Figura 16 os resultados da parte real da impedância da amostra MC3 diluída em 50% para três temperaturas diferentes. Para a temperatura de $10^{\circ}C$ na região de $f > 10^2 Hz$ apresenta-se um patamar característico e um acréscimo no valor de R para $f < 10^2 Hz$. Para a temperatura de $25^{\circ}C$, a curva é semelhante da temperatura de $10^{\circ}C$, sendo o valor de R menor para todo o espectro. Essa tendência é observada para as temperaturas de $35^{\circ}C$. O comportamento da parte real da impedância do MC3 diluído a 50% se assemelha ao comportamento do líquido puro. Podemos observar que os valores de R na solução diluída estão mais próximos que o da solução pura. Isto se deve a influência da água na solução.

Figura 17- Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 50% nas diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2023)

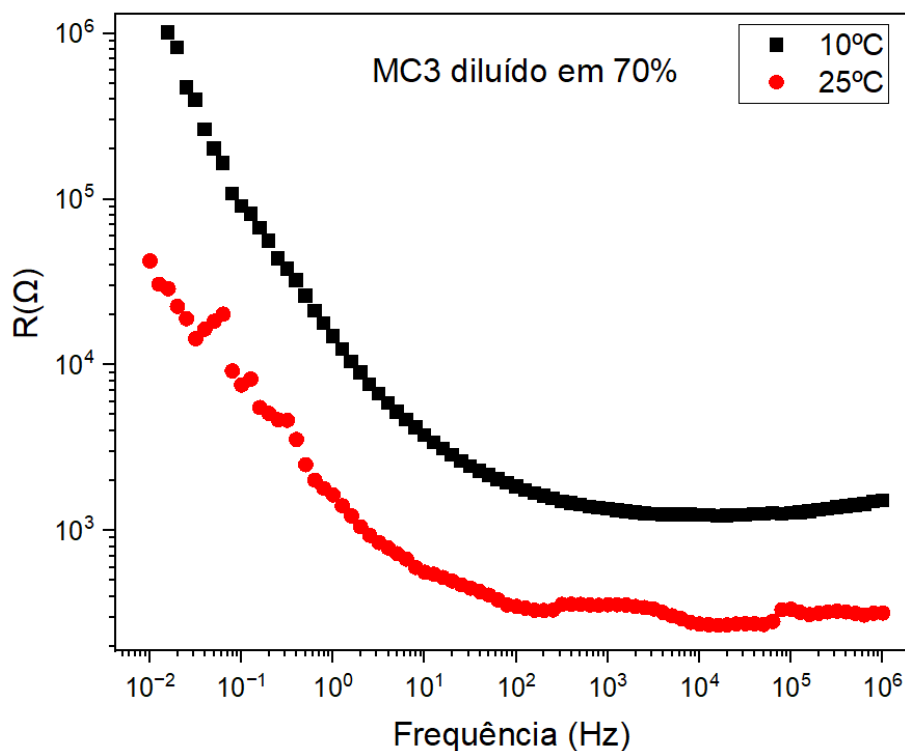
Os resultados da parte imaginária da impedância da amostra MC3 diluído em 50% para três temperaturas diferentes são apresentados na Figura 17. Para o intervalo entre $10^{-2} \text{ Hz} > f > 10^4 \text{ Hz}$, os valores de χ decrescem com uma mesma inclinação. Nas regiões de altas frequências, $f > 10^4 \text{ Hz}$, há um acréscimo dos valores de impedância. Tal fator pode ser explicado pela combinação de altas temperaturas e altas frequências juntamente com as interações dos íons do líquido com a água.

5.4 MC3 diluído 70%

Por último, para análise da espectroscopia de impedância, foi realizado o procedimento descrito anteriormente para uma solução aquosa de 70%.

Os resultados estão apresentados nas Figuras 18 e 19 a seguir. Da mesma forma, para o líquido diluído em 70% houve dificuldades no experimento e não foi possível realizar as medidas à 35° C e 50° C .

