



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Equacionamento matemático no domínio do tempo e da frequência  
e simulação de curvas características de supercapacitores  
eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico  
utilizando circuitos elétricos equivalentes**

**ANTONIO PAULO RODRIGUES FERNANDEZ**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências  
na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Junior.

**São Paulo**

**2022**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Equacionamento matemático no domínio do tempo e da frequência  
e simulação de curvas características de supercapacitores  
eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico  
utilizando circuitos elétricos equivalentes**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**ANTONIO PAULO RODRIGUES FERNANDEZ**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências  
na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Junior.

**São Paulo**

**2022**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

Fernandez, A. P. R. Equacionamento matemático no domínio do tempo e da frequência e simulação de curvas características de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico utilizando circuitos elétricos equivalentes, 289 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. Versão Corrigida. Disponível em: (data de consulta formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica.

Fernandez, Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Equacionamento matemático no domínio do tempo e da frequência e simulação de curvas características de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico utilizando circuitos elétricos equivalentes / Antonio Paulo Rodrigues Fernandez. Orientador Rubens Nunes de Faria Junior.-- São Paulo, 2022.

289 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo 2022.

Versão Corrigida.

1. Dedução das equações por meio das quais é possível simular curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presentes nos terminais de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores, tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  e descarregado através de um resistor de controle  $R_{Co}$  e da resistência interna  $R_A$  de um amperímetro. 2. Dedução das equações por meio das quais é possível simular curvas galvanostáticas de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico avaliados por meio da técnica do ciclo galvanostático tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ . 3. Dedução das equações por meio das quais é possível simular voltamogramas de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico avaliados por meio da técnica de voltametria cíclica tendo como base a análise no domínio do tempo dos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$  e  $2R(C+kU_C(t))$  carregados e descarregados por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

4. Dedução das equações por meio das quais é possível realizar a simulação gráfica dos efeitos da indutância de entrada  $L$  nos voltamogramas de supercapacitores eletroquímicos simétricos por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ . 5. Dedução das equações por meio das quais é possível realizar a simulação gráfica dos efeitos da indutância de entrada  $L$  e da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  nos diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de supercapacitores eletroquímicos simétricos por meio da análise no domínio da frequência do circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo. 6. Obtenção dos valores da resistência em série equivalente ( $ESR$ ), da resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ), da capacitância fixa  $C$  e do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  de supercapacitores eletroquímicos simétricos em acordo com o tipo de curva de resposta simulada.

I. Junior, Rubens Nunes de Faria, Orientador. II Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Antonio Paulo Rodrigues Fernandez.

Título: Equacionamento matemático no domínio do tempo e da frequência e simulação de curvas características de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico utilizando circuitos elétricos equivalentes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Data: 21/03/2022

### Banca Examinadora

Prof. Dr. Rubens Nunes Faria Júnior

Instituição: CECTM-IPEN

Julgamento: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Marcos Flávio De Campos

Instituição: UFF

Julgamento: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Elio Alberto Périgo

Instituição: ABB

Julgamento: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Paulo Victor Prestes Marcondes

Instituição: UFPR

Julgamento: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Para meu pai de alma, Guines Martines Fernandes (in memoriam).

## **AGRADECIMENTOS**

A meu Orientador, Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior, pela sua inesgotável paciência, dedicação e, acima de tudo, pela confiança depositada no meu trabalho.

Aos órgãos de fomento (FAPESP/CNPq) pelo suporte financeiro aos Laboratórios do Grupo de Baterias, Supercapacitores e Células Fotovoltaicas do IPEN-CCTM, possibilitando a realização desta tese.

À minha mãe Anita (in memoriam), por ter me amado incondicionalmente e por nunca ter me abandonado, apesar de toda as dificuldades que a vida lhe impôs.

Às minhas filhas Thais Saada e Paula Caroline, por serem meu maior motivo de continuar tentando melhorar como pessoa, por me amarem incondicionalmente e sempre me apoiarem.

À minha irmã Saada Hachem Araji, por ser meu maior exemplo de perseverança e humildade, por me ensinar, por ter acreditado em mim e me amado como a um filho.

À minha mãe de criação Claudete Hachem Araji (in memoriam) e ao meu pai de criação Hachem Mohamed Araji (in memoriam), por me darem um lar quando mais precisei e, acima de tudo, por terem me dado educação.

Ao SENAI-SP pelo apoio dado durante mais esta etapa da minha vida.



“Um expert é uma pessoa que cometeu todos os erros possíveis em uma área específica.”

Niels Bohr.

## RESUMO

Fernandez, Antonio Paulo Rodrigues. **Equacionamento matemático no domínio do tempo e da frequência e simulação de curvas características de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico utilizando circuitos elétricos equivalentes**. 2022. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Nesta tese são deduzidas equações por meio das quais é possível simular as curvas características de supercapacitores eletroquímicos simétricos à base de carbono e eletrólito orgânico por meio da análise no domínio do tempo dos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$  e  $2R(C+kU_C(t))$ , os quais, em acordo com o tipo de curva a ser simulada, podem ser carregados (alimentados) por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ , ou por uma fonte de corrente contínua  $I$ , ou então por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Também são deduzidas nesta tese equações por meio das quais é possível simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  nos diagramas de Bode do módulo da impedância complexa  $\dot{Z}$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist gerados pela avaliação de um supercapacitor eletroquímico simétrico por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo tais equações deduzidas por meio da análise no domínio do tempo considerando-se que o supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera entre seus terminais o potencial elétrico  $\varepsilon \sin(\omega t)$  (V) com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo.

**Palavras chave:** Supercapacitores eletroquímicos simétricos, simulação de curvas características, análise no domínio do tempo, análise no domínio da frequência, circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , curvas de carga e descarga em potencial elétrico constante no tempo, curvas galvanostáticas, voltamogramas, resistência em série equivalente ( $ESR$ ), resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ), capacitância fixa ( $C$ ), capacitância dependente do potencial elétrico ( $kU_C(t)$ ), índice de capacitância dependente do potencial elétrico ( $k$ ), indutância de entrada ( $L$ ), reatância capacitiva ( $XC$ ), reatância indutiva ( $XL$ ), impedância complexa ( $\dot{Z}$ ), diagrama de Nyquist, diagrama de Bode do módulo da impedância complexa  $|Z|$ , diagrama de Bode do negativo do ângulo  $\theta$  da defasagem existente entre a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico e o potencial elétrico senoidal  $\varepsilon(t)$  existente entre os mesmos.

## ABSTRACT

Fernandez, Antonio Paulo Rodrigues. *Mathematical equation in the time and frequency domain and simulation of characteristic curves of symmetrical electrochemical supercapacitors based on carbon and organic electrolyte using equivalent electrical circuits*. 2022. Thesis (Doctorate) – Institute of Energy and Nuclear Research – Autarchy Associated with the University of São Paulo, São Paulo, 2022.

*In this Thesis, equations are presented that make it possible to simulate the characteristic curves of symmetrical electrochemical supercapacitors based on carbon and organic electrolyte through the analysis in the time domain of the  $2R(C+kU_C(t))$  electrical circuit, which, in accordance with the type of curve to be simulated, can be powered by a source of constant electric potential in time  $\varepsilon$ , or powered by a source of direct current  $I$ , or powered by a source of electromotive force  $\varepsilon(t)$  that generates between its terminals a time-varying electric potential, which is governed by a triangular signal (for the latter case, the  $2RC$  electric circuit was also used for the case in which the capacitance index dependent on the electric potential  $k$  is null). Equations are also presented in this thesis that make it possible to simulate the effects of the input inductance  $L$  in the Nyquist diagram, the Bode diagram of the complex impedance module and the Bode diagram of the negative of the angle  $\theta$  of the angular lag between the intensity of the electric current  $iI(t)$  present in the terminals of a symmetrical electrochemical supercapacitor based on carbon and organic electrolyte and the electric potential  $U(t)$  existing between its terminals when its evaluation by means of electrochemical impedance spectroscopy technique, being such equations obtained through the analysis in the time domain of the electrical circuit  $2RL(C+kU_C(t))$  powered by a sinusoidal source  $\varepsilon(t)$  that presents different frequency values over time.*

**Keywords:** *Symmetrical electrochemical supercapacitors, simulation of characteristic curves, time domain analysis, frequency domain analysis,  $2R(C+kU_C(t))$  and  $2RL(C+kU_C(t))$  electrical circuits, potential charge and discharge curves electrical  $\varepsilon$  constant in time, galvanostatic curves, voltammograms, equivalent series resistance (ESR), equivalent parallel resistance (EPR), fixed capacitance (C), electrical potential dependent capacitance ( $kU_C(t)$ ), capacitance index dependent electrical potential ( $k$ ), input inductance (L), capacitive reactance (XC), inductive reactance (XL), complex impedance ( $\dot{Z}$ ), Nyquist diagram, Bode diagram of complex impedance modulus ( $|Z|$ ), Bode diagram of the negative of the lag angle between electric current intensity and electric potential ( $-\theta$ ).*

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.5.4-1 – Valor de $i_I(t)$ que faz com que a equação (4.5.3-306) seja igual a zero considerando-se $t$ igual a 50,1908 s, $R_1$ (ESR) igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 300,0 $\Omega$ , $C$ igual a 8,9 F, $k$ igual a 0,4 $FV^{-1}$ e $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ .....	145
Tabela 4.5.4-2 – Valores de $i_I(t)$ que fazem com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero considerando-se $t$ igual a 51,1566 s, $R_1$ (ESR) igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 300,0 $\Omega$ , $C$ igual a 8,9 F, $k$ igual a 0,4 $FV^{-1}$ e $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ .....	145
Tabela 4.5.4-3 – Valores de $i_I(t)$ que fazem com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero considerando-se que $t$ é igual a 76,9422 s, $R_1$ (ESR) é igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) é igual a 300,0 $\Omega$ , $C$ é igual a 8,9 F, $k$ é igual a 0,4 $FV^{-1}$ e $\beta$ é igual a 50 $mVs^{-1}$ .....	146
Tabela 5.1-1 – Valores de $t$ e de $i_1(t)$ coletados durante os processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de 1 F.....	200
Tabela 5.1-2 – Valores teóricos de $t$ obtidos em função de valores experimentais de $i_1(t)$ gerados à partir da inserção dos valores $R_1$ (ESR) de 6 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) de 30 k $\Omega$ , $C$ de 0,97 F, $k$ de 0,07 $FV^{-1}$ , $\varepsilon$ de 5,5 V, $R_{Co}$ de 750 $\Omega$ e $R_A$ de 6,84 $\Omega$ nas equações (4.3-49) e (4.3-86).....	206
Tabela 5.3-1 – Valores teóricos de $i_1(t)$ e experimentais de $U(t)$ que fazem com que a equação (4.5.3-158) seja igual a zero, ou tenda a zero, considerando-se que foram aplicados os seguintes parâmetros na mesma: $R_1$ (ESR) igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 300 $\Omega$ , $C$ igual a 8,9 F, $k$ igual a 0,4 $FV^{-1}$ , $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a 50 s, $t_{(IPC)}$ igual a 0,225 s, $i_1(t_{(IPC)})$ igual a -0,461 A, $t_{(IPD)}$ igual a 49,809 s e $i_1(t_{(IPC)})$ igual a 0,501 A.....	222
Tabela 5.3-2 – Valores teóricos de $i_1(t)$ e experimentais de $U(t)$ que fazem com que a equação (4.5.3-306) seja igual a zero, ou tenda a zero, considerando-se que foram aplicados os seguintes parâmetros na mesma: $R_1$ (ESR) de 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) de 300 $\Omega$ , $C$ de 8,9 F, $k$ de 0,4 $FV^{-1}$ , $\beta$ de 50 $mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ de 50 s, $t_{(IPC)}$ de 0,225 s, $i_1(t_{(IPC)})$ de -0,461 A, $t_{(IPD)}$ de 49,809 s e $i_1(t_{(IPC)})$ de 0,501 A.....	223

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.3.1-1 – Circuito elétrico puramente resistivo alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ . .....	11
Figura 3.3.1-2 – Sinais de $\varepsilon(t)$ e $i_1(t)$ em um circuito puramente resistivo alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ . .....	12
Figura 3.3.1-3 – Diagrama fasorial de $\varepsilon(t)$ e $i_1(t)$ presentes em um circuito elétrico puramente resistivo. ....	13
Figura 3.3.2-1 – Circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ . .....	14
Figura 3.3.2-2 – Sinais de $\varepsilon(t)$ e $i_1(t)$ em um circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ . .....	17
Figura 3.3.2-3 – Fazor da intensidade da corrente elétrica adiantado em $\pi/2$ radiano em relação ao fasor do potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor e da fonte senoidal de um circuito elétrico puramente capacitivo. ....	17
Figura 3.3.3-1 – Circuito puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ . 18	Figura 3.3.3-2
– Sinais de $\varepsilon(t)$ e $i_1(t)$ em um circuito puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal. 20	Figura 3.3.3-3
Figura 3.3.3-3 – Fazor da intensidade da corrente elétrica defasado em $\pi/2$ radiano em relação ao fasor do potencial elétrico existente entre os terminais do indutor em um circuito puramente indutivo. ....	21
Figura 3.3.4-1 – Circuito elétrico $RLC$ série alimentado por uma fonte senoidal. ....	22
Figura 3.3.5-1 – Circuito elétrico $RLC$ em paralelo alimentado por uma fonte senoidal. ....	24
Figura 3.3.6-1 – Circuito elétrico $RLC$ misto alimentado por uma fonte senoidal. ....	27
Figura 3.4-1 – Diagrama de Bode do módulo de $\dot{Z}$ do circuito elétrico equivalente $2RC$ , o qual representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de $10^{-4}$ a $10^7$ Hz considerando-se que $C$ é igual a $20 \mu F$ , $ESR$ é igual a $10 \Omega$ e $EPR$ é igual a $100 \Omega$ (adaptado de [23]). ....	32
Figura 3.4-2 – Diagrama de Bode do ângulo $\theta$ da defasagem entre $i_1(t)$ e $\varepsilon(t)$ presentes nos terminais do circuito elétrico equivalente $2RC$ , o qual representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de $10^{-4}$ a $10^7$ Hz considerando-se $C$ igual a $20 \mu F$ , $ESR$ igual a $10 \Omega$ e $EPR$ igual a $100 \Omega$ (adaptado de [23]). (adaptado de [23]). ....	32
Figura 3.4-3 – Diagrama de Nyquist do circuito $2RC$ o qual representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de $10^{-4}$ a $10^7$ Hz considerando-se $C$ igual a $20 \mu F$ , $ESR$ igual a $10 \Omega$ e $EPR$ igual a $100 \Omega$ (adaptado de [23]). ....	33
Figura 4.2-1 – Exemplo de circuito elétrico que representa uma linha de transmissão de energia elétrica. ....	38
Figura 4.3-1 – Circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ em série com o circuito elétrico formado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo $\varepsilon$ (a qual o alimenta), uma resistência de controle $R_{Co}$ e com a resistência interna do amperímetro empregado para medir $i_1(t)$ . ....	41
Figura 4.3-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ através dos resistores $R_A$ e $R_{Co}$ . ....	48
Figura 4.4-1 – Processo de carga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ . ....	58

Figura 4.4-2 – Processo de descarga do capacitor $C$ contido no circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ .....	64
Figura 4.5.1-1 - Gráfico do potencial elétrico existente entre os terminais da fonte elétrica de um potenciostato para a condição na qual o mesmo varia de zero volt a $\beta t_{(SC)}$ volt(s) e de $\beta t_{(SC)}$ volt(s) a zero volt.....	75
Figura 4.5.2-1 – Circuito elétrico $2RC$ carregado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .77	
Figura 4.5.2-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2RC$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . ....	88
Figura 4.5.3-1 – Processo de carga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . ....	99
Figura 4.5.3-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . ....	119
Figura 4.6-1 – Circuito elétrico $2RLC$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ – processo de carga do capacitor de capacitância fixa $C$ .....	148
Figura 4.6-2 – Circuito elétrico $2RLC$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ – processo de descarga do capacitor de capacitância fixa $C$ . ....	163
Figura 4.7-1 – Circuito elétrico $2RL(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ avaliado no domínio do tempo.....	183
Figura 4.7-2 – Circuito elétrico $2RL(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ avaliado no domínio da frequência. ....	184
Figura 5.1-1 – Curvas de $i_1(t)$ em função de $t$ geradas durante os processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de $1 F$ por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores. ....	201
Figura 5.1-2 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ em função de $t$ considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros $\varepsilon$ igual a $5,5 V$ , $R_{Co}$ igual a $750 \Omega$ , $R_A$ igual a $6,84 \Omega$ , $R_1$ ( $ESR$ ) igual a $15,63 \Omega$ , $R_2$ ( $EPR$ ) igual a $694 k\Omega$ , $C$ igual a $1,12 F$ e $k$ igual a $0 FV^{-1}$ .....	202
Figura 5.1-3 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ em função de $t$ considerando-se que as curvas teóricas foram geradas em acordo com os parâmetros $\varepsilon$ igual a $5,5 V$ , $R_{Co}$ igual a $750 \Omega$ , $R_A$ igual a $6,84 \Omega$ , $R_1$ ( $ESR$ ) igual a $15,63 \Omega$ , $R_2$ ( $EPR$ ) igual a $18 k\Omega$ , $C$ igual a $1,00 F$ e $k$ igual a $0 FV^{-1}$ .....	203
Figura 5.1-4 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ em função de $t$ , considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros $R_1$ ( $ESR$ ) igual a $15,63 \Omega$ , $R_2$ ( $EPR$ ) igual a $40 k\Omega$ , $C$ igual a $0,95 F$ , $k$ igual a $0,1 FV^{-1}$ , $\varepsilon$ igual a $5,5 V$ , $R_{Co}$ igual a $750 \Omega$ e $R_A$ de $6,84 \Omega$ . ....	204
Figura 5.1-5 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ em função de $t$ , considerando-se que as curvas teóricas forma plotadas em acordo com os parâmetros $ESR$ ( $R_1$ ) igual a $6 \Omega$ , $EPR$ ( $R_2$ ) igual a $30 k\Omega$ , $C$ igual a $0,97 F$ , $k$ igual a $0,07 FV^{-1}$ , $\varepsilon$ igual a $5,5 V$ , $R_{Co}$ igual a $750 \Omega$ e $R_A$ igual a $6,84 \Omega$ . ....	205
Figura 5.2-1 – Curva galvanostática de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de $2 F$ e potencial máximo de carga de $2,6 V$ alimentado por meio de uma corrente contínua $I$ de $10 mA$ .....	208