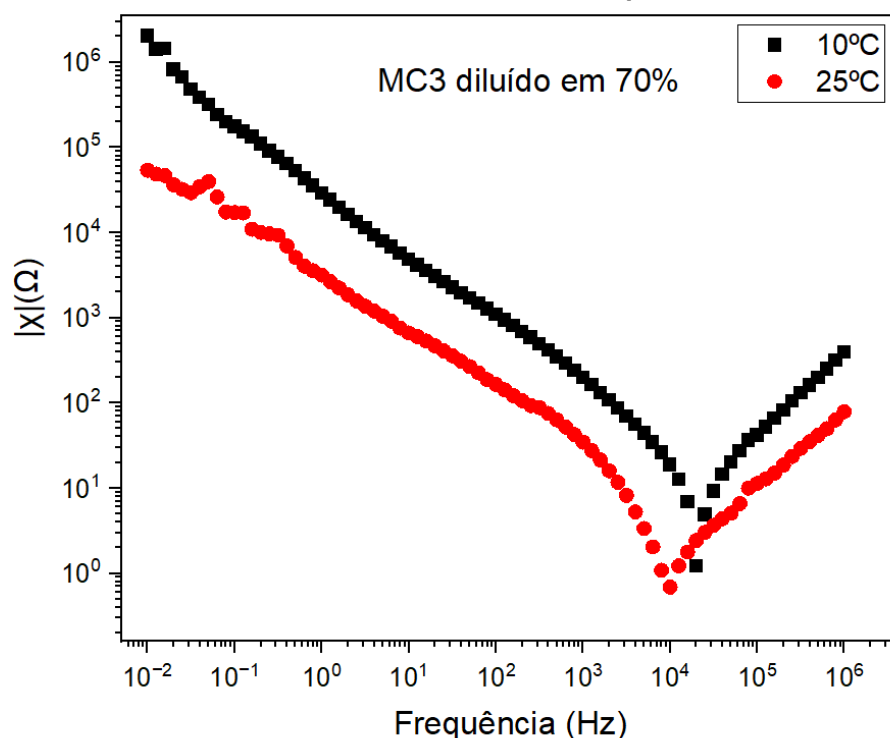
Figura 18 - Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 70% nas diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 18 são apresentados os resultados da parte real da impedância da amostra MC3 diluída em 70% em $10^\circ C$ e $25^\circ C$. Para a temperatura de $10^\circ C$ na região de $f > 10^2 Hz$ apresenta-se um patamar característico e um acréscimo no valor de R para $f < 10^2 Hz$. Para a temperatura de $25^\circ C$, a curva é semelhante da temperatura de $10^\circ C$, sendo o valor de R menor para todo o espectro. O comportamento da parte real da impedância do MC3 diluído a 70% se assemelha ao comportamento do líquido puro. É possível notar a influência da água na temperatura de $10^\circ C$, comparando com a mostra pura à mesma temperatura.

Figura 19 - Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 diluído em 70% nas diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2023)

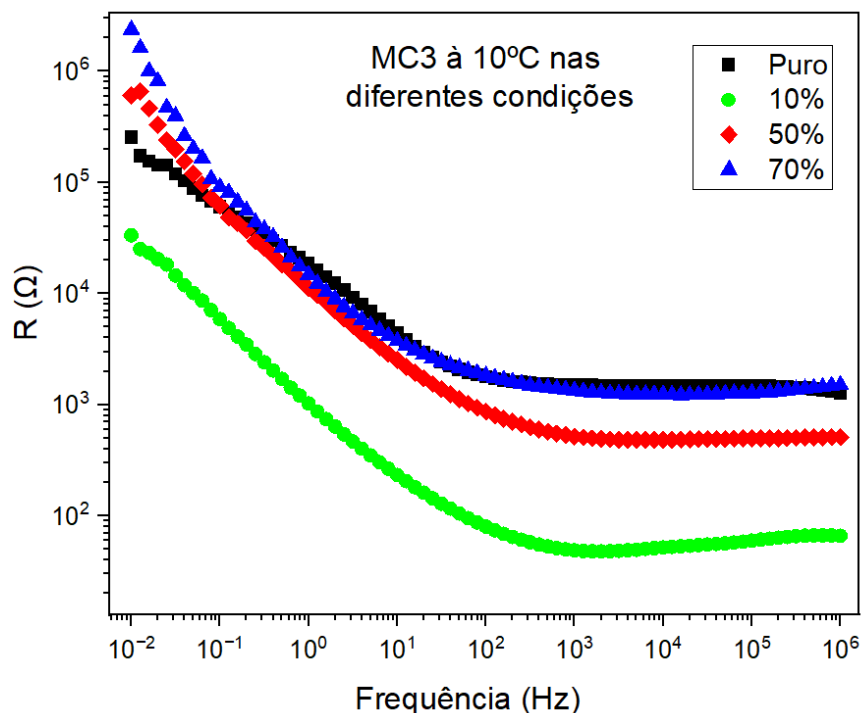
Na Figura 19 apresenta-se os resultados da parte imaginária da impedância da amostra MC3 diluído em 70% para $10^{\circ}C$ e $25^{\circ}C$. Para o intervalo entre $10^{-2}Hz > f > 10^4Hz$, os valores de χ decrescem com uma mesma inclinação. Nas regiões de altas frequências, $f > 10^4Hz$, há um acréscimo dos valores de impedância. É possível observar que para a temperatura de $10^{\circ}C$, a influência da água é mais significativa, ficando em maior evidência.

5.5 Análises à $10^{\circ}C$ e 25°

Foi realizado a comparação dos resultados à $10^{\circ}C$ e $25^{\circ}C$ devido ao fato de serem nessas temperaturas que se obteve todos os resultados nas diferentes concentrações estudadas.

As figuras a seguir indicam as análises realizadas da parte real e imaginária da impedância complexa nas temperaturas descritas acima.

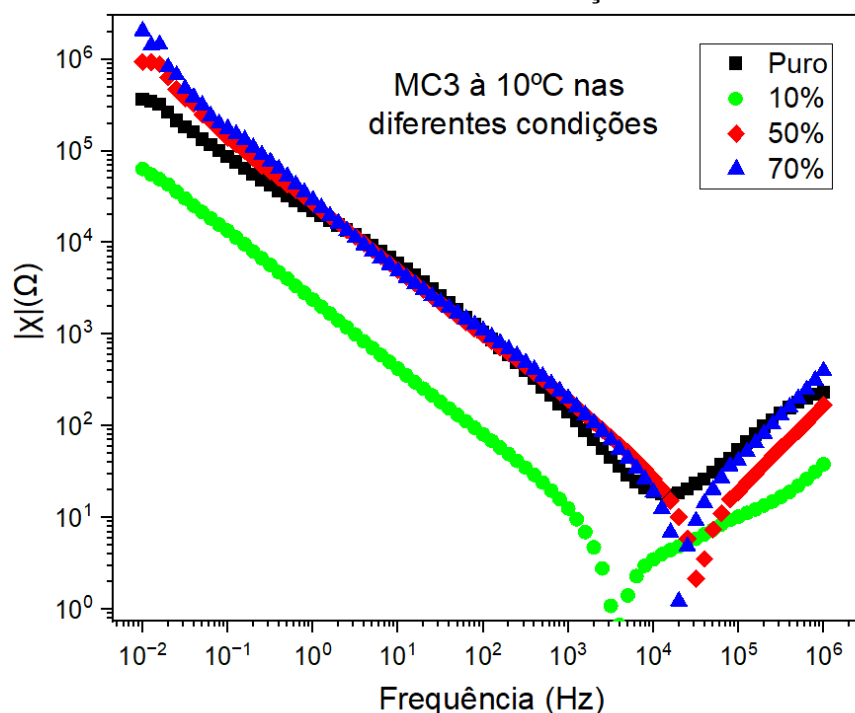
Figura 20-Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 10°C nas diferentes condições



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 20 são apresentados os resultados real da impedância da amostra MC3 nas diferentes condições estudadas, o líquido puro, diluído em 10%, 50% e 70% à uma temperatura de $10^{\circ}C$. É possível observar que o líquido diluído em 10% forma uma curva mais distante das demais, tendo valores menores na parte real em função da frequência. Nota-se que menores concentrações de água no líquido nesta temperatura tem uma maior influência do que maiores concentrações, sendo possível observar através da sobreposição das curvas, principalmente à 70%.