Figura 5.2-2 – Detalhe da curva galvanostática gerada pela análise do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de 2 F quando da alteração do sentido de deslocamento das cargas elétricas contidas na corrente contínua $I$ de 10 mA e consequente variação abrupta do potencial elétrico existente entre os terminais do referido supercapacitor. ....	209
Figura 5.2-3 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 18,50 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 243 $\Omega$ , $C$ igual a 2 F, $k$ igual a 0 $FV^{-1}$ , $I$ igual a 10 mA, $t_{(iPC)}$ igual a 1,07 s, $U(t_{(iPC)})$ igual a 0,23 V, $t_{(iPD)}$ igual a 424,85 s e $U(t_{(iPD)})$ igual a 2,23 V. ....	210
Figura 5.2-4 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 18,50 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 60 k $\Omega$ , $C$ igual a 2,00 F, $k$ igual a 0 $FV^{-1}$ , $I$ igual a 10 mA, $t_{(iPC)}$ igual a 1,07 s, $U(t_{(iPC)})$ igual a 0,23 V, $t_{(iPD)}$ igual a 424,85 s e $U(t_{(iPD)})$ igual a 2,23 V. ....	211
Figura 5.2-5 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as curvas teóricas foram plotando com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 18,50 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 60 k $\Omega$ , $C$ igual a 1,80 F, $k$ igual a 0 $FV^{-1}$ , $I$ igual a 10 mA, $t_{(iPC)}$ igual a 1,07 s, $U(t_{(iPC)})$ igual a 0,23 V, $t_{(iPD)}$ igual a 424,85 s e $U(t_{(iPD)})$ igual a 2,23 V. ....	212
Figura 5.2-6 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as curvas teóricas foram plotando em acordo com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 18,50 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 80 k $\Omega$ , $C$ igual a 1,45 F, $k$ igual a 0,25 $FV^{-1}$ , $I$ igual a 10 mA, $t_{(iPC)}$ igual a 1,07 s, $U(t_{(iPC)})$ igual a 0,23 V, $t_{(iPD)}$ igual a 424,85 s e $U(t_{(iPD)})$ igual a 2,23 V. ....	213
Figura 5.2-7 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 18,50 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 80 k $\Omega$ , $C$ igual a 1,33 F, $k$ igual a 0,39 $FV^{-1}$ , $I$ igual a 10 mA e $U(t)$ igual a 2,6 V. ....	214
Figura 5.3-1 – Voltamograma experimental de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de 10 F obtido por meio de um potenciostato que operou com $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ e $J_p$ de 0 a 2,5 V. ....	215
Figura 5.3-2 – Comparativa entre voltamograma teórico e experimental considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado em acordo com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 0,8 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 386 k $\Omega$ , $C$ igual a 8,1 F, $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a 50 s, $t_{(iPC)}$ igual a 0,225 s, $i_1(t_{(iPC)})$ igual a -0,461 A, $t_{(iPD)}$ igual a 49,809 s e $i_1(t_{(iPC)})$ igual a 0,501 A. ....	216
Figura 5.3-3 – Comparativa entre voltamograma teórico e experimental considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 386 k $\Omega$ , $C$ igual a 8,1 F, $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a 50 s, $t_{(iPC)}$ igual a 0,225 s, $i_1(t_{(iPC)})$ igual a -0,461 A, $t_{(iPD)}$ igual a 49,809 s e $i_1(t_{(iPC)})$ igual a 0,501 A. ....	217
Figura 5.3-4 – Comparativa entre voltamograma teórico e experimental considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 386 k $\Omega$ , $C$ igual a 8,7 F, $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a 50 s, $t_{(iPC)}$ igual a 0,225 s, $i_1(t_{(iPC)})$ igual a -0,461 A, $t_{(iPD)}$ igual a 49,809 s e $i_1(t_{(iPC)})$ igual a 0,501 A. ....	218
Figura 5.3-5 – Comparativa entre voltamograma teórico e experimental considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado como os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a 0,3 $\Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a 100 $\Omega$ , $C$ igual a 8,7 F, $\beta$ igual a 50 $mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a 50 s, $t_{(iPC)}$ igual a 0,225 s, $i_1(t_{(iPC)})$ igual a -0,461 A, $t_{(iPD)}$ igual a 49,809 s e $i_1(t_{(iPC)})$ igual a 0,501 A. ....	219

Figura 5.3-6 – Comparativa entre voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado em acordo com os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $0,3 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $300 \Omega$ , $C$ igual a $9,3 F$ , $\beta$ igual a $50 mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a $50 s$ , $t_{(iPC)}$ igual a $0,225 s$ , $i_1(t_{(iPC)})$ igual a $-0,461 A$ , $t_{(iPD)}$ igual a $49,809 s$ e $i_1(t_{(iPC)})$ igual a $0,501 A$ .....	220
Figura 5.3-7 – Comparativa entre voltamogramas experimental e teórico considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado por meio dos parâmetro ESR ( $R_1$ ) igual a $0,3 \Omega$ , EPR ( $R_2$ ) igual a $300 \Omega$ , $C$ igual a $8,7 F$ , $k$ igual a $0,4 FV^{-1}$ , $\beta$ igual a $50 mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a $50 s$ , $t_{(iPC)}$ igual a $0,225 s$ , $i_1(t_{(iPC)})$ igual a $-0,461 A$ , $t_{(iPD)}$ igual a $49,809 s$ e $i_1(t_{(iPC)})$ igual a $0,501 A$ .....	221
Figura 5.3-8 – Capacitância em função do potencial elétrico do supercapacitor Hy-Cap com capacitância nominal de $10 F$ para $k$ igual a $0,4 FV^{-1}$ .....	224
Figura 5.4-1 – Voltamograma teórico gerado pelos processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico representado pelo circuito elétrico $2RC$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ considerando-se que $R_1$ (ESR) é igual a $25 \Omega$ , $R_2$ (EPR) é igual a $500 \Omega$ , $C$ é igual a $1 F$ , $\beta$ é igual a $10 mVs^{-1}$ , $t_{(iPC)}$ é igual a $0 s$ , $t_{(iPD)}$ é igual a $260 s$ , $t_{(SC)}$ é igual a $260 s$ , $i_1(t_{(iPC)})$ é igual a $-0,009 A$ e $i_1(t_{(iPD)})$ é igual a $0,014 A$ .....	226
Figura 5.4-2 – Voltamogramas teóricos gerados pelos processos de carga e descarga de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuito elétrico $2RC$ e o outro representado pelo circuito elétrico $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial triangular $\varepsilon(t)$ , sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada $L$ , os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $25 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $500 \Omega$ , $C$ igual a $1 F$ , $L$ igual a $1 pH$ , $\beta$ igual a $10 mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a $260 s$ , $i_1(t_{(iPC)})$ igual a $-0,009 A$ e $i_1(t_{(iPD)})$ igual a $0,014 A$ .....	227
Figura 5.4-3 – Voltamogramas teóricos gerados pelos processos de carga e descarga de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuito elétrico $2RC$ e o outro representado pelo circuito elétrico $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial triangular $\varepsilon(t)$ , sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada $L$ , os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $25 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $500 \Omega$ , $C$ igual a $1 F$ , $L$ igual a $152 H$ , $\beta$ igual a $10 mVs^{-1}$ , $t_{(SC)}$ igual a $260 s$ , $i_1(t_{(iPC)})$ igual a $-0,009 A$ e $i_1(t_{(iPD)})$ igual a $0,014 A$ .....	228
Figura 5.5-1 – Circuito elétrico $2RC$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $1 sen(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7 Hz$ (ou, equivalentemente, entre $2\pi \cdot 10^{-7}$ e $2\pi \cdot 10^7 rad.s^{-1}$ ).....	230
Figura 5.5-2 – Diagrama de Bode de $ Z $ de um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado por meio de um circuito elétrico $2RC$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $1 sen(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7 Hz$ para a condição na qual o mesmo possui $R_1$ igual a $10 \Omega$ , $R_2$ igual a $100 \Omega$ e $C$ igual a $20 \mu F$ .....	231
Figura 5.5-3 – Diagrama de Bode do negativo do ângulo $\theta$ da defasagem angular existente entre a intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ e potencial elétrico $\varepsilon(t)$ presentes nos terminais de um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico $2RC$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $1 sen(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7 Hz$ para a condição na qual o mesmo possui $R_1$ igual a $10 \Omega$ , $R_2$ igual a $100 \Omega$ e $C$ igual a $20 \mu F$ .....	232



- Figura 5.5-4 – Diagrama de Nyquist de um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado por um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$  e  $C$  igual a  $20 \mu F$ . ..... 232
- Figura 5.5-5 – Circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz. ... 233
- Figura 5.5-6 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$  de dois capacitores eletrostáticos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$ ,  $C$  igual a  $20 \mu F$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ . ..... 233
- Figura 5.5-7 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $-\theta$  de dois capacitores eletrostáticos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$ ,  $C$  igual a  $20 \mu F$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ . ..... 234
- Figura 5.5-8 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de dois capacitores eletrostáticos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$ ,  $C$  igual a  $20 \mu F$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ . ..... 234
- Figura 5.5-10 – Diagrama de Bode de  $|Z|$  de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado por meio de um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ . ..... 235
- Figura 5.5-10 – Diagrama de Bode do negativo do ângulo  $\theta$  da defasagem existente entre a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e o potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  presentes nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado por meio de um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ . ..... 236
- Figura 5.5-11 – Diagrama de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado por meio de um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ . ..... 236
- Figura 5.5-12 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$  de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $2 \text{ F}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ . ..... 237

Figura 5.5-13 – Comparativa entre os diagramas de Bode de $-\theta$ de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuitos elétricos $2RC$ e o outro pelo circuito elétrico $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada $L$ , os parâmetros $R_1$ igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $2 \text{ F}$ e $L$ igual a $100 \text{ aH}$ . .....	238
Figura 5.5-14 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuitos elétricos $2RC$ e o outro pelo circuito elétrico $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada $L$ , os parâmetros $R_1$ igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $2 \text{ F}$ e $L$ igual a $100 \text{ aH}$ . .....	238
Figura 5.5-15 – Detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist dos supercapacitores eletroquímicos apresentados por meio da Figura 5.5-14. ....	239
Figura 5.5-16 – Circuito elétrico $2R(C+kUC(t))$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz. ....	240
Figura 5.5-17 – Comparativa entre os diagramas de Bode de $ Z $ de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz, sendo um dos supercapacitores representado pelo circuito elétrico $2RC$ tendo os parâmetros $R_1$ igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ igual a $800 \text{ k}\Omega$ e $C$ igual a $2 \text{ F}$ , e o outro representado pelo circuito elétrico $2R(C+kUC(t))$ tendo os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $1,42 \text{ F}$ e $k$ igual a $0,18 \text{ FV}^{-1}$ . ....	240
Figura 5.5-18 – Comparativa entre os diagramas de Bode de $-\theta$ de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz, sendo um dos supercapacitores representado pelo circuito elétrico $2RC$ tendo os parâmetros $R_1$ igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ igual a $800 \text{ k}\Omega$ e $C$ igual a $2 \text{ F}$ , e o outro representado pelo circuito elétrico $2R(C+kUC(t))$ tendo os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $1,42 \text{ F}$ e $k$ igual a $0,18 \text{ FV}^{-1}$ . ....	241
Figura 5.5-19 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz, sendo um dos supercapacitores representado pelo circuito elétrico $2RC$ tendo os parâmetros $R_1$ igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ igual a $800 \text{ k}\Omega$ e $C$ igual a $2 \text{ F}$ , e o outro representado pelo circuito elétrico $2R(C+kUC(t))$ tendo os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $1,42 \text{ F}$ e $k$ igual a $0,18 \text{ FV}^{-1}$ . ....	241
Figura 5.5-20 – Circuito elétrico $2RL(C+kUC(t))$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz. ....	242
Figura 5.5-21 – Comparativa entre os diagramas de Bode de $ Z $ de quatro supercapacitores eletroquímicos simétricos avaliados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que os mesmos podem representados pelos circuitos elétricos $2RC$ , $2RLC$ , $2R(C+kUC(t))$ e $2RL(C+kUC(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7$ Hz para a condição na qual são empregados os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $1,42 \text{ F}$ , $k$ igual a $0,18 \text{ FV}^{-1}$ e $L$ igual a $100 \text{ aH}$ . ....	243

Figura 5.5-22 – Comparativa entre os diagramas de Bode de $-\theta$ de quatro supercapacitores eletroquímicos simétricos avaliados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que os mesmos podem representados pelos circuitos elétricos $2RC$ , $2RLC$ , $2R(C+kU_C(t))$ e $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7 \text{ Hz}$ para a condição na qual são empregados os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $1,42 \text{ F}$ , $k$ igual a $0,18 \text{ FV}^{-1}$ e $L$ igual a $100 \text{ aH}$ .....	244
Figura 5.5-23 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de quatro supercapacitores eletroquímicos simétricos avaliados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que os mesmos podem representados pelos circuitos elétricos $2RC$ , $2RLC$ , $2R(C+kU_C(t))$ e $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $2,5 \text{ sen}(\omega t)$ (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre $10^{-7}$ e $10^7 \text{ Hz}$ para a condição na qual são empregados os parâmetros $R_1$ (ESR) igual a $18,5 \Omega$ , $R_2$ (EPR) igual a $800 \text{ k}\Omega$ , $C$ igual a $1,42 \text{ F}$ , $k$ igual a $0,18 \text{ FV}^{-1}$ e $L$ igual a $100 \text{ aH}$ . .....	245
Figura 5.5-24 – Detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist apresentados por meio da Figura 5.5-23. ....	245
Figura 5.5-25 – Detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist apresentados por meio da Figura 5.5-23. ....	246

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

$2R(C+kU_C(t))$	Circuito elétrico constituído por um resistor, representado por $R_1$ , que fica em série com um circuito elétrico equivalente formado pela disposio em paralelo entre um segundo resistor, representado por $R_2$ , um capacitor de capacitância fixa $C$ e um capacitor de capacitância variável, representado por $kU_C(t)$ ;
$2RC$	Circuito elétrico constituído por um resistor, representado por $R_1$ , que fica em série com um circuito elétrico equivalente formado pela disposio em paralelo entre um segundo resistor, representado por $R_2$ , e um capacitor de capacitância fixa $C$ ;
$2RL(C+kU_C(t))$	Circuito elétrico constituído por um circuito elétrico equivalente formado pela disposio em série entre um resistor, representado por $R_1$ e um indutor $L$ , que ficam em série com um circuito elétrico equivalente formado pela disposio em paralelo entre um segundo resistor, representado por $R_2$ , um capacitor de capacitância fixa $C$ e um capacitor de capacitância variável $kU_C(t)$ ;
$\arctan$	Inverso da funo trigonométrica tangente;
$a$	Atto ( $10^{-18}$ );
$C$	Capacitor de capacitância fixa;
$CG$	Ciclo galvanostático;
$C_H$	Capacitância do modelo de Helmholtz por unidade de área;
$\cos$	Funo trigonométrica cosseno;
$C_S$	Capacitância do modelo de Stern;
$c_y$	Constante de integrao, sendo que $y$ é igual a 1, 2, 3, 4 ... $n$ ou $a, b, c, d$ ... $n.$ ;
$d$	Distância, o mesmo que comprimento de uma reta existente entre dois pontos;
$di_1(t)$	Elemento diferencial de intensidade de corrente elétrica variável no tempo $i_1(t)$ ;
$dq(t)$	Elemento diferencial de carga elétrica variável no tempo;
$dt$	Elemento diferencial de tempo;
$dU(t)$	Elemento diferencial de potencial elétrico variável do tempo;
$e'$	Carga do elétron ( $\cong 1,602 \cdot 10^{-19} C$ );
EDO	Equao Diferencial Ordinária;
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

<i>EPR</i>	<i>Equivalent parallel resistance</i> (resistência em paralelo equivalente), representada nos circuitos elétricos por $R_1$ ;
<i>ESR</i>	<i>Equivalent serie resistance</i> (resistência em série equivalente) , representada nos circuitos elétricos por $R_2$ ;
<i>I</i>	Fonte de corrente contínua, o mesmo que fonte elétrica que gera corrente elétrica com intensidade constante no tempo;
<i>j</i>	O mesmo que $(-1)^{1/2}$ ;
<i>k</i>	Constante eletrostática de Boltzmann ( $\approx 1,38.10^{-6} \text{ erg/K}$ ), sendo que $1 \text{ erg} \approx 6,24.10^{11}$ ;
<i>k</i>	Quilo ( $10^3$ );
$k_0$	Constante eletrostática do vácuo (ou constante de Coulomb para o vácuo), equivale aproximadamente a $9.10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$ ;
$kU_C(t)$	Capacitor de capacitância variável dependente do potencial elétrico;
<i>L</i>	Indutor;
<i>ln</i>	Logaritmo natural;
<i>m</i>	Mili ( $10^{-3}$ );
<i>n</i>	Nano ( $10^{-9}$ );
<i>p</i>	Pico ( $10^{-12}$ );
<i>R</i>	Resistor elétrico;
$R_1$	Resistor elétrico que representa a resistência equivalente em série ( <i>ESR</i> );
$R_2$	Resistor elétrico que representa a resistência equivalente em paralelo ( <i>EPR</i> );
$R_A$	Resistência interna de um amperímetro;
<i>RC</i>	Circuito elétrico resistivo capacitivo;
<i>RL</i>	Circuito elétrico resistivo indutivo;
<i>RLC</i>	Circuito elétrico resistivo, indutivo capacitivo;
<i>SC10F</i>	Acrônimo para “supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de $10 \text{ F}$ ”;
<i>sen</i>	Função trigonométrica seno;
<i>tan</i>	Função trigonométrica tangente;

$\tanh$	Função trigonométrica tangente hiperbólica;
$\varepsilon$	Potencial elétrico máximo;
$VC$	Voltametria cíclica;
$x_H$	Raio iônico da molécula solvatada;
$z$	Valência (carga) da espécie do íon (valor adimensional e inteiro);
$\varepsilon$	Fonte de potencial elétrico constante no tempo;
$\varepsilon(t)$	Fonte de potencial elétrico triangular; Fonte senoidal;
$\varepsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo ( $\approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ );
$\varepsilon_0$	Constante de permissividade elétrica do vácuo, equivale a $1/4\pi k_0$ ;
$\varepsilon_R$	Permissividade elétrica relativa do meio (neste caso do eletrólito) ( $\approx a \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) sendo que $0 \leq a < \infty$ .
$\mu$	Micro ( $10^{-6}$ );
$\pi$	Constante adimensional $\pi$ , equivale aproximadamente a 3,1415926535 89793; e
$\phi_0$	Potencial elétrico no ponto de interesse.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	Capacitância fixa; unidade: farad ( $F$ ), o mesmo que coulomb por volt ( $CV^{-1}$ );
$C_{(CV)}$	Capacitância obtida por meio da técnica de voltametria cíclica; unidade: farad ( $F$ );
$C_T$	Capacitância total; unidade: Farad ( $F$ );
$f$	Frequência; unidade: hertz ( $Hz$ ) ou inverso de segundo; unidade ( $s^{-1}$ );
$I$	Intensidade da corrente elétrica de uma fonte de corrente contínua; unidade: ampère ( $A$ ); Intensidade máxima da corrente contínua; unidade: ampère ( $A$ );
$I_1$	Intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica; unidade: ampère ( $A$ );
$i_1(t_{(PC)})$	Intensidade da corrente elétrica variável no tempo $i_1(t)$ ao final do processo de carga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: ampère ( $A$ );
$i_1(t_{(iPC)})$	Intensidade da corrente elétrica variável no tempo $i_1(t)$ ao início do processo de carga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: ampère ( $A$ );
$i_1(t_{(iPD)})$	Intensidade da corrente elétrica variável no tempo $i_1(t)$ ao início do processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: ampère ( $A$ );
$i_1(t_{(SC)})$	Intensidade da corrente elétrica variável no tempo $i_1(t)$ ao final ou ao início do processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico, considerando-se o tempo de duração de um semiciclo completo de uma fonte de sinal triangular; unidade: ampère ( $A$ );
$i_1(t)$	Intensidade da corrente elétrica variável no tempo presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico; unidade: ampère ( $A$ );
$i_C(t)$	Intensidade da corrente elétrica variável no tempo presente nos terminais do capacitor de capacitância fixa $C$ ; unidade: ampère ( $A$ );
$J_p$	Janela de potencial elétrico; unidade: volt ( $V$ );
$k$	Índice de capacitância dependente do potencial elétrico; unidade: farad por volt ( $FV^{-1}$ );
$kU_C(t)$	Capacitância dependente do potencial elétrico; unidade: Farad ( $F$ );
$L$	Indutância; unidade: henry ( $H$ );
$q$	Carga elétrica constante no tempo; unidade: coulomb ( $C$ );
$q(t)$	Carga elétrica variável no tempo; unidade: coulomb ( $C$ );