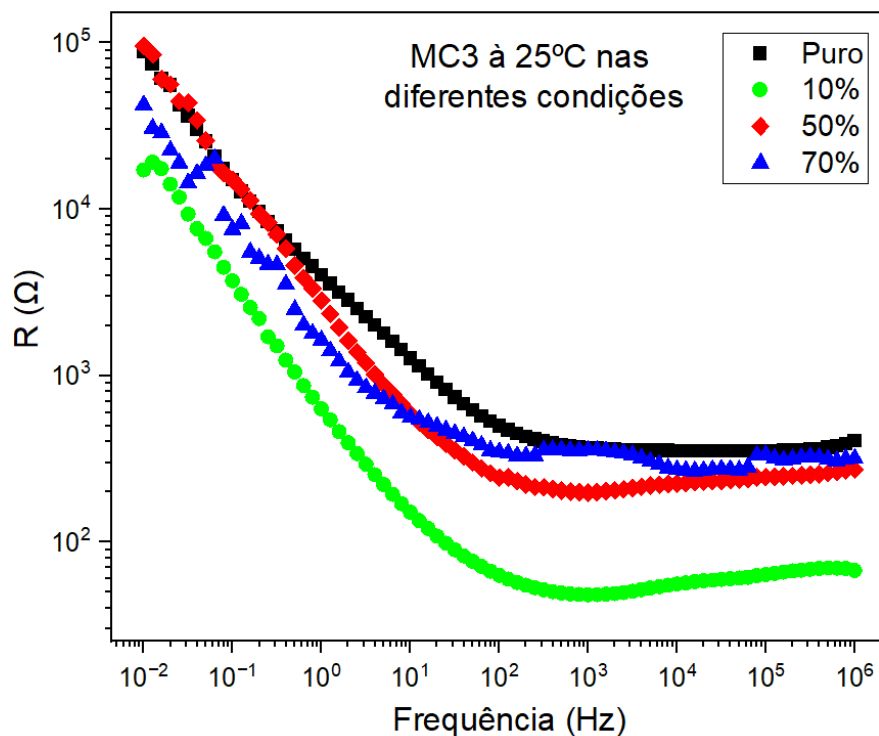
Figura 21-Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 10°C nas diferentes condições



Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados da parte imaginária da impedância da amostra MC3 nas diferentes condições estudadas, o líquido puro, diluído em 10%, 50% e 70% à uma temperatura de 10°C são apresentados na Figura 21. Da mesma maneira que na parte real, o líquido diluído em 10% apresenta uma curva mais destoante das demais, tendo valores menores na parte imaginária em função da frequência. Nota-se que menores concentrações de água no líquido nesta temperatura tem uma maior influência do que em maiores concentrações, ficando as curvas de 50% e 70% muito semelhantes.

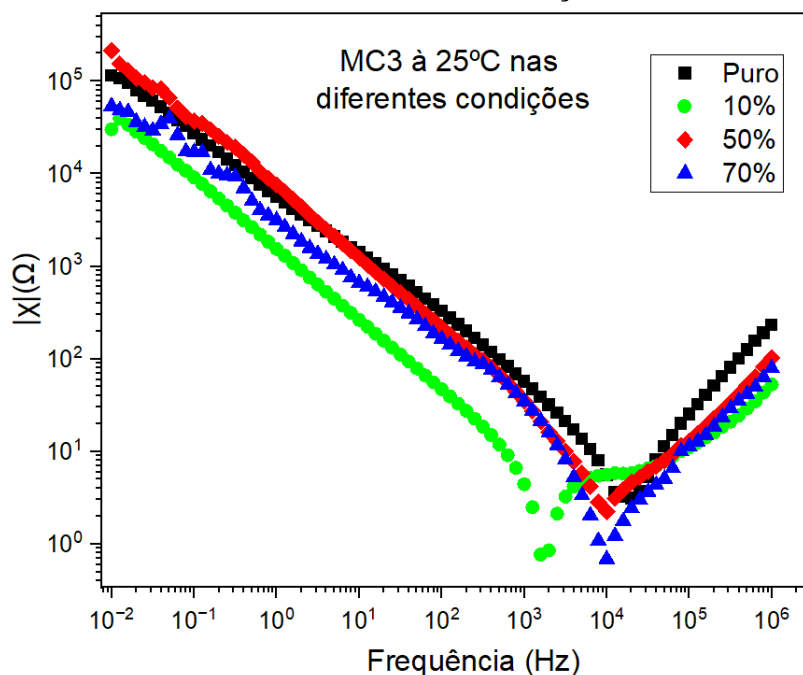
Figura 22-Parte real da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 25°C nas diferentes condições



Fonte: Autoria própria (2023)

Da mesma forma que a Figura 20, a Figura 22 apresenta a parte real da impedância nas condições do MC3 à uma temperatura de $25^\circ C$. Realizando a mesma análise, é possível observar o mesmo comportamento descrito na temperatura de $10^\circ C$.

Figura 23-Parte imaginária da impedância complexa em função da frequência do MC3 à 25°C nas diferentes condições



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 23 são apresentados os resultados da parte imaginária da impedância da amostra MC3 nas diferentes condições estudadas, o líquido puro, diluído em 10%, 50% e 70% à uma temperatura de 25°C. É possível observar que para a temperatura descrita, as curvas apresentaram um comportamento mais semelhante, mas sendo possível notar, da mesma maneira que nos casos descritos acima que à 10% há uma discrepância em relação as demais.