$R$	Resistência elétrica; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$R_1$	Equivalente à resistência em série equivalente ( $ESR$ ); unidade: ohm ( $\Omega$ );
$R_2$	Equivalente à resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ); unidade: ohm ( $\Omega$ );
$R_{Co}$	Resistência de controle; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$T$	Temperatura; unidade: <i>kelvin</i> ( $K$ );
$t$	Tempo; unidade: segundo ( $s$ );
$t_{(fPC)}$	Tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico é finalizado; unidade: segundo ( $s$ );
$t_{(iPC)}$	Tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
$t_{(iPD)}$	Tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
$t_{(SC)}$	Tempo de duração de um semiciclo; unidade: segundo ( $s$ );
$U(t)$	Potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: volt ( $V$ );
$U(t_{(fPC)})$	Potencial elétrico variável no tempo ao final do processo de carga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: volt ( $V$ );
$U(t_{(fPD)})$	Potencial elétrico variável no tempo ao final do processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: volt ( $V$ );
$U(t_{(iPC)})$	Potencial elétrico variável no tempo ao início do processo de carga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: volt ( $V$ );
$U(t_{(iPD)})$	Potencial elétrico variável no tempo ao início do processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico; unidade: volt ( $V$ );
$U(t)$	Potencial elétrico variável no tempo; unidade: volt ( $V$ );
$U_C$	Potencial elétrico constante no tempo existente entre os terminais de um capacitor de capacitância fixa $C$ ; unidade: volt ( $V$ );
$U_C(t_{(fPC)})$	Potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa $C$ ao final do processo de carga; unidade: volt ( $V$ );
$U_C(t_{(iPC)})$	Potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa $C$ ao início do processo de carga; unidade: volt ( $V$ );
$U_C(t_{(iPD)})$	Potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa ao início do processo de descarga; unidade: volt ( $V$ );



$U_C(t)$	Potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa $C$ ; unidade: volt (V);
$U_L(t)$	Potencial elétrico existente entre os terminais de um indutor de indutância fixa; unidade: volt (V);
$U_R(t)$	Potencial elétrico variável no tempo existente entre os terminais de um resistor elétrico, ou de uma resistência elétrica; unidade: volt (V);
$Z_{Re}$	Parte real da impedância complexa $\dot{Z}$ ; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$Z_j$	Parte imaginária da impedância complexa $\dot{Z}$ ; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\beta$	Taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo de uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ , o mesmo que taxa de varredura de uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ ; unidade: volt por segundo ( $Vs^{-1}$ );
$\varepsilon$	Máximo potencial elétrico existente entre os terminais de uma fonte senoidal; unidade: volt (V);
$\theta$	Ângulo de defasagem entre $i_1(t)$ e $\varepsilon(t)$ ; unidade: radiano ( $rad$ );
$\omega$	Frequência angular, o mesmo que $2\pi f$ ; unidade: radiano por segundo ( $rad.s^{-1}$ );
$\dot{X}_C = 0 - \frac{j}{\omega C}$	Representação retangular da reatância capacitiva; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\left  \dot{X}_C \right  = X_C = \frac{1}{\omega C}$	Representação do módulo da reatância capacitiva; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\dot{X}_L = 0 + j\omega L$	Representação retangular da reatância indutiva; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\left  \dot{X}_L \right  = X_L = \omega L$	Representação do módulo da reatância indutiva; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\dot{X}_R = R + j0$	Representação retangular da resistência elétrica; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\left  \dot{X}_R \right $ ou $R$	Representação do módulo da resistência elétrica; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$\dot{Z}$	Impedância complexa; unidade: ohm ( $\Omega$ );
$ \dot{Z} $	Módulo da impedância complexa $\dot{Z}$ ; unidade: ohm ( $\Omega$ );

## SUMÁRIO

1 – Introdução. ....	1
2 – Objetivos. ....	2
3 – Revisão da literatura. ....	4
3.1 – Capacitância teórica. ....	4
3.2 – Modelos de armazenamento de energia elétrica para supercapacitores eletroquímicos simétricos. . 5	
3.2.1 - Modelo de Helmholtz. ....	5
3.2.2 – Modelo de Gouy-Chapman. ....	6
3.2.3 – Modelo de Stern. ....	7
3.2.4 – Capacitância dependente do potencial elétrico em supercapacitores eletroquímicos simétricos. . 8	
3.3 – Análise de um circuito elétrico resistivo-indutivo-capacitivo ( <i>RLC</i> ) alimentado por uma fonte senoidal. ....	9
3.3.1 – Análise de um circuito elétrico puramente resistivo alimentado por uma fonte senoidal. ....	11
3.3.2 – Análise de um circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal. ....	14
3.3.3 – Análise de um circuito elétrico puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal. ....	18
3.3.4 – Impedância complexa de um circuito elétrico <i>RLC</i> série alimentado por uma fonte senoidal. ....	22
3.3.5 – Impedância complexa de um circuito elétrico <i>RLC</i> em paralelo alimentado por uma fonte senoidal. ....	24
3.3.6 – Impedância complexa de um circuito elétrico <i>RLC</i> misto alimentado por uma fonte senoidal. . 27	
3.4 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. ....	31
4 – Metodologia, materiais e métodos. ....	34
4.1 – Componentes elétricos e instrumentos de medição utilizados na avaliação dos parâmetros elétricos experimentais. ....	34
4.2 – Algumas peculiaridades referente ao emprego dos circuitos elétricos $2RC$ , $2RLC$ e $2R(C+kU_C(t))$ na dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ e do potencial elétrico $U(t)$ existentes nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico e a consequente obtenção dos valores de <i>ESR</i> , <i>EPR</i> , <i>C</i> e <i>k</i> . ....	35
4.3 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_j(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo $\varepsilon$ e descarregado por meio dos resistores $R_{C_0}$ e $R_A$ . ....	40
4.3.1 – Dedução das equações por meio das quais é possível calcular o valor da <i>ESR</i> de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores. ....	54

4.3.2 – Capacitância total de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores. ....	57
4.4 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas do potencial elétrico $U(t)$ existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ .....	58
4.4.1 – Dedução da equação por meio da qual é possível calcular o valor da $ESR$ de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostato. ....	71
4.5 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo dos circuitos elétricos $2RC$ e $2R(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . ....	73
4.5.1 – Voltametria cíclica e fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . ....	73
4.5.2 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo de um circuito elétrico $2RC$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ para a condição na qual considera-se inicialmente que o supercapacitor eletroquímico simétrico não possui capacitância dependente do potencial elétrico. ....	76
4.5.3 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .....	99
4.5.4 – Uso de tabelas geratrizes. ....	144
4.5.5 – Capacitância total de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica. ....	147
4.6 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular os efeitos da indutância de entrada $L$ no voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2RLC$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . ....	148
4.7 – Dedução das equações por meio das quais é possível realizar a simulação gráfica dos efeitos da indutância de entrada $L$ e da capacitância dependente do potencial elétrico $kU_C(t)$ nos diagramas de Bode de $ Z $ , de Bode de $-\theta$ e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico por meio da análise no domínio da frequência do circuito elétrico $2RL(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte senoidal $\varepsilon(t)$ que gera o sinal $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo. ....	182
5 – RESULTADOS.....	199
5.1 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo $\varepsilon$ e descarregado por meio dos resistores $R_{Co}$ e $R_A$ . ....	199

5.2 – Simulação das curvas do potencial elétrico $U(t)$ existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ . .....	208
5.3 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . .....	215
5.4 – Estudo dos efeitos da indutância de entrada $L$ em um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o supercapacitor não possui capacitância dependente do potencial elétrico $kU_C(t)$ . .....	225
5.5 – Estudo dos efeitos da indutância de entrada $L$ e da capacitância dependente do potencial elétrico $kU_C(t)$ nos diagramas de Bode de $ Z $ , de Bode de $-\theta$ e de Nyquist de supercapacitores eletroquímicos simétricos. .....	230
6 – Análise e discussão dos resultados. .....	248
6.1 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo $\varepsilon$ e descarregado por meio dos resistores $R_{Co}$ e $R_A$ . .....	248
6.2 – Simulação das curvas do potencial elétrico $U(t)$ existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ . .....	250
6.3 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . .....	251
7 – Conclusões. .....	252
Apêndice A – Processo de carga e descarga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2RL(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ . .....	255
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. .....	258
9 – PUBLICAÇÕES. .....	261

# 1 - Introdução.

A capacitância dependente do potencial elétrico é bem conhecida e relatada na literatura de supercapacitores ou ultracapacitores eletroquímicos [1-4]. Esta capacitância é frequentemente referida como a capacitância diferencial de um supercapacitor [1]. Vários modelos têm sido propostos na literatura para explicar este e outros fenômenos relacionados aos supercapacitores [5-17]. O modelo que considera uma resistência em série com uma capacitância, ou modelo *RC*, é o mais simples e considera apenas a resistência em série equivalente (*ESR*) [11,13]. O modelo de dois ramos considera a capacitância diferencial, a *ESR* e a resistência em paralelo equivalente (*EPR*) [11,17]. O modelo de Zubieta et al é uma sofisticação do modelo anterior pela inclusão de uma capacitância variável [7]. O modelo de Zubieta et al é mais complexo, pois possui três ramos com capacitores em paralelo, o que significa que se for aplicado ao modelo em questão um potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , então será necessário trabalhar com equações diferenciais ordinárias (EDOs) de terceira ordem não lineares e não homogêneas, as quais não possuem solução trivial. A difusão de longo, médio e curto prazo no processo de carga também foi considerada no modelo de Zubieta et al. Além disso, existe o modelo de multiramos que considera um supercapacitor eletroquímico como uma linha de transmissão de energia elétrica [1,2,9,14]. Devido à sua relevância, extensas pesquisas têm se concentrado no estudo de diferentes modelos para o supercapacitor eletroquímico, conforme demonstrado em revisões recentes sobre o assunto [18,19,20]. Dados experimentais foram introduzidos nas expressões gerais para serem comparados com curvas teóricas de voltametria cíclica de um supercapacitor à base de carbono com eletrólito orgânico [5].

Esta tese aborda o modelo com uma capacitância fixa  $C$  em paralelo com uma capacitância dependente do potencial elétrico, e fornece as equações analíticas no domínio do tempo e da frequência que governam este circuito elétrico teórico, que é, grosseiramente, equivalente a um supercapacitor eletroquímico simétrico.

## 2 - Objetivos.

Esta tese possui os seguintes objetivos:

1. Deduzir as equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores, sendo tais equações deduzidas no domínio do tempo por meio da análise do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  e descarregado por um resistor de controle  $R_{Co}$  e da resistência interna  $R_A$  do amperímetro empregado na avaliação da corrente elétrica  $i_1(t)$ ;
2. Deduzir as equações por meio das quais é possível simular as curvas galvanostáticas geradas por um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático, sendo tais equações deduzidas no domínio do tempo por meio da análise do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ ;
3. Deduzir as equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, sendo as mesmas deduzidas no domínio do tempo por meio da análise dos circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ ;
4. Deduzir as equações por meio das quais é possível simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  no voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, sendo as mesmas deduzidas no domínio do tempo por meio da análise do circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ ;
5. Deduzir as equações por meio das quais é possível simular os diagramas de Bode de  $\left| \dot{Z} \right|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo as mesmas deduzidas no domínio da frequência por meio da análise do circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo;

6. Apresentar os valores de  $ESR$ ,  $EPR$ ,  $C$  e  $k$  empregados nos circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_C(t))$  avaliados no domínio do tempo que fizeram com que as curvas teóricas se aproximassem o máximo possível das experimentais, tendo como base avaliativa o resultado da soma dos módulos das diferenças entre parâmetros experimentais e teóricos;
7. Realizar a comparativa entre curvas de carga e descarga teóricas e experimentais para cada uma das técnicas de avaliação no domínio do tempo anteriormente citadas;
8. Simular e quantificar os efeitos da indutância de entrada  $L$  no voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, considerando-se que o mesmo pode ser representado por meio dos circuitos elétrico  $2RC$  e  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo, tendo como base a soma dos módulos das diferenças entre os valores experimentais e teóricos de  $i_1(t)$ ; e
9. Simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  e da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  nos diagramas de Bode de  $\left| \dot{Z} \right|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo.

## 3 – Revisão da literatura.

### 3.1 - Capacitância teórica.

A capacitância fixa, ou simplesmente capacitância, tipicamente simbolizada pela letra  $C$ , é o quociente da carga elétrica armazenada nas placas de um capacitor, representada pela letra  $q$ , pelo potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor, simbolizado pela letra  $U$  [21]. Portanto a equação (3.1-1) exprime a capacitância elétrica de um capacitor.

$$C = \frac{q}{U}. \quad (3.1-1)$$

Sendo a capacitância  $C$  o quociente de  $q$  por  $U$ , a unidade de tal grandeza física no *SI* é o coulomb por volt ( $CV^{-1}$ ), ou farad ( $F$ ).

O processo de carregamento elétrico, ou simplesmente processo de carga, de um capacitor pode ocorrer por meio da conexão de seus terminais a uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ .

Ao conectar a fonte de potencial elétrico  $\varepsilon$  ao capacitor será estabelecido um potencial elétrico entre as placas do mesmo, desta forma, constata-se que:

$$q = UC. \quad (3.1-2)$$

A fonte de potencial elétrico  $\varepsilon$  ao ser conectada ao capacitor retira elétrons de uma de suas placas e deposita na outra, sendo assim se o capacitor estiver descarregado ao início do processo de carga, a intensidade da corrente elétrica será máxima, decaindo à medida que o capacitor vai carregando, enquanto que o potencial elétrico entre suas placas vai aumentando a cada instante, até o momento em que o mesmo seja igual ao potencial elétrico existente nos terminais da fonte  $\varepsilon$ , findando-se o processo de carga do capacitor, o que na prática pode demorar um tempo infinito.

A capacitância também depende de questões geométricas [21], pois:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (3.1-3)$$

Na equação (3.1-3)  $A$  é a área de cada uma das placas de um capacitor,  $d$  é a distância entre as mesmas e  $\varepsilon_0$  é a constante de permissividade elétrica do vácuo, que equivale a  $1/4\pi k_0$ , sendo que  $k_0$  é a constante eletrostática para o vácuo (ou constante de Coulomb para o vácuo) e equivale aproximadamente a  $9.10^9 Nm^2 C^{-2}$ .

Nota-se em acordo com a equação (3.1-3) que a capacitância é proporcional à permissividade elétrica do meio, assim como à uma distância  $d$  [21].



A capacitância tem, portanto, dois parâmetros: um que depende de fatores elétricos, explicitados por meio da equação (3.1-1), e outro que depende de fatores geométricos, explicitados por meio da equação (3.1-3).

Unindo-se as equações (3.1-1) e (3.1-3) é possível determinar, por exemplo, a permissividade e a condutividade elétrica de um meio.

## 3.2 - Modelos de armazenamento de energia elétrica para supercapacitores eletroquímicos simétricos.

### 3.2.1 - Modelo de Helmholtz.

O modelo de Helmholtz considera que cada um dos eletrodos de um supercapacitor eletroquímico simétrico é uma superfície rígida, sendo um o anodo e outro o catodo, e as outras duas placas, pares de cada um dos eletrodos, são formadas por uma solução de íons solvatados que possuem cargas elétricas opostas as dos eletrodos sólidos.

O modelo de Helmholtz considera que os íons solvatados estão rigidamente ligados aos eletrodos devido à atração eletrostática, ou, equivalentemente, que os íons solvatados estão adsorvidos pelos eletrodos devido à atração eletrostática.

Por analogia com um capacitor convencional, tem-se que a capacitância do modelo de Helmholtz, representada por  $C_H$ , pode ser obtida da seguinte forma:

$$C_H = \frac{\epsilon_R \epsilon_0}{x_H}. \quad (3.2.1-1)$$

Na equação (3.2.1.1):

$C_H$  é a capacitância do modelo de Helmholtz por unidade de área;

$x_H$  é o raio iônico da molécula solvatada;

$\epsilon_0$  é a constante de permissividade elétrica do vácuo; e

$\epsilon_R$  é a constante de permissividade elétrica do eletrólito.

Na equação (3.3.1-1), tem-se que:

$$\epsilon_0 \cong 8,8p \frac{F}{m}. \quad (3.2.1-2)$$

Considerando-se, por exemplo, que um eletrólito possua  $\epsilon_R$  igual a 80 (adimensional), e que o raio da molécula solvatada seja de  $0,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ , será constatado que:

$$C_H \cong 234,67 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}. \quad (3.2.1-3)$$

O modelo de Helmholtz prevê um decaimento linear do potencial elétrico entre a superfície de cada um dos eletrodos e os íons adjacentes presentes na solução solvatada do eletrólito, assim como considera que a capacitância  $C_H$  não varia com o potencial elétrico aplicado no eletrodo.

O modelo de Helmholtz não considera:

- As interações que ocorrem entre o eletrodo e as espécies em solução, além das espécies adsorvidas na primeira camada;
- A concentração iônica do eletrólito;
- A adsorção específica de outras espécies junto aos eletrodos; e
- A variação de  $C_H$  com o potencial elétrico.

O modelo de Helmholtz é válido para a região dos íons idealmente adsorvidos.

### 3.2.2 - Modelo de Gouy-Chapman.

O modelo de Gouy-Chapman considera que o potencial elétrico e a concentração do eletrólito influenciam no valor da capacitância da dupla camada elétrica, assim como a dupla camada elétrica não é tida compacta como ocorre no modelo de Helmholtz, possuindo uma concentração iônica variável, sendo mais concentrada na interface com o eletrodo e reduzindo tal concentração à medida em que o ponto de análise se afasta da superfície do eletrodo. O modelo de Gouy-Chapman também considera que os íons são livres para se movimentarem no seio do eletrólito [22].

O modelo de Gouy-Chapman também é chamado de modelo da dupla camada elétrica difusa, pois assume que não há adsorção específica.

O potencial elétrico da dupla camada elétrica difusa do modelo de Gouy-Chapman decai por meio da interface existente entre o eletrodo e a solução iônica, sendo que tal decaimento obedece a uma função de característica exponencial.

O modelo de Gouy-Chapman não pode ser considerado completo, sendo que sua principal falha consiste no fato de que a capacitância varia bruscamente com a variação do potencial elétrico na camada interna de Helmholtz. No entanto, tal modelo não pode ser descartado, pois pode ser aplicado para os íons que não estão alinhados com a superfície do eletrodo [22].

Em acordo com o modelo de Gouy-Chapman o valor da capacitância poderá ser obtido por meio da equação (3.2.2-1).

$$C_{GC} = \frac{\partial \sigma^m}{\partial \phi_0} = \left( \frac{2\varepsilon_R \varepsilon_0 n(\infty) z^2 e'^2}{kT} \right) \cosh \left( \frac{ze' \phi_{\Delta,0}}{2kT} \right). \quad (3.2.2-1)$$

Na equação (3.2.2-1):

$C_{GC}$  é a capacitância do modelo de Gouy-Chapman;

$k$  é a constante eletrostática de Boltzmann ( $\approx 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ erg/K}$ ), sendo que

$1 \text{ erg} \approx 6,24 \cdot 10^{11} \text{ eV}$ ;

$T$  é a temperatura do eletrólito em kelvin ( $K$ );

$z$  é a valência (carga) da espécie do íon (valor adimensional e inteiro);

$e'$  é a carga do elétron ( $\approx -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ );

$\phi_0$  é o potencial elétrico no ponto de interesse;

$\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo ( $\approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ); e

$\varepsilon_R$  é a permissividade elétrica relativa do meio (neste caso do eletrólito) ( $a \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )

sendo que  $0 \leq a < \infty$ .

### 3.2.3 - Modelo de Stern.

O modelo de Stern combina os modelos de Helmholtz e de Gouy-Chapman, considerando que a dupla camada elétrica é formada por uma camada compacta de íons adsorvidos na superfície dos eletrodos, seguida por uma camada difusa que se estende para o interior da solução [22].

O modelo de Stern é válido, pois potenciais elétricos muito intensos presentes na superfície do eletrodo exercem uma forte atração sobre os íons mais próximos e, portanto, os tornam rigidamente ligados à superfície do eletrodo, sendo que toda queda de potencial elétrico é restrita a uma distância que corresponde à primeira camada de íons (camada compacta ou camada interna de Helmholtz) [22], sendo que para potenciais além da camada compacta, existe uma distribuição difusa de íons.

No modelo de Stern, para a camada compacta, o decaimento do potencial elétrico é linear, e além desta o decaimento passa a ser exponencial.

A capacitância da dupla camada elétrica em acordo com o modelo de Stern pode ser representada por meio da associação em série entre a capacitância do modelo de Helmholtz e a capacitância do modelo de Gouy-Chapman, conforme exemplificado a seguir:

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}. \quad (3.2.3-1)$$

Na equação (3.2.3-1):

$C_S$  é a capacitância do modelo de Stern;

$C_H$  é a capacitância do modelo de Helmholtz por unidade de área; e

$C_{GC}$  é a capacitância do modelo de Gouy-Chapman.

### **3.2.4 - Capacitância dependente do potencial elétrico em supercapacitores eletroquímicos simétricos.**

Em acordo com os modelos de Helmholtz, Gouy-Chapman e Stern, a capacitância dependente do potencial elétrico, o mesmo que capacitância diferencial, ocorre em supercapacitores eletroquímicos simétricos pelo fato de que duas de suas placas são constituídas por um fluido iônico distribuído no volume dos poros dos eletrodos, assim como nos poros da membrana separadora. Sendo que sob a ação de um potencial elétrico aplicado aos eletrodos porosos, constitui um fluido iônico que apresenta um gradiente de distribuição de íons positivos do lado do eletrodo anodo e de íons negativos do lado do eletrodo catodo, sendo que tais gradientes apresentam maior concentração de íons solvatados na interface com cada um dos eletrodos, e menor concentração no seio do fluido iônico.

À medida que o potencial elétrico aplicado aos eletrodos aumenta, maior é a concentração de íons na interface com o eletrodo e menor a concentração no seio do fluido iônico (menor é a concentração de íons nos planos paralelos à membrana separadora). Desta forma, considerando-se que a variação da concentração de íons na interface com o eletrodo representa variação da capacitância diferencial, a qual pode ser representada por  $dq(t)/dU(t)$ , tem-se que quanto maior a concentração de íons na interface com o eletrodo, maior será a capacitância diferencial.

Outro fato a ser considerado é que, devido a difusão dos íons e conseqüente gradiente de distribuição dos mesmos, a equação por meio da qual é possível calcular a capacitância diferencial será exponencial de base neperiana (base  $e$ ), conforme predizem os modelos de Gouy-Chapman e Stern.

Os efeitos da *ESR* e da *EPR* também contribuem para com os valores da capacitância diferencial, já que estão atreladas ao potencial elétrico aplicado aos eletrodos de um supercapacitor eletroquímico simétrico e conseqüente intensidade de corrente elétrica presente em seus terminais.

### 3.3 - Análise de um circuito elétrico resistivo-indutivo-capacitivo (*RLC*) alimentado por uma fonte senoidal.

Quando uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  responsável pela produção do sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  alimenta um circuito elétrico *RLC*, tem-se que a quantidade de carga elétrica  $q(t)$  armazenada no capacitor, a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de entrada do referido circuito elétrico (assim como a intensidade das demais correntes elétricas presentes no mesmo em acordo com sua configuração), e a diferença de potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais dos componentes que constituem o referido circuito elétrico, passam a obedecer uma condição de oscilação forçada e ordenada pela fonte senoidal.

Portanto, seja lá qual for a frequência angular natural  $\omega_0$  do circuito elétrico *RLC*, a mesma não mais será responsável pela resposta em frequência do mesmo, pois a fonte senoidal passa a ser responsável por tal função.

Para as explicações apresentadas a seguir, toma-se como base a fonte senoidal apresentada por meio da equação (3.3-1)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon \text{ sen}(\omega t). \quad (3.3-1)$$

Na equação (3.3-1):

- $\varepsilon(t)$  é o potencial elétrico instantâneo existente entre os terminais da fonte senoidal; unidade: volt (V);
- $\varepsilon$  é o máximo potencial elétrico em módulo existente entre os terminais da fonte senoidal; unidade: volt (V);
- $\omega$  é a frequência angular do sinal gerado pela fonte senoidal ao longo do tempo, sendo que  $\omega$  é igual a  $2\pi(\Delta t)^{-1}$  e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo que demora para ocorrer uma oscilação completa, ou uma variação completa, ou um ciclo completo.

Por vezes  $\omega$  é representada por  $2\pi f$ , sendo que  $f$  representa a grandeza física frequência com unidade em hertz de símbolo *Hz* ou  $s^{-1}$ , a qual é obtida pelo número de oscilações completas, ou número de variações completas ou número de ciclos completos que ocorrem em um determinado intervalo de tempo de contabilização dividido por tal intervalo de tempo de contabilização;

Sendo o valor  $2\pi$  dado em radiano, representado pela sigla *rad*, e a frequência dada em inverso de segundo, então  $\omega$  possui unidade em radiano por segundo de símbolo  $rad.s^{-1}$ .

$t$  é o tempo decorrido após o acionamento da fonte senoidal; unidade: segundo (*s*).

Será demonstrado mais a diante que a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um circuito elétrico *RLC* alimentado por uma fonte senoidal terá valor máximo em módulo igual a  $I$ , assim como poderá apresentar defasagem angular em relação ao potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais da fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Portanto será demonstrado mais adiante que:

$$i_1(t) = I \text{sen}(\omega t + \theta). \quad (3.3-2)$$

Na equação (3.3-2) o ângulo  $\theta$  é chamado de ângulo de defasagem, e indica, como o nome sugere, a defasagem angular existente entre os valores da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais do circuito *RLC* e os valores do potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existente entre tais terminais.

O ângulo  $\theta$  também se refere a defasagem angular existente entre o fasor que representa a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$ , presente nos terminais do circuito *RLC*, e o fasor que representa o potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existente entre os terminais do mesmo.

Grosseiramente, para a análise da intensidade das correntes elétricas presentes nos ramos de um circuito elétrico e dos potenciais elétricos existentes entre os terminais dos componentes elétricos do mesmo, tem-se que um fasor é um vetor que gira em um plano em torno de um ponto fixo atrelado à uma de suas extremidades, de tal forma que seu módulo é constante enquanto que sua direção muda ao longo do tempo.

Se tal vetor girante é movido com certa velocidade através do eixo das abscissas enquanto sua extremidade gira desenhando uma circunferência completa a cada  $n$  segundos, então será plotado um sinal senoidal no plano cartesiano, sendo que quanto mais rápido o fasor girar, ou, equivalentemente, quanto maior for sua frequência angular, mantida uma mesma velocidade de deslocamento linear, maior será a frequência do sinal plotado no plano cartesiano.

Para entender o comportamento da intensidade da corrente elétrica, assim como da diferença de potencial elétrico existente entre os terminais dos componentes elétricos que constituem um circuito *RLC* alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , serão utilizados três circuitos elétricos simples, o primeiro composto por uma fonte senoidal e um resistor elétrico, o segundo por uma fonte senoidal e um capacitor e o terceiro por uma fonte senoidal e um indutor.

### 3.3.1 – Análise de um circuito elétrico puramente resistivo alimentado por uma fonte senoidal.

Para entender o comportamento da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente em um circuito elétrico puramente resistivo, formado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  e um resistor  $R$ , em função do potencial elétrico  $U_R(t)$  existente entre os terminais do resistor ou do potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existente entre os terminais da fonte senoidal, toma-se como referência a Figura 3.3.1-1.

Figura 3.3.1-1 – Circuito elétrico puramente resistivo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

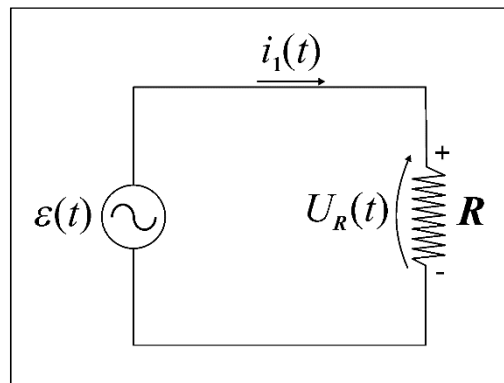


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Referente às siglas apresentadas por meio da Figura 3.3.1-1:

$\varepsilon(t)$  representa o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal;

$i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente no circuito elétrico puramente resistivo; e

$U_R(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do resistor elétrico, que para um circuito elétrico puramente resistivo é exatamente igual ao potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Em acordo com a Figura 3.3.1-1 constata-se que:

$$\varepsilon(t) - U_R(t) = 0, \quad (3.3.1-1)$$

ou, equivalentemente:

$$\varepsilon \text{ sen}(\omega t) - Ri_1(t) = 0. \quad (3.3.1-2)$$

O que significa, para um circuito elétrico puramente resistivo, que:

$$Ri_1(t) = \varepsilon \text{ sen}(\omega t), \quad (3.3.1-3)$$

$$i_1(t) = \frac{\varepsilon}{R} \text{ sen}(\omega t). \quad (3.3.1-4)$$

Considerando-se que:

$$\frac{\varepsilon}{R} = I, \quad (3.3.1-5)$$

verifica-se que a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente em um circuito elétrico puramente resistivo alimentado por uma senoidal será obtido em acordo com a seguinte equação:

$$i_1(t) = I \operatorname{sen}(\omega t). \quad (3.3.1-6)$$

Por meio da Figura 3.3.1-2 demonstra-se a forma de onda (sinal) de  $i_1(t)$  em função do sinal de  $\varepsilon(t)$ .

Figura 3.3.1-2 – Sinais de  $\varepsilon(t)$  e  $i_1(t)$  em um circuito elétrico puramente resistivo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

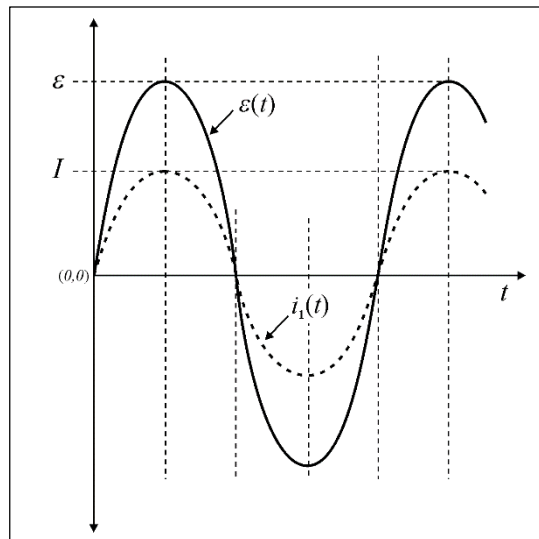


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

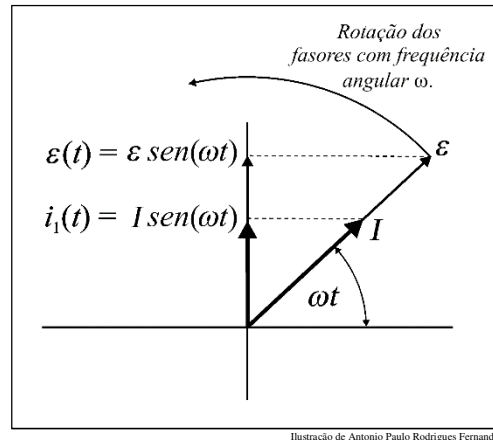
Devido ao fato de que os valores mínimos, nulos e máximos de  $i_1(t)$  e  $\varepsilon(t)$  ocorrem simultaneamente em relação ao tempo, afirma-se que tais sinais (ou grandezas elétricas variáveis no tempo) estão em fase.

Outra forma de representar que as grandezas elétricas de um circuito elétrico puramente resistivo estão em fase, é fazer uso do diagrama fasorial.

Por meio da Figura 3.3.1-3 demonstra-se um diagrama fasorial composto por dois fasores sobrepostos, os quais representam a intensidade da corrente elétrica presente no circuito elétrico puramente resistivo (traço mais espesso) e o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal (traço mais fino).



Figura 3.3.1-3 – Diagrama fasorial de  $\varepsilon(t)$  e  $i_1(t)$  presentes em um circuito elétrico puramente resistivo.



A resistência elétrica é considerada uma grandeza física real, sendo que a mesma pode ser representada por  $X_R$ . Desta forma, a representação retangular da mesma é dada por:

$$\dot{X}_R = R + j0. \quad (3.3.1-7)$$

Na forma polar a resistência elétrica é representada da seguinte forma:

$$\dot{X}_R = R \angle 0. \quad (3.3.1-8)$$

E o módulo da resistência elétrica é representado desta forma:

$$\left| \dot{X}_R \right| = R. \quad (3.3.1-9)$$

Embora pareça estranho tratar a resistência elétrica  $R$  como “uma reatância resistiva”, pois é isto que representa o símbolo  $\dot{X}_R$ , tal atitude se faz necessária quando da dedução da equação por meio da qual é possível calcular os valores (reais e imaginários) da impedância complexa de um circuito elétrico na forma polar ou retangular, assim como quando da dedução da equação por meio da qual é possível calcular o ângulo da defasagem existente entre o fasor da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e o fasor do potencial elétrico existentes nos terminais de um circuito elétrico alimentado por uma fonte senoidal quando o mesmo é composto não só por resistores, mas também por capacitores e indutores.

### 3.3.2 – Análise de um circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal.

Será exemplificado a seguir como a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente em um circuito elétrico puramente capacitivo, o qual é composto por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  e um capacitor  $C$ , se comporta em termos de defasagem angular em relação ao potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal.

A fim de facilitar a dedução das equações que serão apresentadas a seguir, toma-se como exemplo a Figura 3.3.2-1, por meio da qual apresenta-se um circuito elétrico puramente capacitivo.

Figura 3.3.2-1 – Circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

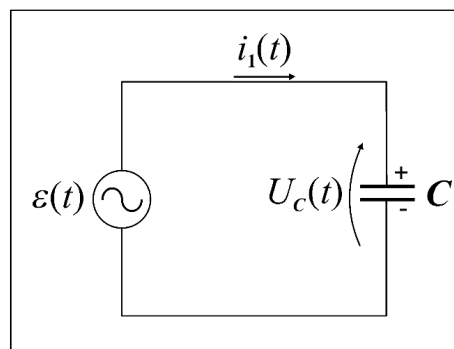


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Referente às siglas apresentadas por meio da Figura 3.3.2-1:

$\varepsilon(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal;

$i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente no circuito elétrico; e

$U_C(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor  $C$ , o qual, para um circuito elétrico puramente capacitivo, é exatamente igual ao potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Realizando-se a análise das quedas do potencial elétrico do circuito elétrico apresentado por meio da Figura 3.3.2-1 constata-se que:

$$\varepsilon(t) - U_C(t) = 0, \quad (3.3.2-1)$$

ou, equivalentemente:

$$\varepsilon \text{ sen}(\omega t) - U_C \text{ sen}(\omega t) = 0. \quad (3.3.2-2)$$

Sendo que na equação anterior  $U_C$  é o potencial elétrico de maior valor existente entre os terminais do capacitor, que para o caso de um circuito elétrico puramente capacitivo é igual a  $\varepsilon$ .

Considerando-se que a carga elétrica armazenada em um capacitor é dada pela seguinte equação:

$$q(t) = CU_C(t), \quad (3.3.2-3)$$

e que a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um capacitor pode ser escrita da seguinte maneira:

$$i_C(t) = \frac{dq(t)}{dt}, \quad (3.3.2-4)$$

verifica-se, por simples inspeção, que a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um capacitor pode ser expressa da seguinte forma:

$$i_C(t) = \frac{d}{dt} q(t), \quad (3.3.2-5)$$

$$i_C(t) = \frac{d}{dt} CU_C(t), \quad (3.3.2-6)$$

$$i_C(t) = C \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (3.3.2-7)$$

Ocorre que:

$$U_C(t) = U_C \text{sen}(\omega t), \quad (3.3.2-8)$$

portanto a intensidade da corrente elétrica em um circuito elétrico puramente capacitivo será expressa da seguinte forma:

$$i_C(t) = C \frac{d}{dt} U_C \text{sen}(\omega t), \quad (3.3.2-9)$$

$$i_C(t) = CU_C \frac{d}{dt} \text{sen}(\omega t), \quad (3.3.2-10)$$

$$i_C(t) = \omega CU_C \text{cos}(\omega t). \quad (3.3.2-11)$$

Ocorre que  $\text{cos}(\omega t)$  pode ser escrito como  $\text{sen}(\omega t + \pi/2)$ , pois:

$$\text{sen}(a + b) = \text{sen}(a)\text{cos}(b) + \text{cos}(a)\text{sen}(b), \quad (3.3.2-12)$$

que para o caso da expressão  $\text{sen}(\omega t + \pi/2)$  passa a ser:

$$\text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \text{sen}(\omega t)\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + \cos(\omega t)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right), \quad (3.3.2-13)$$

$$\text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \text{sen}(\omega t)0 + \cos(\omega t), \quad (3.3.2-14)$$

$$\text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \cos(\omega t). \quad (3.3.2-15)$$

Sendo assim, verifica-se que a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente no circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal pode ser escrita da seguinte forma:

$$i_1(t) = i_c(t) = \omega C U_c \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.3.2-16)$$

Ocorre que a expressão  $\omega C U_c$  pode ser substituída por  $I$ , que é o maior valor que a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  pode atingir em um circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal, o que permite reescrever a equação (3.2.2-16) da seguinte forma:

$$i_1(t) = i_c(t) = I \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.3.2-17)$$

Comparando-se a equação por meio da qual é possível calcular o valor do potencial elétrico existente entre os terminais de um capacitor com a equação por meio da qual é possível calcular o valor instantâneo da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente em um circuito elétrico puramente capacitivo, é possível chegar à conclusão de que a intensidade da corrente elétrica presente no referido circuito elétrico está adiantada em  $\pi/2$  radiano em relação ao potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor e, portanto, em  $\pi/2$  radiano em relação ao potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Por meio da Figura 3.3.2-2 demonstra-se a forma de onda (sinal) da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$ , assim como do potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existente entre os terminais da fonte senoidal, que é igual ao do capacitor para o caso do circuito elétrico puramente capacitivo.