6 CONCLUSÃO

O estudo da espectroscopia de impedância é um processo que demanda um conhecimento avançado em relação as análises e interpretação dos dados obtidos. Atualmente utilizada em diversos setores para as mais variadas aplicações possíveis.

As células solares sintetizadas por corantes apresentam uma enorme dificuldade em seu manuseio e aplicação, mesmo sendo uma das células mais baratas no mercado.

Após as análises, ficou evidente a influência da temperatura e dos íons de água no líquido MC3 estudado.

Resultados obtidos neste trabalho apresentaram forte semelhança com resultados obtidos na literatura, ficando evidente para a parte real da espectroscopia que em $f > 10^2 Hz$ apresenta-se um patamar característico e um acréscimo no valor de R para $f < 10^2 Hz$ nas diferentes temperaturas para o líquido puro. Para a parte imaginária do líquido puro entre $10^{-2} Hz > f > 10^3 Hz$, os valores de χ decrescem com uma mesma inclinação.

Nas condições dos líquidos diluídos, principalmente para o MC3, a condição que mais se destacou das demais foi na concentração de 10%, tanto na temperatura de $10^\circ C$ quanto na de $25^\circ C$. Após as devidas análises prévias, fica claro que o comportamento do líquido iônico fenilsuccínico é correspondente ao comportamento de um solvente para a ativação da DSSC, principalmente pelo seu comportamento em altas frequências.

Devido a problemas técnicos na UEM e a quantidade de material necessário para o estudo da reologia não foi possível dar andamento com tal proposta, entretanto pretende-se continuar o trabalho para realizar tal estudo e realizar a análise de novos líquidos iônicos podendo assim ter aquele que apresenta o melhor comportamento nas DSSC's. Após a finalização de tal projeto, deseja-se iniciar a fabricação de células testes para verificar a melhor possibilidade de substituição do solvente.

REFERÊNCIAS

- ABE, Ricardo. **Estudo e aplicações da célula fotovoltaica DSC. Trabalho de conclusão de curso.** 2011. p.18 (Graduação em Engenharia Elétrica) -Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- ALVARÉZ, Víctor Hugo. **Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos.** 2010. p.7. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas, Campinas, 2010.
- ALVES, Glauber. **Materiais e Métodos de Fabricação de Células Solares Híbridas DSSC para Integração em Edificações.**2016. p.20 Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
- BLOMGREN, G. E.; JONES, S. D.; In. **Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division;** Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; 1990, v 90, p 379.
- BOAVENTURA, Gustavo. O que é reologia? Cosmética em foco, 07 de agosto de 2016. Disponível em :<<https://cosmeticaemfoco.com.br/artigos/o-que-e-reologia/>>. Acesso em 12 nov.2021.
- CARVALHO, Liliane A.; ANDRADE, Adalgisa R; BUENO, Paulo R. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis.** Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. 2006.
- CASSOL, T.M.; DUARTE, A.R.; RIBAS, C.S.; FERNANDES, P.R.G.; Dielectric characterization of newtask ionic liquids with carboxyl groups by means of impedance spectroscopy from 10mHz to 10MHz. **Journal of Molecular Liquids**, Paraná, v.332, 2021.
- CASTRO, Rui. **Introdução à energia fotovoltaica.** Universidade Técnica de Lisboa, ed.2, 2007.
- CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v. 30, p. 4504.1-4504.9, n. 4, 2008.
- CONSORTI, C.S.; SOUZA, R.F.; DUPONT, J.; SUAREZ, P.A. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Quim. Nova**, Porto Alegre, v. 24, n. 6, p.830-837, 2001.
- DEMONTI, Rogers. **Sistemas de Co-Geração de Energia a partir de Painéis Fotovoltaicos.** Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Instituto de Eletrônica de Potência, Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- DONG, K.; LIU, X.; DONG, H.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Multiscale Studies on Ionic

Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6636–6695, 2017.

DUARTE, A.R.; BARBERO, G.; BATALIOTO, F.; FIGUEIREDO NETO, A.M.; Electric impedance of a sample of dielectric liquid containing two groups of ions limited by ohmic electrodes: a study with pure water. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.11, n.10, p. 2985-2991, 2013.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R., Ionic liquids: Green solvents for the future. **Pure and applied chemistry**, v.72, n.7, p.1391-1398,2010.

EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. **Chemical Reviews**, v. 117, n.10, p. 7132–7189, 2017.

FREEMANTLE, Michael. An introduction to iônico liquids. **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 2010.

FREIRE, Felipe. Como funciona a célula fotovoltaica. **Shareenergy**, Belo Horizonte, 01 de outubro de 2017. Disponível em: < <https://shareenergy.com.br/como-funciona-celula-fotovoltaica/>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

GANG, W.; HAIJUN, T.; YIPING, Z.; YINGYING, W.; ZHUBIN, H.; GIPENG, Y.; CHUNYUE, P. Series of D- π -A system based on isoindigo dyes for DSSC: Synthesis, electrochemical and photovoltaic properties. **Synthetic Metals**, v. 187, p.17-23, 2014.

GRATZEL, Michael. Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 2004.

HURLEY, F. H.; WIER, T. P.; J. **Electrochem. Soc.** 1951, 98 203.

KAWANO, R.; MATSUBI, H.; MATSUYAMA, C.; SATO, A.; SUSAN, M.A.; TANABE, N.; WATANABE, M. High Performance dye-sensitized solar cells Using Ionic Liquids as their Electrolytes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p. 87-92, 2004.

KUANG, D.; KLEIN, C.; ZHANG, Z.; ITO, S.; MOSER, J.E.; ZAKEERUDDIN, S.M.; GRATZEL, M. Stable, High-Efficiency Ionic-Liquid-Based Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells. **Small**, v.3, p.2094-2102, 2007.

MELO, Priscilla K.P. **Montagem e caracterização de células solares fotovoltaicas de TiO₂**. 2016. p.17-18. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal da Paraíba, 2016.

MIRANDA, Arthur B. C. M. **Análise de Viabilidade Econômica de um Sistema Fotovoltaico Conectado à Rede**. 2014. p.13. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro,2014.

NHAPULO, Sérgio. **Desenvolvimento de Contatos Metálicos para Associação em**

Série de Células Fotovoltaicas Sensibilizadas com Corante (DSC). 2014. p.12. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2014.

OLIVEIRA, A. R. B. de. **Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10.** 2012. p.54. Dissertação (Mestrado em química) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2012.

OLIVEIRA, A. R. B. de. **Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10.** 2012. 54 p. dissertação (mestrado em química) – Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2012.

RIBAS, Caroline. **Avaliação de líquidos iônicos para aplicações em células fotovoltaicas.** 2018. p.9. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2018.

RIBEIRO, Josimar. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. **Revista Virtual de Química**, Espírito Santo, v.12, n.6, 2020.

RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista IBRACON**, v.8, n.4, p.529-546, 2015.

RIISAGER, A.; FEHRMANN, R.; HAUMANN, M.; WASSERSCHIED, P. **Topics in Catalysis**, v.40, p. 91-102, 2006.

SALILI, S.M.; KIM, C.; SPRUNT, S.; GLEESON, J.T.; PARRI, O.; JÁKIL, A. Flow properties of a twist-bend nematic liquid. *Crystal*. Royal Society of Chemistry, v.4, p. 57419-57423, 2014.

SCHRAMM, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder. **HAAKE GmbH**, Karlsruhe, ed.2, 2000.

SILVA, THIAGO. **Líquidos iônicos- Alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações.** 2004. p.10. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel e Licenciatura em Química) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2004.

SHAKEL, Ahmad *et al.* Rheology of Pure Ionic Liquids and Their Complex Fluids: A Review. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v.7, p.13586-13626, 2019.

SUCKOW, M.; ROY, M.; SAHRE, LK.; HÄUßLER, L.; SINGHAB, N.K.; VOITAC, B.; BÖHME, F. Synthesis of polymeric ionic liquids with unidirectional chain topology by AB step growth polymerization. **Polymer (United Kingdom)**, v. 111, p. 123–129, 2017.

WANG *et al.* Stable and Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cell Based on Ionic Liquid Electrolyte. **Joule: Cell Press**, v.10, p.2145-2153, 2018.

WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S.M.; MOSER, J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL. A Solvent-Free, SeCN⁻/(SeCN)³⁻ Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-

Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**. 2004, 126 (23) 7164-7165.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie**, v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000.

WATANABE, M.; THOMAS, M.L.; ZHANG, S.; UENO, K.; YASUDA, T.; DOKKO, K. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7190–7239, 20.