Figura 3.3.2-2 – Sinais de  $\varepsilon(t)$  e  $i_1(t)$  em um circuito elétrico puramente capacitivo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

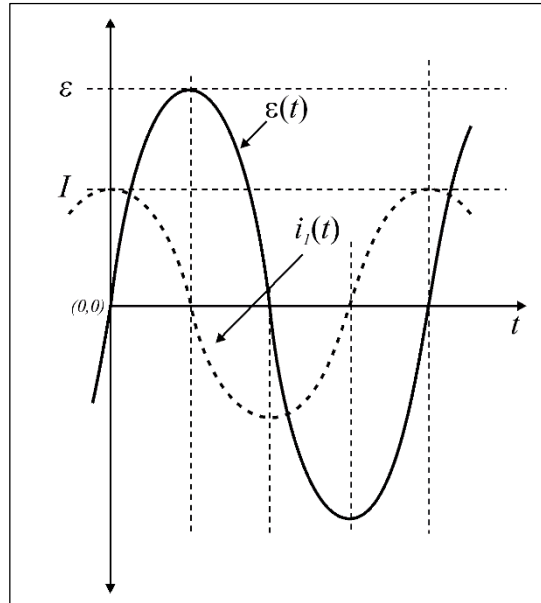


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio da Figura 3.3.2-3 demonstra-se o diagrama fasorial composto pelos fasores da intensidade da corrente elétrica presente no circuito elétrico puramente capacitivo (traço mais espesso) e do potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor (traço mais fino).

Figura 3.3.2-3 – Fazor da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  adiantado em  $\pi/2$  radiano em relação ao fazor do potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existente entre os terminais da fonte senoidal em um circuito elétrico puramente capacitivo.

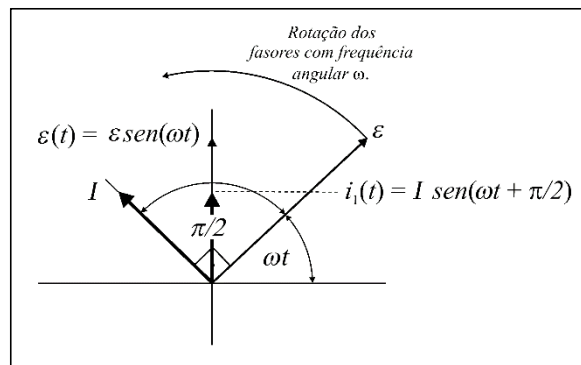


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Existe uma grandeza elétrica chamada de reatância capacitiva, que em módulo é tipicamente representada pelo símbolo  $X_C$ , a qual possui dimensão de resistência elétrica devido ao fato de se opor à passagem das cargas elétricas que constituem uma corrente elétrica.

Diferentemente da resistência elétrica de um resistor elétrico, que é fixa, o valor de  $X_C$  é variável e depende da capacitância do capacitor e da frequência imposta pela fonte senoidal.

A reatância capacitiva é considerada uma grandeza física imaginária, desta forma a mesma pode ser representada na forma retangular da seguinte forma:

$$\dot{X}_c = 0 - \frac{j}{\omega C}, \quad (3.3.2-18)$$

e na forma polar a reatância capacitiva é representada como:

$$\dot{X}_c = \frac{1}{\omega C} \angle -2\pi. \quad (3.3.2-19)$$

De forma geral considera-se que:

$$\left| \dot{X}_c \right| = X_c = \frac{1}{\omega C}. \quad (3.3.2-20)$$

### 3.3.3 – Análise de um circuito elétrico puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal.

Será exemplificado a seguir como a intensidade da corrente elétrica presente em um circuito elétrico puramente indutivo, composto por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$  e um indutor  $L$ , se comporta em termos de defasagem angular em relação ao potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal.

Para a melhor compreensão dos conceitos e formulação de ideias, adota-se como referência a Figura 3.3.3-1, por meio da qual exemplifica-se um circuito elétrico puramente indutivo.

Figura 3.3.3-1 – Circuito elétrico puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

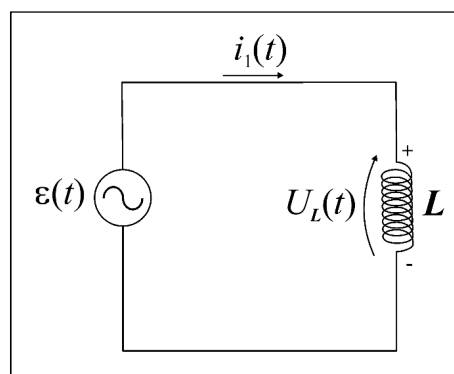


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Referente às siglas apresentadas por meio da Figura 3.3.3-1:

$\varepsilon(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal;

$i_L(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente no circuito elétrico puramente indutivo; e

$U_L(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do indutor, o qual, para um circuito elétrico puramente indutivo é exatamente igual ao potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Realizando-se a análise das quedas de potencial elétrico do circuito elétrico apresentado por meio da Figura 3.3.3-1, constata-se que:

$$\varepsilon(t) - U_L(t) = 0, \quad (3.3.3-1)$$

ou, equivalentemente:

$$\varepsilon \operatorname{sen}(\omega t) - U_L \operatorname{sen}(\omega t) = 0. \quad (3.3.3-2)$$

O potencial elétrico existente entre os terminais de um indutor é dado pela seguinte equação:

$$U_L(t) = L \frac{d}{dt} i_L(t). \quad (3.3.3-3)$$

Desta forma verifica-se que:

$$L \frac{d}{dt} i_L(t) = U_L \operatorname{sen}(\omega t), \quad (3.3.3-4)$$

$$di_L(t) = \frac{1}{L} U_L \operatorname{sen}(\omega t) dt, \quad (3.3.3-5)$$

$$\int di_L(t) = \frac{1}{L} U_L \int \operatorname{sen}(\omega t) dt, \quad (3.3.3-6)$$

$$i_L(t) = -\frac{1}{\omega L} U_L \cos(\omega t) + c_1. \quad (3.3.3-7)$$

Por questões de praticidade a constante  $c_1$  é omitida, sendo assim a equação (3.3.3-7) passa a ser escrita da seguinte maneira:

$$i_L(t) = -\frac{1}{\omega L} U_L \cos(\omega t). \quad (3.3.3-8)$$

Ocorre que a equação (3.3.3-8) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$i_L(t) = \frac{1}{\omega L} U_L \text{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right), \quad (3.3.3-9)$$

pois:

$$\text{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = \text{sen}(\omega t)\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - \text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right)\cos(\omega t). \quad (3.3.3-10)$$

Tem-se também que a expressão  $U_L\omega^{-1}L^{-1}$  contida na equação (3.3.3-9) pode ser substituída por  $I_L$ , que representa a máxima intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente em um circuito elétrico puramente indutivo.

Desta maneira verifica-se que:

$$i_1(t) = i_L(t) = I_L \text{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.3.3-11)$$

Por meio da Figura 3.3.3-2 demonstram-se as formas de onda (sinais) de  $i_1(t)$  e  $\varepsilon(t)$  em um circuito elétrico puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal.

Figura 3.3.3-2 – Sinais de  $\varepsilon(t)$  e  $i_1(t)$  em um circuito elétrico puramente indutivo alimentado por uma fonte senoidal.

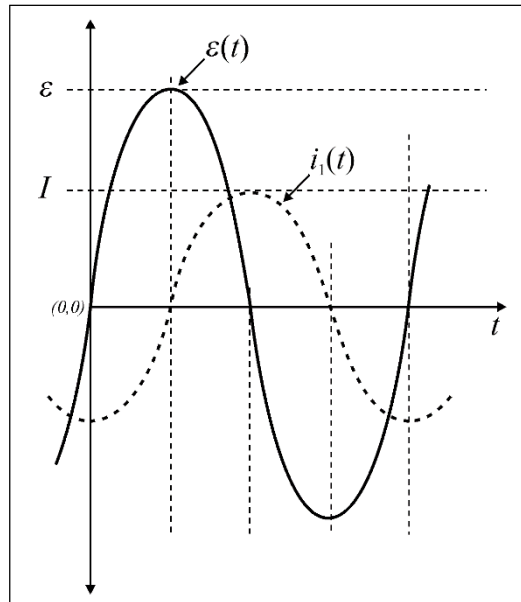


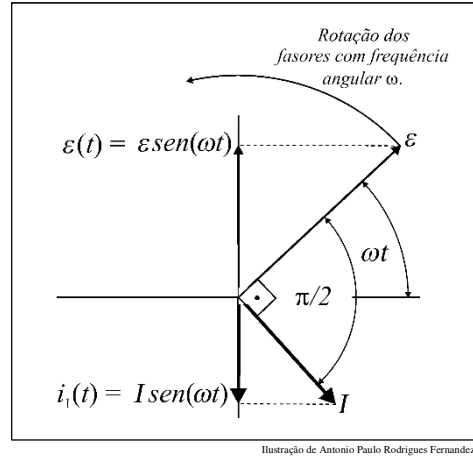
Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio da Figura 3.3.3-2 demonstra-se um diagrama fasorial composto por dois fasores, os quais representam a intensidade da corrente elétrica presente no circuito elétrico puramente indutivo (traço mais espesso) e o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal (traço mais



fino), que para o circuito elétrico puramente indutivo apresentado por meio da Figura 3.3.3-1 é igual ao potencial elétrico existente entre os terminais do indutor.

Figura 3.3.3-3 – Fator da intensidade da corrente elétrica defasado em  $\pi/2$  radiano em relação ao fator do potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal.



Existe uma grandeza elétrica chamada de reatância indutiva, a qual tipicamente é representada pelo símbolo  $X_L$ , e tal como  $X_C$  possui dimensão de resistência elétrica, pois se opõe à passagem das cargas elétricas que compõem uma corrente elétrica.

O valor de  $X_L$  é variável, e dependente da indutância do indutor e da frequência imposta pela fonte senoidal.

A reatância indutiva, tal como a capacitiva, é considerada uma grandeza física imaginária.

A representação da reatância indutiva na forma retangular é dada por:

$$\dot{X}_L = 0 + j\omega L. \quad (3.3.3-12)$$

Na forma polar a reatância indutiva é representada da seguinte forma:

$$\dot{X}_L = \omega L | 2\pi. \quad (3.3.3-13)$$

De forma geral considera-se que:

$$\left| \dot{X}_L \right| = X_L = \omega L. \quad (3.3.3-14)$$

### 3.3.4 – Impedância complexa de um circuito elétrico *RLC* série alimentado por uma fonte senoidal.

A impedância complexa  $\dot{Z}$  de um circuito elétrico alimentado por uma fonte senoidal trata-se da soma adequada entre suas resistências elétricas e reatâncias capacitivas e indutivas.

Tomando-se como base a Figura 3.3.4-1, por meio da qual exemplifica-se um circuito elétrico *RLC* série alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ , deduzem-se as equações por meio das quais é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular e polar do referido conjunto (circuito elétrico mais fonte senoidal).

Figura 3.3.4-1 – Circuito elétrico *RLC* série alimentado por uma fonte senoidal.

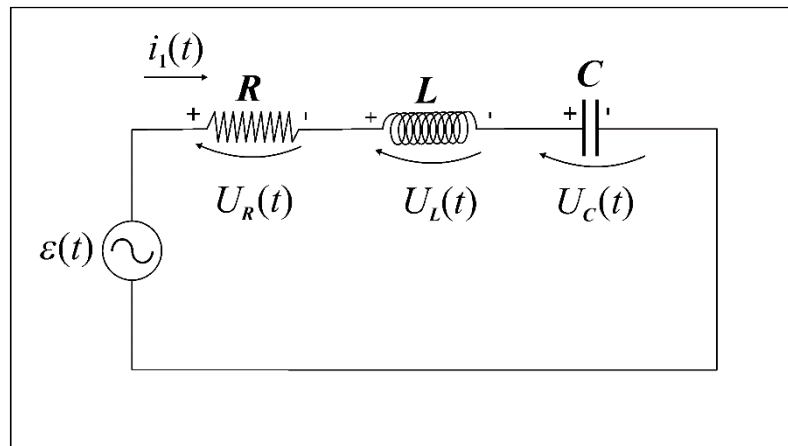


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

A impedância complexa  $\dot{Z}$  do circuito elétrico *RLC* apresentado por meio da Figura 3.3.4-1 na forma retangular é dada por:

$$\dot{Z} = \dot{X}_R + \dot{X}_L + \dot{X}_C, \quad (3.3.4-1)$$

$$\dot{Z} = R + j0 + 0 + jX_L + 0 - \frac{j}{X_C}, \quad (3.3.4-2)$$

$$\dot{Z} = R + jX_L - \frac{j}{X_C}, \quad (3.3.4-3)$$

$$\dot{Z} = R + j \left( X_L - \frac{1}{X_C} \right), \quad (3.3.4-4)$$

$$\dot{Z} = R + j\left(2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}\right). \quad (3.3.4-5)$$

A equação (3.3.4-5) possibilita calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular do circuito elétrico *RLC* série alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ .

E a representação na forma polar da impedância complexa  $\dot{Z}$  do circuito elétrico *RLC* série alimentado por uma fonte senoidal é apresentada por meio do desenvolvimento da equação (3.3.4-6).

$$\dot{Z} = |\dot{Z}| \angle \theta, \quad (3.3.4-6)$$

sendo que:

$$|\dot{Z}|^2 = R^2 + \left(2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}\right)^2, \quad (3.3.4-7)$$

$$|\dot{Z}| = \sqrt{R^2 + \left(2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}\right)^2}, \quad (3.3.4-8)$$

e

$$\frac{\text{sen}(\theta)}{\cos(\theta)} = \tan(\theta), \quad (3.3.4-9)$$

$$\frac{2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}}{R} = \tan(\theta), \quad (3.3.4-10)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}}{R}\right). \quad (3.3.4-11)$$

Portanto, a representação polar da impedância complexa  $\dot{Z}$  do circuito elétrico *RLC* série alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  é dada por:

$$\dot{Z} = \sqrt{R^2 + \left(2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}\right)^2} \angle \arctan\left(\frac{2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}}{R}\right). \quad (3.3.4-12)$$

### 3.3.5 – Impedância complexa de um circuito elétrico *RLC* em paralelo alimentado por uma fonte senoidal.

Tomando-se como base a Figura 3.3.5-1, por meio da qual exemplifica-se um circuito elétrico *RLC* em paralelo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$ , deduzem-se as expressões por meio das quais é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular e polar do referido conjunto.

Figura 3.3.5-1 – Circuito elétrico *RLC* em paralelo alimentado por uma fonte senoidal.

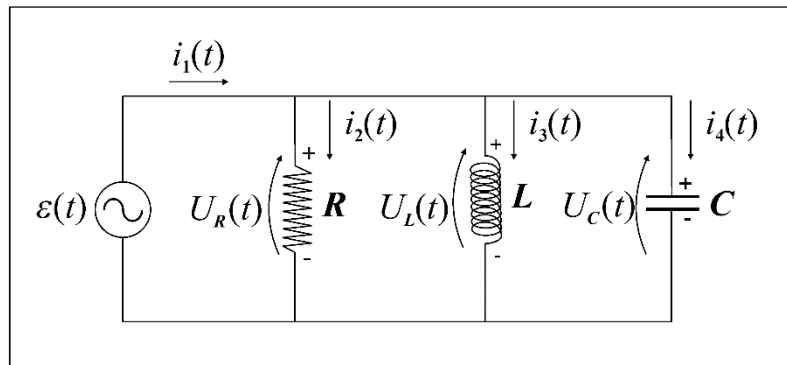


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

A impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular do conjunto formado pelo circuito elétrico *RLC* em paralelo e pela fonte senoidal que o alimenta é dada por:

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{\dot{X}_R} + \frac{1}{\dot{X}_L} + \frac{1}{\dot{X}_C}, \quad (3.3.5-1)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{R + j0} + \frac{1}{0 + jX_L} + \frac{1}{0 - \frac{j}{X_C}}, \quad (3.3.5-2)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{jX_L} - \frac{X_C}{j}, \quad (3.3.5-3)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{R} + \left( \frac{1}{jX_L} - \frac{X_C}{j} \right), \quad (3.3.5-4)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{j} \left( \frac{1}{X_L} - X_C \right), \quad (3.3.5-5)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{R} + \frac{1 - X_L X_C}{jX_L}, \quad (3.3.5-6)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}} = \frac{jX_L + R(1 - X_L X_C)}{jRX_L}, \quad (3.3.5-7)$$

$$\dot{Z} = \frac{jRX_L}{jX_L + R(1 - X_L X_C)}, \quad (3.3.5-8)$$

$$\dot{Z} = \frac{jRX_L}{R(1 - X_L X_C) + jX_L} \frac{R(1 - X_L X_C) - jX_L}{R(1 - X_L X_C) - jX_L}, \quad (3.3.5-9)$$

$$\dot{Z} = \frac{jRX_L [R(1 - X_L X_C) - jX_L]}{R(1 - X_L X_C) [R(1 - X_L X_C) - jX_L] + jX_L [R(1 - X_L X_C) - jX_L]}, \quad (3.3.5-10)$$

$$\dot{Z} = \frac{jR^2 X_L (1 - X_L X_C) + RX_L^2}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 - jX_L R(1 - X_L X_C) + jX_L R(1 - X_L X_C) + X_L^2}, \quad (3.3.5-11)$$

$$\dot{Z} = \frac{jR^2 X_L (1 - X_L X_C) + RX_L^2}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2}, \quad (3.3.5-12)$$

$$\dot{Z} = \frac{RX_L^2}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2} + j \frac{R^2 X_L (1 - X_L X_C)}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2}, \quad (3.3.5-13)$$

$$\dot{Z} = \frac{R(2\pi fL)^2}{R^2 (1 - 2\pi fL2\pi fC)^2 + (2\pi fL)^2} + j \frac{R^2 2\pi fL(1 - 2\pi fL2\pi fC)}{R^2 (1 - 2\pi fL2\pi fC)^2 + (2\pi fL)^2}, \quad (3.3.5-14)$$

$$\dot{Z} = \frac{4R(\pi fL)^2}{R^2 (1 - 4\pi^2 f^2 LC)^2 + 4(\pi fL)^2} + j \frac{R^2 2\pi fL(1 - 4\pi^2 f^2 LC)}{R^2 (1 - 4\pi^2 f^2 LC)^2 + (2\pi fL)^2}. \quad (3.3.5-15)$$

A equação (3.3.5-15) possibilita calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular de um circuito elétrico *RLC* em paralelo alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ .

Na forma polar a impedância complexa  $\dot{Z}$  do conjunto formado pelo circuito elétrico *RLC* em paralelo e pela fonte senoidal é dada por:

$$\dot{Z} = \left| \dot{Z} \right| \angle \theta, \quad (3.3.5-16)$$

sendo que:

$$\left| \dot{Z} \right|^2 = \left[ \frac{RX_L^2}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2} \right]^2 + \left[ \frac{R^2 X_L (1 - X_L X_C)}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2} \right]^2, \quad (3.3.5-17)$$

$$\left| \frac{\dot{Z}}{Z} \right|^2 = \frac{(RX_L^2)^2 + [R^2 X_L (1 - X_L X_C)]^2}{[R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2]^2}, \quad (3.3.5-18)$$

$$\left| \frac{\dot{Z}}{Z} \right| = \sqrt{\frac{R^2 X_L^4 + [R^2 X_L (1 - X_L X_C)]^2}{[R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2]^2}}, \quad (3.3.5-19)$$

$$\left| \frac{\dot{Z}}{Z} \right| = \frac{\sqrt{R^2 X_L^4 + [R^2 X_L (1 - X_L X_C)]^2}}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2}, \quad (3.3.5-20)$$

$$\left| \frac{\dot{Z}}{Z} \right| = \frac{\sqrt{R^2 (2\pi f L)^4 + [R^2 2\pi f L (1 - 2\pi f L 2\pi f C)]^2}}{R^2 (1 - 2\pi f L 2\pi f C)^2 + (2\pi f L)^2}, \quad (3.3.5-21)$$

$$\left| \frac{\dot{Z}}{Z} \right| = \frac{\sqrt{R^2 (2\pi f L)^4 + [2\pi f R^2 L (1 - 4\pi^2 f^2 LC)]^2}}{R^2 (1 - 4\pi^2 f^2 LC)^2 + (2\pi f L)^2}. \quad (3.3.5-22)$$

Ocorre que:

$$\frac{\text{sen}(\theta)}{\text{cos}(\theta)} = \tan(\theta), \quad (3.3.5-23)$$

portanto:

$$\frac{\frac{R^2 X_L (1 - X_L X_C)}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2}}{\frac{RX_L^2}{R^2 (1 - X_L X_C)^2 + X_L^2}} = \tan(\theta), \quad (3.3.5-24)$$

$$\frac{R^2 X_L (1 - X_L X_C)}{RX_L^2} = \tan(\theta), \quad (3.3.5-25)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{R^2 X_L (1 - X_L X_C)}{RX_L^2}\right), \quad (3.3.5-26)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{R^2 2\pi f L (1 - 2\pi f L 2\pi f C)}{R(2\pi f L)^2}\right), \quad (3.3.5-27)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{R^2 2\pi f L (1 - 4\pi^2 f^2 LC)}{R(2\pi f L)^2}\right). \quad (3.3.5-28)$$

Desta forma a representação polar do conjunto formado pelo circuito elétrico  $RLC$  em paralelo e pela fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que o alimenta é dada por:

$$\dot{Z} = \frac{\sqrt{R^2(2\pi fL)^4 + [2\pi fR^2L(1 - 4\pi^2 f^2 LC)]^2}}{R^2(1 - 4\pi^2 f^2 LC)^2 + (2\pi fL)^2} \mid \arctan\left(\frac{R^2 2\pi fL(1 - 4\pi^2 f^2 LC)}{R(2\pi fL)^2}\right). \quad (3.3.5-29)$$

### 3.3.6 – Impedância complexa de um circuito elétrico $RLC$ misto alimentado por uma fonte senoidal.

Tomando-se como exemplo a Figura 3.3.6-1, por meio da qual demonstra-se um circuito elétrico  $RLC$  misto alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ , deduzem-se as equações por meio das quais é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular e polar do conjunto.

Figura 3.3.6-1 – Circuito elétrico  $RLC$  misto alimentado por uma fonte senoidal.

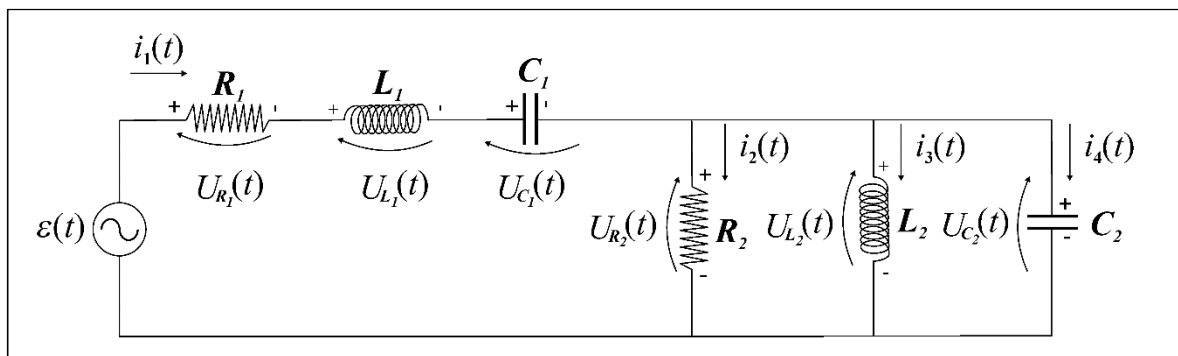


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

A impedância complexa  $\dot{Z}$  do conjunto formado pelo circuito elétrico  $RLC$  em disposição mista e pela fonte senoidal que o alimenta é dada por:

$$\dot{Z} = \dot{X}_{R_1} + \dot{X}_{L_1} + \dot{X}_{C_1} + \frac{1}{\dot{X}_{R_2}} + \frac{1}{\dot{X}_{L_2}} + \frac{1}{\dot{X}_{C_2}}. \quad (3.3.6-1)$$

Já foi demonstrado que:

$$\dot{X}_R + \dot{X}_L + \dot{X}_C = R + j\left(2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}\right), \quad (3.3.6-2)$$

assim como:

$$\frac{1}{\dot{X}_R} + \frac{1}{\dot{X}_L} + \frac{1}{\dot{X}_L} = \frac{4R(\pi fL)^2}{R^2(1-4\pi^2 f^2 LC)^2 + 4(\pi fL)^2} + j \frac{R^2 2\pi fL(1-4\pi^2 f^2 LC)}{R^2(1-4\pi^2 f^2 LC)^2 + (2\pi fL)^2}. \quad (3.3.6-3)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$\dot{Z} = \dot{X}_{R_1} + \dot{X}_{L_1} + \dot{X}_{C_1} + \frac{1}{\dot{X}_{R_2}} + \frac{1}{\dot{X}_{L_2}} + \frac{1}{\dot{X}_{L_2}} = \left[ \begin{array}{l} R_1 + j \left( 2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1} \right) + \\ + \frac{4R_2(\pi fL_2)^2}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi fL_2)^2} + \\ + j \frac{R_2^2 2\pi fL_2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi fL_2)^2} \end{array} \right], \quad (3.3.6-4)$$

$$\dot{Z} = R_1 + \frac{4R_2(\pi fL_2)^2}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi fL_2)^2} + j \left[ 2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1} + \frac{R_2^2 2\pi fL_2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi fL_2)^2} \right]. \quad (3.3.6-5)$$

A equação (3.3.6-5) possibilita calcular a impedância complexa na forma retangular de um circuito elétrico *RLC* misto alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$ .

Na forma polar a impedância complexa  $\dot{Z}$  do conjunto formado pelo circuito elétrico *RLC* misto e pela fonte senoidal é dada por:

$$\dot{Z} = \left| \dot{Z} \right| \angle \theta, \quad (3.3.6-6)$$

$$\left| \dot{Z} \right|^2 = \left\{ \left[ R_1 + \frac{4R_2(\pi fL_2)^2}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi fL_2)^2} \right]^2 + \left[ 2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1} + \frac{R_2^2 2\pi fL_2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi fL_2)^2} \right]^2 \right\}, \quad (3.3.6-7)$$

$$Z = \sqrt{\left[ R_1 + \frac{4R_2(\pi fL_2)^2}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi fL_2)^2} \right]^2 + \left[ 2\pi fL_1 - \frac{1}{2\pi fC_1} + \frac{R_2^2 2\pi fL_2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2(1-4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi fL_2)^2} \right]^2}, \quad (3.3.6-8)$$

e

$$\frac{\text{sen}(\theta)}{\cos(\theta)} = \tan(\theta), \quad (3.3.6-9)$$

$$(3.3.6-10)$$



$$\frac{2\pi f L_1 - \frac{1}{2\pi f C_1} + \frac{R_2^2 2\pi f L_2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi f L_2)^2}}{R_1 + \frac{4R_2 (\pi f L_2)^2}{R_2^2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi f L_2)^2}} = \tan(\theta),$$

$$\theta = \arctan \left[ \frac{2\pi f L_1 - \frac{1}{2\pi f C_1} + \frac{R_2^2 2\pi f L_2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi f L_2)^2}}{R_1 + \frac{4R_2 (\pi f L_2)^2}{R_2^2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi f L_2)^2}} \right], \quad (3.3.6-11)$$

Portanto:

$$\dot{Z} = \sqrt{\left[ R_1 + \frac{4R_2(\pi f L_2)^2}{R_2^2(1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi f L_2)^2} \right]^2 + \left[ 2\pi f L_1 - \frac{1}{2\pi f C_1} + \frac{R_2^2 2\pi f L_2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2(1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi f L_2)^2} \right]^2} \operatorname{arctan} \left\{ \frac{\left[ 2\pi f L_1 - \frac{1}{2\pi f C_1} + \frac{R_2^2 2\pi f L_2 (1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)}{R_2^2(1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + (2\pi f L_2)^2} \right]}{R_1 + \frac{4R_2(\pi f L_2)^2}{R_2^2(1 - 4\pi^2 f^2 L_2 C_2)^2 + 4(\pi f L_2)^2}} \right\}. \quad (3.3.6-12)$$

A equação (3.3.6-12) possibilita calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma polar de um circuito elétrico *RLC* misto alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \operatorname{sen}(\omega t)$ .

### 3.4 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) trata-se de uma técnica extremamente versátil [23], sendo a mesma empregada nos estudos das propriedades eletroquímicas de vários materiais e sistemas, como é o caso da avaliação da capacitância fixa  $C$ , da resistência em série equivalente  $ESR$  e da resistência em paralelo equivalente  $EPR$  de supercapacitores eletroquímicos simétricos.

A partir dos diagramas de Bode do módulo de  $\dot{Z}$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist, gerados pela análise de um supercapacitor eletroquímico simétrico por EIE, é possível obter um circuito elétrico equivalente para o referido supercapacitor, o qual é constituído por associações adequadas entre resistores, indutores e capacitores.

Por meio do circuito elétrico equivalente é possível avaliar os valores da resistência em série equivalente ( $ESR$ ), da resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ), da indutância de entrada  $L$  e da capacitância fixa  $C$  de um supercapacitor eletroquímico simétrico.

No circuito elétrico equivalente as associações entre indutores, capacitores e resistores objetiva representar os diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito, sendo que a interpretação de tais fenômenos está longe de ser uma atividade banal, já que diferentes circuitos elétricos podem gerar diagramas idênticos.

Por meio da Figura 3.4-1 exemplifica-se o diagrama de Bode do módulo de  $\dot{Z}$  de um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  e apresenta valores de frequência entre  $10^{-4}$  e  $10^7$  Hz, sendo que o referido conjunto, formado pelo circuito elétrico  $2RC$  e pela fonte senoidal, representa um capacitor convencional eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz, considerando-se que a capacitância fixa  $C$  é igual a  $20 \mu F$ , a  $ESR$  é igual a  $10 \Omega$  e a  $EPR$  é igual a  $100 \Omega$ .

Figura 3.4-1 – Diagrama de Bode do módulo de  $\dot{Z}$  do circuito elétrico  $2RC$ , que representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz considerando-se que  $C$  é igual a  $20 \mu F$ ,  $ESR$  é igual a  $10 \Omega$  e  $EPR$  é igual a  $100 \Omega$  (adaptado de [23]).

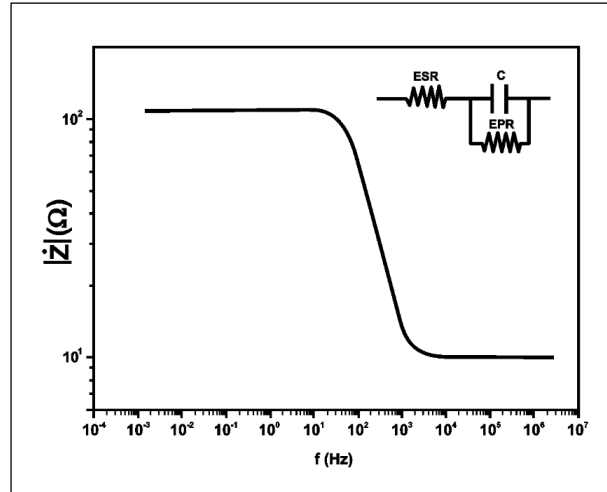


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio da Figura 3.4-3 exemplifica-se o diagrama de Bode de  $-\theta$  da defasagem existente entre a corrente elétrica  $i_1(t)$  e o potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  presentes nos terminais do circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  e apresenta valores de frequência entre  $10^{-4}$  e  $10^7$  Hz, sendo que tal conjunto representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequência de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz, considerando-se que  $C$  é igual a  $20 \mu F$ ,  $ESR$  é igual a  $10 \Omega$  e  $EPR$  é igual a  $100 \Omega$ .

Figura 3.4-2 – Diagrama de Bode de  $-\theta$  da defasagem entre  $i_1(t)$  e  $\varepsilon(t)$  presentes nos terminais do circuito elétrico equivalente  $2RC$ , que representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz considerando-se  $C$  igual a  $20 \mu F$ ,  $ESR$  igual a  $10 \Omega$  e  $EPR$  igual a  $100 \Omega$  (adaptado de [23]). (adaptado de [23]).

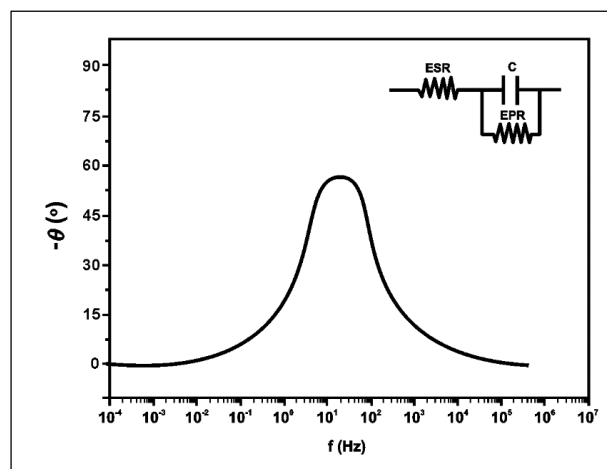


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

E, finalmente, por meio da Figura 3.4-1 exemplifica-se o diagrama de Nyquist do circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$  e apresenta valores de frequência entre  $10^{-4}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ , sendo que tal conjunto representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequência de  $10^{-4}$  a  $10^7 \text{ Hz}$ , considerando-se que  $C$  é igual a  $20 \mu\text{F}$ ,  $ESR$  é igual a  $10 \Omega$  e  $EPR$  é igual a  $100 \Omega$ .

Figura 3.4-3 – Diagrama de Nyquist do circuito elétrico  $2RC$ , que representa um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de EIE para uma janela de frequências de 10-4 a 107 Hz, considerando-se  $C$  igual a  $20 \mu\text{F}$ ,  $ESR$  igual a  $10 \Omega$  e  $EPR$  igual a  $100 \Omega$  (adaptado de [23])

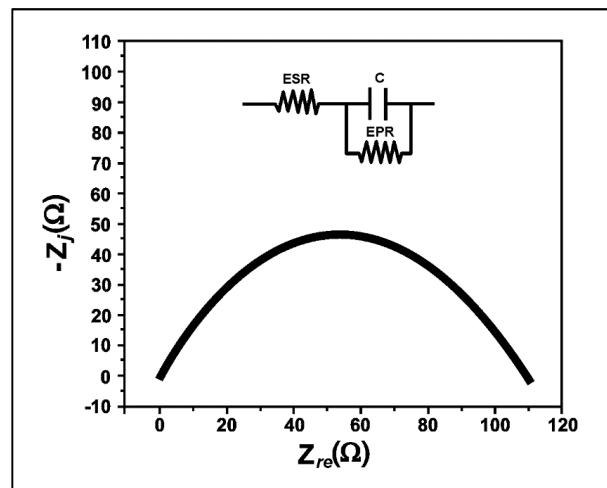


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

## **4 – Metodologia, materiais e métodos.**

### **4.1 - Componentes elétricos e instrumentos de medição utilizados na avaliação dos parâmetros elétricos experimentais.**

Na avaliação dos parâmetros elétricos experimentais de supercapacitores eletroquímicos simétricos foram utilizados os seguintes componentes elétricos e instrumentos de medição:

- Supercapacitor eletroquímico simétrico marca Kamcap, modelo com capacitância nominal de 1 F e potencial elétrico máximo de carga de 5,5 V;
- Supercapacitor eletroquímico simétrico marca Kamcap, modelo com capacitância nominal de 2 F e potencial elétrico máximo de carga de 2,6 V;
- Supercapacitor eletroquímico simétrico marca Hy-Cap, modelo com capacitância nominal de 10 F e potencial elétrico máximo de carga de 2,7 V;
- Potenciômetro marca Spectrol modelo 534-1-1 com resistência máxima de 10 k $\Omega$ ;
- Sistema para caracterização de dispositivos elétricos (baterias, capacitores, células combustíveis e células fotovoltaicas) Arbin BT-4 controlado por computador com interface via software MitsPro Versão 4;
- Multímetro ICEL modelo MD 6680;
- Multímetro Minipa modelo ET-2033B; e
- Fonte de potencial elétrico constante no tempo marca ICEL modelo OS 1500.

## 4.2 - Algumas peculiaridades referente ao emprego dos circuitos elétricos $2RC$ , $2RLC$ e $2R(C+kU_C(t))$ na dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ e do potencial elétrico $U(t)$ existentes nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico e a consequente obtenção dos valores de $ESR$ , $EPR$ , $C$ e $k$ .

Nesta tese foram utilizados três circuitos elétricos na dedução das equações no domínio do tempo, sendo estes o  $2RC$ ,  $2RLC$  e o  $2R(C+kU_C(t))$ , de tal forma que os dois primeiros são tratados por circuitos elétricos de três ramos e o último por circuito elétrico de quatro ramos.

Tais circuitos elétricos são considerados simples em termos de análise das quedas de potencial elétrico e intensidade de correntes elétricas, e, portanto, facilitam a dedução das equações por meio das quais é possível simular curvas de carga em potencial elétrico constante no tempo, curvas de descarga através de resistores, curvas galvanostáticas e voltamogramas de supercapacitores eletroquímicos simétricos.

Na literatura que trata sobre a análise de supercapacitores eletroquímicos existem outros circuitos elétricos que são constituídos por vários ramos contendo capacitâncias fixas em paralelo com resistores alocados de tal forma que possibilitam simular, por meio de programas, o comportamento das curvas características de resposta para curtos períodos (entre segundos e alguns poucos minutos), médios períodos (entre alguns poucos minutos e dezenas de minutos) e longos períodos de carga e descarga (entre dezenas de minutos e horas). Sendo que ao se adicionar a tais circuitos elétricos uma capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$ , tipicamente representada por um capacitor com capacitância dependente do potencial elétrico aplicado aos seus terminais, e, sendo tais circuitos elétricos carregados e descarregados por uma fonte de potencial elétrico triangular, que é a mesma fonte empregada em um potenciostato, ocorre da complexidade das equações que possibilitam simular os voltamogramas de tais circuitos elétricos aumentar de tal forma que soluções analíticas passam a ser intangíveis. Isto pois a dedução de tais equações no domínio do tempo implica na solução de equações diferenciais ordinárias não lineares e não homogêneas de ordem superior à unitária, o que não é tão simples de se conseguir, mesmo para um matemático calejado.

A situação da análise dos circuitos elétricos que simulam curvas de resposta de supercapacitores eletroquímicos simétricos no domínio do tempo ainda pode piorar quando há a inclusão da indutância de entrada  $L$  nos mesmos.

A indutância de entrada  $L$  é adicionada aos circuitos elétricos que visam simular supercapacitores eletroquímicos simétricos quando se deseja estudar os efeitos da indutância de entrada  $L$  sobre as curvas de carga e descarga de supercapacitores simétricos avaliados no domínio do tempo.

Dado o grau de complexidade na dedução das equações que visam simular as curvas de carga e descarga de supercapacitores eletroquímicos simétricos no domínio do tempo, o que se vê na maioria das publicações (artigos, livros, revistas científicas etc.) é uma abordagem feita no domínio da frequência, a qual tem por base a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Ao se empregar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, a qual, resumidamente, emprega uma fonte senoidal que apresenta diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo, assim como associações de componentes elétricos que visam simular sinais de resposta, ocorre a transformação de capacitâncias em reatâncias capacitivas, indutâncias em reatâncias indutivas e associações entre resistências, capacitâncias e indutâncias em impedâncias complexas, o que simplifica em muito a obtenção de forma quantitativa dos principais parâmetros elétricos de supercapacitores eletroquímicos simétricos.

Outro fato a se considerar é que as técnicas de análise de supercapacitores eletroquímicos no domínio do tempo não conseguem evidenciar os efeitos de pequenos valores de indutância de entrada  $L$  nas curvas voltamétricas, galvanostáticas, de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores, assim como as técnicas de análise de supercapacitores no domínio da frequência não conseguem explicitar os efeitos da capacitância dependente do potencial elétrico nos diagramas de Bode do módulo da impedância complexa  $\dot{Z}$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist.

Desta forma, é necessário que a análise de supercapacitores seja feita tanto no domínio do tempo como no da frequência.

Sendo os circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_C(t))$  considerados os que mais facilitam a análise e dedução no domínio do tempo das equações por meio das quais é possível simular as curvas de carga e descarga de supercapacitores eletroquímicos simétricos, é de se esperar que tais circuitos elétricos não sejam capazes de simular na íntegra todos os fenômenos elétricos gerados pela difusão de íons e de transporte eletrônico que ocorrem em supercapacitores eletroquímicos. Desta forma as curvas teóricas de carga e descarga geradas pela análise no domínio do tempo dos circuitos elétricos anteriormente citados poderão apresentar poucos pontos em comum com as respectivas curvas experimentais obtidas por outras técnicas aplicadas na avaliação dos principais parâmetros de supercapacitores eletroquímicos simétricos.

Em virtude da análise dos circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_C(t))$  no domínio do tempo gerar curvas teóricas com poucos pontos em comum com as experimentais, infelizmente, não é possível obter os valores de  $ESR$ ,  $EPR$ ,  $C$  e  $k$  de um supercapacitor eletroquímico simétrico pela simples aplicação de



um conjunto de dados experimentais nas equações que geram as curvas teóricas. Restando apenas obter os valores aproximados de tais parâmetros elétricos por meio da inserção e ajustes consecutivos dos mesmos nas equações que simulam as curvas experimentais de carga e descarga, até que sejam obtidas curvas teóricas que venham a simular da forma mais fidedigna possível as respectivas curvas experimentais.

A maior ou menor proximidade de semelhança entre curvas teóricas e experimentais pode ser verificada quantitativamente por meio da análise do valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais tomados como referência.

Para o caso da simulação das curvas experimentais geradas pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores, tendo como base o circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , a variável independente tempo ( $t$ ) foi tomado como referência para avaliar quantitativamente o grau de similaridade entre curvas teóricas e experimentais, isto devido ao fato de não ser possível isolar a variável dependente “intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$ ”, que é a corrente elétrica presente nos ramos de um supercapacitor eletroquímico avaliado pela referida técnica, nas equações que possibilitam simular as curvas experimentais.

Na simulação das curvas galvanostáticas de um supercapacitor eletroquímico simétrico tendo como base o circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , novamente a variável tempo ( $t$ ) foi tomada como parâmetro quantitativo da similaridade entre curvas teóricas e experimentais devido ao fato da variável dependente  $U(t)$ , que é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático, não poder ser isolada nas equações que possibilitam simular as curvas anteriormente citadas.

E, na simulação das curvas de voltametria cíclica por meio do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , nem a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos ramos de entrada de um supercapacitor eletroquímico simétrico e nem o tempo de contabilização da variável  $i_1(t)$  puderam ser isolados nas equações que possibilitam simular um voltamograma, cabendo o uso de tabelas geratrizes.

Desta forma, algumas vezes, por uma questão de conveniência, como exemplificado pelos últimos três parágrafos, é necessário ver as horas de um relógio analógico como se o ponteiro dos segundos estivesse parado e os números e demais ponteiros girando em torno dele.

A obtenção das curvas teóricas por meio da análise do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  no domínio do tempo acaba provendo valores de  $EPR$ , de  $ESR$ , de  $C$  e de  $k$  que mudam em acordo com a técnica empregada na avaliação de um supercapacitor eletroquímico simétrico, o que se aplica às equações deduzidas nesta tese utilizadas para simular as curvas experimentais oriundas de cada uma das referidas técnicas.

Ocorre também do valor da  $EPR$  obtido pela técnica de autodescarga, do valor da  $ESR$  obtida por meio da técnica do ciclo galvanostático, do valor da capacitância fixa  $C$  obtido por meio da área do

voltamograma e o valor do índice da capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  obtido pela técnica da descarga em corrente contínua  $I$  ser, quase sempre, diferente do valor da  $EPR$ , da  $ESR$ , da capacitância fixa  $C$  e do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  obtido por meio da comparativa entre curvas teóricas e experimentais, ou, equivalentemente, obtido por meio do menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais do parâmetro tomado como referência, que como já mencionado, pode ser o tempo ou a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$ .

Como desvantagens da obtenção dos valores dos parâmetros elétricos  $ESR$ ,  $EPR$ ,  $C$  e  $k$  por meio da comparativa entre curvas teóricas e experimentais, tem-se o fato de que as curvas teóricas geradas pela análise do circuito elétrico  $2R(C+kU_c(t))$  no domínio do tempo dificilmente terão, como mencionado, todos seus pontos coincidentes aos das curvas experimentais, mesmo que o melhor ajuste de tais parâmetros elétricos seja conseguido. Isto pois o circuito  $2R(C+kU_c(t))$  dificilmente conseguirá representar um supercapacitor eletroquímico tão bem como o é capaz de fazer o circuito elétrico que representa uma linha de transmissão de energia elétrica, o qual é exemplificado por meio da Figura 4.2-1.

Figura 4.2-1 – Exemplo de circuito elétrico que representa uma linha de transmissão de energia elétrica.

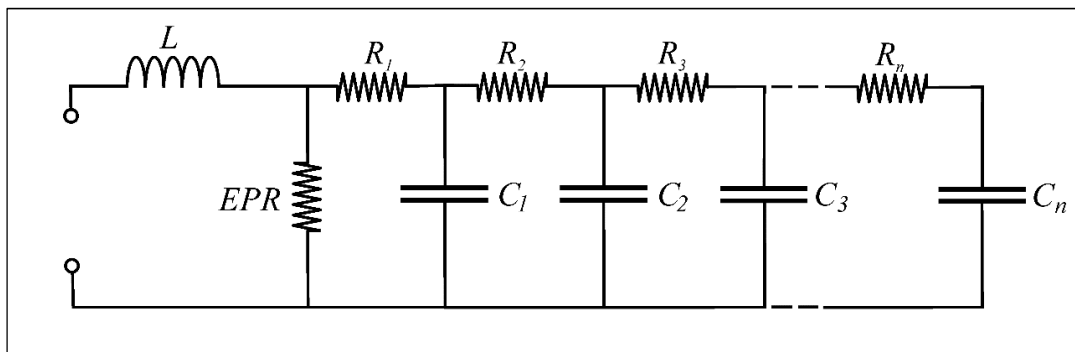


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

O circuito elétrico que representa uma linha de transmissão de energia elétrica possui um indutor que possibilita avaliar os efeitos da indutância de entrada  $L$ , a qual pode ser gerada nos terminais de um supercapacitor eletroquímico quando este é alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , ou então quando ocorrem oscilações na intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  devido à movimentação turbulenta de íons solvatados no eletrólito.

Nota-se por meio da Figura 4.2-1 que o circuito elétrico que representa uma linha de transmissão de energia elétrica possui um resistor elétrico em paralelo com seus terminais, sendo o mesmo indicado pela sigla  $EPR$ .

O resistor em paralelo com os terminais do circuito que representa uma linha de transmissão de energia elétrica visa simular a fuga de cargas elétricas para o referencial terra. Sendo que no caso de um supercapacitor eletroquímico simétrico o mesmo representa a migração de íons solvatados adsorvidos

em um dos eletrodos para o seio do eletrólito e conseqüente fuga de cargas elétricas de um para outro eletrodo devido aos processos eletroquímicos que produzem a autodescarga.

À direita do resistor elétrico indicado pela sigla *EPR* verifica-se um conjunto de  $n$  células, cada qual dotada de um resistor e de um capacitor, sendo que o resistor de cada uma das células representa a resistência ôhmica por unidade de comprimento dos condutores que constituem a linha de transmissão, e o capacitor representa a capacitância formada entre os condutores e entre os condutores e o referencial terra.

No caso de um supercapacitor eletroquímico a resistência de cada uma das células é representada pela resistência em série equivalente (*ESR*), a qual visa simular os fenômenos que causam a perda da energia elétrica que deveria ser armazenada no supercapacitor, contudo é perdida devido, principalmente, à dissipação térmica. E a capacitância de cada uma das células do circuito elétrico que representa uma linha de transmissão simula a capacitância dependente do potencial elétrico de um supercapacitor eletroquímico, já que cada uma é precedida por um resistor, o que significa que o primeiro capacitor da linha de transmissão terá mais cargas elétricas armazenadas que o  $n$ ésimo para um mesmo período de tempo de carga, isto é, desde que o mesmo não seja infinito.

É fato que o circuito elétrico que representa uma linha de transmissão cai como uma luva quando o assunto é simular curvas de carga e descarga e, por meio destas obter os principais parâmetros elétricos de um supercapacitor eletroquímico, pois possibilita gerar curvas teóricas que têm todos os pontos coincidentes aos das experimentais, de tal forma que a soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais do parâmetro tomado como referência tende a zero.

Infelizmente obter a equação por meio da qual é possível simular as curvas de carga e descarga de uma linha de transmissão de energia elétrica no domínio do tempo, principalmente quando a mesma é alimentada por uma fonte triangular  $\varepsilon(t)$ , é um desafio que vai aumentando de dificuldade à medida em que o número de células da mesma vai crescendo, isto pois cada célula, formada por um resistor e um capacitor, aumenta em  $n+1$  o grau da equação polinomial característica que precisa ser resolvida a fim de se obter a referida equação. Desta forma, por exemplo, se for desejado obter a equação por meio da qual é possível calcular o valor de  $i_1(t)$  presente em uma linha de transmissão de energia elétrica que possui quatro células, será necessário obter as raízes reais e positivas de uma equação polinomial de quinto grau.

**4.3 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_I(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  e descarregado por meio dos resistores  $R_{Co}$  e  $R_A$ .**

Considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , e, tomando-se como referência a Figura 4.3-1, por meio da qual exemplifica-se o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no referido circuito elétrico, o qual é alimentado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_I(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores .

No circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  a resistência em série equivalente (*ESR*) é representada pela resistência elétrica  $R_1$ , a resistência em paralelo equivalente (*EPR*) pela resistência elétrica  $R_2$ , a capacitância fixa pelo capacitor  $C$  e a capacitância dependente do potencial elétrico pelo capacitor de capacitância variável dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$ .

O circuito elétrico que foi empregado nesta tese para carregar e controlar a corrente elétrica inicial que circula por um supercapacitor eletroquímico simétrico é composto, essencialmente, por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ , por uma resistência elétrica de controle  $R_{Co}$ , a qual é empregada a fim de evitar sobrecargas no amperímetro e no supercapacitor eletroquímico, e por um amperímetro com resistência elétrica interna  $R_A$  utilizado para medir a intensidade da corrente elétrica nos processos de carga e descarga do supercapacitor.

Figura 4.3-1 – Processo de carga de um supercapacitor eletroquímico por meio de uma fonte de potencial elétrico constante no tempo considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  em série com uma resistência de controle  $R_{Co}$  e com a resistência interna  $R_A$  de um amperímetro empregado na apuração dos valores de  $i_1(t)$ .

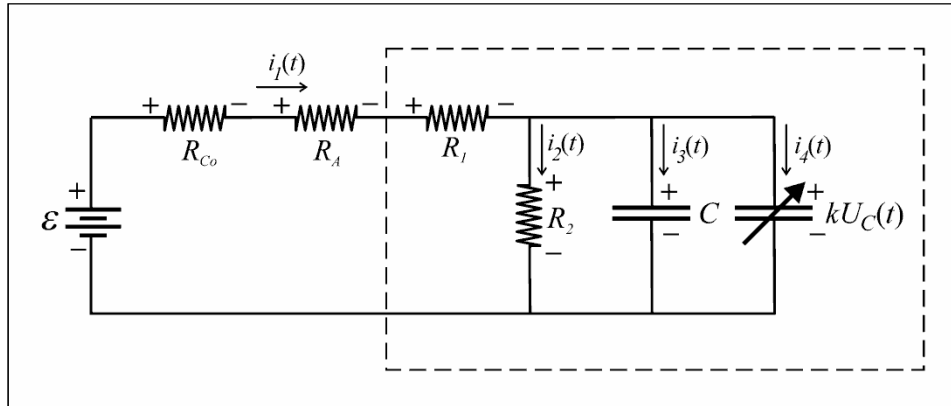


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com o circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  exemplificado por meio da Figura 4.3-1, verifica-se, para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no mesmo, que:

$$-\varepsilon + (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + U_C(t) = 0, \quad (4.3-1)$$

assim como:

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t) + i_4(t), \quad (4.3-2)$$

portanto:

$$-\varepsilon + (R_{Co} + R_A + R_1)(i_2(t) + i_3(t) + i_4(t)) + U_C(t) = 0. \quad (4.3-3)$$

Ocorre que:

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2}U_C(t), \quad (4.3-4)$$

$$i_3(t) = C \frac{d}{dt}U_C(t), \quad (4.3-5)$$

$$i_4(t) = kU_C(t) \frac{d}{dt}U_C(t). \quad (4.3-6)$$

O que implica:

$$-\varepsilon + (R_{Co} + R_A + R_1) \left( \frac{1}{R_2}U_C(t) + C \frac{d}{dt}U_C(t) + kU_C(t) \frac{d}{dt}U_C(t) \right) + U_C(t) = 0, \quad (4.3-7)$$

$$(R_{Co} + R_A + R_1) \left( \frac{1}{R_2}U_C(t) + C \frac{d}{dt}U_C(t) + kU_C(t) \frac{d}{dt}U_C(t) \right) + U_C(t) = \varepsilon, \quad (4.3-8)$$

$$kU_C(t) \frac{d}{dt}U_C(t) + C \frac{d}{dt}U_C(t) + \frac{1}{R_2}U_C(t) + \frac{U_C(t)}{R_{Co} + R_A + R_1} = \frac{\varepsilon}{R_{Co} + R_A + R_1}, \quad (4.3-9)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{kR_2} U_c(t) + \frac{U_c(t)}{k(R_{Co} + R_A + R_1)} = \frac{\varepsilon}{k(R_{Co} + R_A + R_1)}, \quad (4.3-10)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{kR_2(R_{Co} + R_A + R_1)} U_c(t) = \frac{\varepsilon}{k(R_{Co} + R_A + R_1)}. \quad (4.3-11)$$

A solução da equação diferencial ordinária (EDO) de primeira ordem não linear e homogênea apresentada por meio de (4.3-11) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.3-49) na página 47.

Com base na equação (4.3-11), tem-se que:

$$\left( kU_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) \right) + \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} U_c(t) = \frac{\varepsilon}{(R_{Co} + R_A + R_1)}, \quad (4.3-12)$$

$$(C + kU_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} U_c(t) = \frac{\varepsilon}{R_{Co} + R_A + R_1}, \quad (4.3-13)$$

$$(C + kU_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) = \frac{\varepsilon}{R_{Co} + R_A + R_1} - \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} U_c(t), \quad (4.3-14)$$

$$(C + kU_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) = \frac{1}{R_{Co} + R_A + R_1} \left( \varepsilon - \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{R_2} U_c(t) \right), \quad (4.3-15)$$

$$(C + kU_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) = \frac{R_2 \varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_c(t)}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}, \quad (4.3-16)$$

$$\frac{C + kU_c(t)}{R_2 \varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_c(t)} \frac{d}{dt} U_c(t) = \frac{1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}, \quad (4.3-17)$$

$$\frac{C + kU_c(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_c(t)} dU_c(t) = \frac{1}{R_2 R_{Co} (R_E + R_A + R_1)} dt, \quad (4.3-18)$$

$$\int \frac{C + kU_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)} dU_C(t) = \frac{1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt. \quad (4.3-19)$$

$$\int \frac{C + kU_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)} dU_C(t) = \frac{1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt. \quad (4.3-20)$$

A seguir impõe-se que:

$$\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t) = u(t). \quad (4.3-21)$$

Desta forma verifica-se que:

$$\frac{d}{dU_C(t)} [\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)] = -\frac{d}{dU_C(t)} u(t), \quad (4.3-22)$$

$$\frac{d}{dU_C(t)} \varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) \frac{d}{dU_C(t)} U_C(t) = -\frac{d}{dU_C(t)} u(t), \quad (4.3-23)$$

$$-(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) = -\frac{d}{dU_C(t)} u(t), \quad (4.3-24)$$

$$dU_C(t) = -\frac{1}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2} du(t). \quad (4.3-25)$$

Ocorre também que:

$$U_C(t) = \frac{\varepsilon R_2 - u(t)}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}. \quad (4.3-26)$$

Sendo assim, tem-se que:

$$\int \frac{C + k \left( \frac{\varepsilon R_2 - u(t)}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2} \right)}{u(t)} \left( -\frac{1}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2} du(t) \right) = \frac{1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt, \quad (4.3-27)$$

$$-\frac{1}{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2} \int \frac{C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k(\varepsilon R_2 - u(t))}{u(t)} du(t) = \frac{1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt, \quad (4.3-28)$$

$$\int \frac{C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2 - ku(t)}{u(t)} du(t) = -\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt, \quad (4.3-29)$$

$$C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) \int \frac{du(t)}{u(t)} + k\varepsilon R_2 \int \frac{du(t)}{u(t)} - k \int \frac{u(t)}{u(t)} du(t) = -\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt, \quad (4.3-30)$$

$$[C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2] \int \frac{du(t)}{u(t)} - k \int du(t) = -\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt, \quad (4.3-31)$$

$$[C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2] \ln(u(t)) - ku(t) = -\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t + c_1. \quad (4.3-32)$$

Ocorre que:

$$u(t) = \varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t). \quad (4.3-33)$$

Desta forma verifica-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} [C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t)] + \\ -k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t)] \end{array} \right\} = -\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t + c_1. \quad (4.3-34)$$

$$c_1 = \left\{ \begin{array}{l} [C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t)] + \\ -k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t)] + \frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t \end{array} \right\}. \quad (4.3-35)$$

Para  $t$  igual a  $t_{(iPC)}$  tem-se que  $U_C(t)$  é igual a  $U_C(t_{(iPC)})$ , desta forma constata-se que:

$$c_1 = \left\{ \begin{array}{l} [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})] + \\ -k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})] + \frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t_{(iPC)} \end{array} \right\}. \quad (4.3-36)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.3-35) na equação (4.3-36) verifica-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} [C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t)] + \\ -k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t)] + \frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})] + \\ -k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})] + \frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t_{(iPC)} \end{array} \right\}, \quad (4.3-37)$$



$$\left. \begin{aligned} & \left[ C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2 \right] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)] + \\ & - k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)] + \\ & - [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})] + \\ & + k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})] \end{aligned} \right\} = \quad (4.3-38)$$

$$\left[ \frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t_{iPC} - \frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t \right],$$

$$\left. \begin{aligned} & \left[ C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2 \right] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)] + \\ & - [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})] + \\ & - k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)] + k[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})] \end{aligned} \right\} = \quad (4.3-39)$$

$$\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} (t_{iPC} - t),$$

$$\left. \begin{aligned} & \left[ C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2 \right] \left\{ \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)] + \right. \\ & \left. - \ln[\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})] \right\} + \\ & - k\varepsilon R_2 + k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t) + k\varepsilon R_2 - k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC}) \end{aligned} \right\} = \quad (4.3-40)$$

$$\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} (t_{iPC} - t),$$

$$\left. \begin{aligned} & \left[ C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2) + k\varepsilon R_2 \right] \ln \left[ \frac{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})} \right] + \\ & k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t) - k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC}) \end{aligned} \right\} = \quad (4.3-41)$$

$$\frac{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} (t_{iPC} - t),$$

$$\frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2} \left\{ \begin{aligned} & [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln \left[ \frac{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})} \right] + \\ & k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \end{aligned} \right\} = (t_{iPC} - t), \quad (4.3-42)$$

$$\frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2} \left\{ \begin{aligned} & [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln \left[ \frac{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})} \right] + \\ & k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \end{aligned} \right\} = -(t - t_{iPC}), \quad (4.3-43)$$

$$-\frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2} \left\{ \begin{aligned} & [k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln \left[ \frac{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})} \right] + \\ & k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \end{aligned} \right\} = t - t_{iPC}, \quad (4.3-44)$$

$$t_{(iPC)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2} \left\{ \frac{[k\varepsilon R_2 + C(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)] \ln \left[ \frac{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})} \right]}{k(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)(U_C(t) - U_C(t_{iPC}))} \right\} = t, \quad (4.3-45)$$

$$t = t_{(iPC)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{(R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)^2} \left\{ \left( C + \frac{k\varepsilon R_2}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2} \right) \ln \left[ \frac{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t)}{\varepsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)U_C(t_{iPC})} \right] \right\}. \quad (4.3-46)$$

Referente à equação (4.3-46), tem-se que não é possível obter a solução analítica da mesma para  $U_C(t)$ , pois trata-se de um parâmetro elétrico que não pode ser medido de forma direta em um supercapacitor eletroquímico, seja este simétrico ou não, contudo é possível obter a solução analítica da referida equação para os valores teóricos de  $t$  tomando-se como referência os valores experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente no ramo que interliga um supercapacitor eletroquímico à fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ .

Desta forma, considerando-se o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , verifica-se que:

$$-\varepsilon + (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + U_C(t) = 0.$$

Também constata-se para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  que:

$$U_C(t) = \varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t), \quad (4.3-47)$$

assim como:

$$U_C(t_{iPC}) = \varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{iPC}). \quad (4.3-48)$$

Substituindo-se a expressão à direita das equações (4.3-47) e (4.3-48) na equação (4.3-46) verifica-se que:

$$t = t_{(iPC)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2} \left\{ k(R_{Co} + R_A + R_1)(i_1(t_{(iPC)}) - i_1(t)) + \left( C + \frac{k\epsilon R_2}{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2} \right) \ln \left\{ \frac{\epsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)[\epsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t)]}{\epsilon R_2 - (R_{Co} + R_A + R_1 + R_2)[\epsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(iPC)})]} \right\} \right\} \quad (4.3-49)$$

Por meio da equação (4.3-49) é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do processo de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores considerando-se que o supercapacitor eletroquímico simétrico alimentado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\epsilon$  pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\epsilon$ .

**Observação:** O significado dos termos da equação (4.3-49) são apresentados na página 53.

Reforça-se aqui a informação de que a resistência elétrica de controle  $R_{Co}$  objetiva evitar que o valor da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais do supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores seja superior ao fundo de escala do amperímetro, o que pode causar danos irreversíveis ao equipamento, assim como também causar danos irreparáveis ao supercapacitor eletroquímico.

Embora o valor do potencial elétrico  $\varepsilon$  seja ajustado na fonte para que o valor do referido parâmetro recomendado pelo fabricante do supercapacitor eletroquímico não seja ultrapassado, ou aquele que venha a causar decomposição do eletrólito (para o caso do supercapacitor eletroquímico ser produzido em laboratório), a resistência elétrica de controle  $R_{Co}$  deve ser utilizada.

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico através dos resistores  $R_{Co}$  e  $R_A$  quando de sua avaliação por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores, sendo que para obter a referida equação, toma-se como referência a Figura 4.3-2, por meio da qual exemplifica-se o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  através dos resistores  $R_A$  e  $R_{Co}$ .

Figura 4.3-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  através dos resistores  $R_A$  e  $R_{Co}$ .

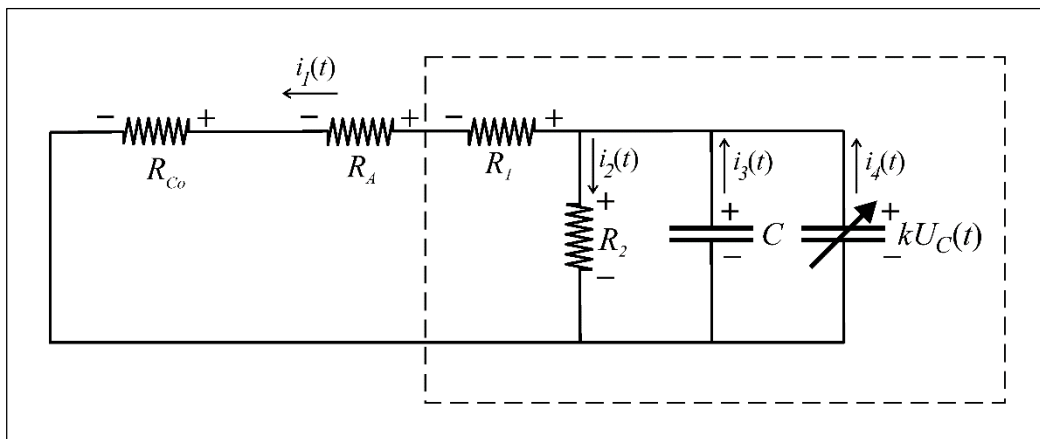


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com o circuito elétrico apresentado por meio da Figura 4.3-2 constata-se que:

$$-(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + U_C(t) = 0, \quad (4.3-50)$$

assim como:

$$i_1(t) + i_2(t) = i_3(t) + i_4(t), \quad (4.3-51)$$

$$i_1(t) = -i_2(t) + i_3(t) + i_4(t). \quad (4.3-52)$$

Portanto:

$$-(R_{C_0} + R_A + R_1)(-i_2(t) + i_3(t) + i_4(t)) + U_C(t) = 0. \quad (4.3-53)$$

Ocorre que a intensidade da corrente elétrica, a qual varia no tempo devido ao processo de descarga de um capacitor pode ser expressa da seguinte forma:

$$i(t) = -\frac{dq(t)}{dt}, \quad (4.3-54)$$

sendo que:

$$C = -\frac{dq(t)}{dU_C(t)}, \Rightarrow \quad (4.3-55)$$

$$dq(t) = -CdU_C(t). \quad (4.3-56)$$

Desta forma, constata-se que:

$$i(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.3-57)$$

Portanto, para o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  apresentado por meio da Figura 4.3-2, tem-se que:

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.3-58)$$

$$i_3(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.3-59)$$

$$i_4(t) = -kU_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.3-60)$$

Substituindo-se os termos à direita das equações (4.3-58), (4.3-59) e (4.3-60) na equação (4.3-53) constata-se que:

$$-(R_{C_0} + R_A + R_1) \left( -\frac{1}{R_2} U_C(t) - C \frac{d}{dt} U_C(t) - kU_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right) + U_C(t) = 0, \quad (4.3-61)$$

$$(R_{C_0} + R_A + R_1) \left( \frac{1}{R_2} U_C(t) + C \frac{d}{dt} U_C(t) + kU_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right) + U_C(t) = 0, \quad (4.3-62)$$

$$\frac{1}{R_2} U_C(t) + C \frac{d}{dt} U_C(t) + kU_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{1}{R_{C_0} + R_A + R_1} U_C(t) = 0, \quad (4.3-63)$$

$$C \frac{d}{dt} U_c(t) + k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{R_{Co} + R_A + R_1} U_c(t) + \frac{1}{R_2} U_c(t) = 0, \quad (4.3-64)$$

$$k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{R_{Co} + R_A + R_1} U_c(t) + \frac{1}{R_2} U_c(t) = 0, \quad (4.3-65)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{k} \left( \frac{1}{R_{Co} + R_A + R_1} + \frac{1}{R_2} \right) U_c(t) = 0, \quad (4.3-66)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{k R_2 (R_{Co} + R_A + R_1)} U_c(t) = 0. \quad (4.3-67)$$

A solução da EDO de primeira ordem não linear e homogênea apresentada por meio de (4.3-67) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.3-86) na página 52.

Em acordo com a equação (4.3-67) verifica-se que:

$$\left( U_c(t) + \frac{C}{k} \right) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_{Co} + R_A + R_1 + R_2}{k R_2 (R_{Co} + R_A + R_1)} U_c(t) = 0, \quad (4.3-68)$$

$$-\frac{R_2 (R_{Co} + R_A + R_1)}{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1} \left( \frac{C + k U_c(t)}{U_c(t)} \right) dU_c(t) = dt, \quad (4.3-69)$$

$$\frac{C + k U_c(t)}{U_c(t)} dU_c(t) = -\frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2 (R_{Co} + R_A + R_1)} dt, \quad (4.3-70)$$

$$C \int \frac{dU_c(t)}{U_c(t)} + k \int dU_c(t) = -\frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2 (R_{Co} + R_A + R_1)} \int dt, \quad (4.3-71)$$

$$C \ln(U_c(t)) + k U_c(t) = -\frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2 (R_{Co} + R_A + R_1)} t + c_2, \quad (4.3-72)$$

$$c_2 = C \ln(U_C(t)) + kU_C(t) + \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t. \quad (4.3-73)$$

Considerando-se que o início do processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  ocorre imediatamente ao término do processo de carga, tem-se que  $t_{(iPD)}$  é igual a  $t_{(PC)}$ , assim como  $U_C(t_{(iPD)})$  é igual a  $U_C(t_{(PC)})$ .

Desta maneira, verifica-se que:

$$c_2 = C \ln(U_C(t_{(iPD)})) + kU_C(t_{(iPD)}) + \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t_{(iPD)}. \quad (4.3-74)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.3-74) na equação (4.3-73), constata-se que:

$$C \ln(U_C(t)) + kU_C(t) + \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t = C \ln(U_C(t_{(iPD)})) + kU_C(t_{(iPD)}) + \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t_{(iPD)}, \quad (4.3-75)$$

$$C \ln(U_C(t)) + kU_C(t) - C \ln(U_C(t_{(iPD)})) - kU_C(t_{(iPD)}) = \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t_{(iPD)} - \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} t, \quad (4.3-76)$$

$$C(\ln(U_C(t)) - \ln(U_C(t_{(iPD)}))) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) = \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} (t_{(iPD)} - t), \quad (4.3-77)$$

$$C \ln\left(\frac{U_C(t)}{U_C(t_{(iPD)})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) = \frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} (t_{(iPD)} - t), \quad (4.3-78)$$

$$C \ln\left(\frac{U_C(t)}{U_C(t_{(iPD)})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) = -\frac{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1}{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)} (t - t_{(iPD)}), \quad (4.3-79)$$

$$-\frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1} \left[ C \ln\left(\frac{U_C(t)}{U_C(t_{(iPD)})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) \right] = t - t_{(iPD)}, \quad (4.3-80)$$

$$t_{(iPD)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1} \left[ C \ln\left(\frac{U_C(t)}{U_C(t_{(iPD)})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) \right] = t, \quad (4.3-81)$$

$$t = t_{(iPD)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1} \left[ C \ln \left( \frac{U_C(t)}{U_C(t_{(iPD)})} \right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) \right]. \quad (4.3-82)$$

Ocorre que não é possível avaliar o potencial elétrico  $U_C(t)$  de um supercapacitor eletroquímico, seja este simétrico ou não, porém é perfeitamente possível avaliar a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais do mesmo terminais por meio de um amperímetro. Desta forma, considerando-se o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , verifica-se que:

$$U_C(t) = -(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t), \quad (4.3-83)$$

o que implica:

$$U_C(t_{(iPD)}) = -(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(iPD)}). \quad (4.3-84)$$

Substituindo-se o termo à direita das equações (4.3-83) e (4.3-84) na equação (4.3-82) verifica-se que:

$$t_{(iPD)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1} \left[ C \ln \left[ \frac{-(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t)}{-(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(iPD)})} \right] + \right. \\ \left. + k \left[ -(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(iPD)}) \right] \right] = t, \quad (4.3-85)$$

$$t = t_{(iPD)} - \frac{R_2(R_{Co} + R_A + R_1)}{R_2 + R_{Co} + R_A + R_1} \left[ C \ln \left[ \frac{(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t)}{(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(iPD)})} \right] + k(R_{Co} + R_A + R_1)(i_1(t_{(iPD)}) - i_1(t)) \right]. \quad (4.3-86)$$

Por meio da equação (4.3-86) é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  obtidos no processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores considerando-se que o supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  inicialmente carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  e descarregado através das resistências  $R_{Co}$  e  $R_A$ .

Os valores teóricos de  $t$  são obtidos não só por meio da inserção dos valores experimentais de  $i_1(t)$  nas equações (4.3-49) e (4.3-86), mas também por meio da inserção dos valores de  $R_{Co}$ ,  $R_A$ ,  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ),  $C$  e  $k$  nas mesmas, sendo os valores de  $R_2$  ( $EPR$ ) e  $C$  obtidos inicialmente por meio de outras técnicas empregadas na análise de supercapacitores eletroquímicos e ajustados com os valores de  $R_1$  ( $ESR$ ) e  $k$  até que seja obtido o menor valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$ .



Referente às equações (4.3-49) e (4.3-86):

- $C$  é a capacitância fixa de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad ( $F$ );
- $i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ampère ( $A$ );
- $i_1(t_{iPC})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de carga; unidade: ampère ( $A$ );
- $i_1(t_{iPD})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de descarga; unidade: ampère ( $A$ );
- $k$  é o índice de capacitância dependente do potencial elétrico de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad por volt ( $FV^{-1}$ );
- $R_A$  é a resistência interna do amperímetro; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_{Co}$  é a resistência de controle; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente ( $ESR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_2$  representa a resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $t$  é o tempo decorrido no processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{iPC}$  é o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ ); e
- $t_{iPD}$  é o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ ).

Após a obtenção dos valores teóricos de  $t$ , basta atrelá-los aos respectivos valores experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  coletados durante os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores, gerando desta forma as tabelas dos valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  e, por meio destas, as curvas teóricas invertidas de  $t$  em função de  $i_1(t)$ .

### 4.3.1 – Dedução das equações por meio das quais é possível calcular o valor da *ESR* de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores.

O valor inicial de  $R_I$  (*ESR*) é obtido por meio da equação (4.3-1), a qual é repetida e desenvolvida a seguir:

$$-\varepsilon + (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + U_C(t) = 0,$$

desta forma, verifica-se que:

$$R_1 = \frac{\varepsilon - U_C(t_{iPC})}{i_1(t_{iPC})} - (R_{Co} + R_A). \quad (4.3.1-1)$$

Na equação (4.3.1-1)  $U_C(t_{iPC})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  ao início do processo de carga.

Dado o fato de que não é possível medir  $U_C(t_{iPC})$  em um supercapacitor eletroquímico, faz-se necessário que o processo de carga inicie com o mesmo totalmente descarregado, o que implica no fato de que  $U(t_{iPC})$ , que é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de carga, deve ser igual zero, impondo, desta forma, que  $U_C(t_{iPC})$  também seja igual a zero.

Desta forma a equação (4.3.1-1) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$R_1 = \frac{\varepsilon}{i_1(t_{iPC})} - (R_{Co} + R_A), \Rightarrow \quad (4.3.1-2)$$

$$ESR = \frac{\varepsilon}{i_1(t_{iPC})} - (R_{Co} + R_A). \quad (4.3.1-3)$$

Por meio da equação (4.3.1-3) é possível calcular o valor da *ESR* de um supercapacitor eletroquímico simétrico para o caso no qual o mesmo é carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ , isto é, desde que o mesmo esteja totalmente descarregado ao início do processo de carga.

Referente à equação (4.3.1-3):

- $ESR$  é a resistência em série equivalente de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $i_1(t_{(IPC)})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de carga; unidade: ampère (A);
- $R_A$  é a resistência interna do amperímetro; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_{Co}$  é a resistência de controle; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $\varepsilon$  é o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ ; unidade; volt (V).

O valor de  $ESR$  também pode ser obtido no ínfimo intervalo de tempo em que ocorre a mudança do processo de carga para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores.

Considerando-se que o potencial elétrico  $U_C(t)$  ao término do processo de carga e ao início do processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  sejam iguais, constata-se que:

$$U_C(t_{(IPC)}) = U_C(t_{(IPD)}). \quad (4.3.1-4)$$

Na equação (4.3.1-4)  $U_C(t_{(IPC)})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  ao final do processo de carga, e  $U_C(t_{(IPD)})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do referido capacitor ao início do processo de descarga.

Já foi demonstrado para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  que:

$$-\varepsilon + (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + U_C(t) = 0,$$

portanto, para o caso no qual  $t$  é igual a  $t_{(IPC)}$  tem-se que  $U_C(t)$  é igual a  $U_C(t_{(IPC)})$ , o que implica:

$$U_C(t_{(IPC)}) = \varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(IPC)}). \quad (4.3.1-5)$$

Também já foi demonstrado para o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  que:

$$(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t) + U_C(t) = 0,$$

logo, para  $t$  igual a  $t_{(IPD)}$  verifica-se que  $U_C(t)$  é igual a  $U_C(t_{(IPD)})$ , o que acarreta:

$$U_C(t_{(IPD)}) = -(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{(IPD)}). \quad (4.3.1-6)$$

Desta forma, constata-se que:

$$-(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{iPD}) = \varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t_{jPC}), \quad (4.3.1-7)$$

$$-(R_{Co} + R_A)i_1(t_{iPD}) - R_1i_1(t_{iPD}) = \varepsilon - (R_{Co} + R_A)i_1(t_{jPC}) - R_1i_1(t_{jPC}), \quad (4.3.1-8)$$

$$-R_1i_1(t_{iPD}) + R_1i_1(t_{jPC}) = \varepsilon - (R_{Co} + R_A)i_1(t_{jPC}) + (R_{Co} + R_A)i_1(t_{iPD}), \quad (4.3.1-9)$$

$$R_1(i_1(t_{jPC}) - i_1(t_{iPD})) = \varepsilon + (R_{Co} + R_A)(i_1(t_{iPD}) - i_1(t_{jPC})), \quad (4.3.1-10)$$

$$R_1 = \frac{\varepsilon + (R_{Co} + R_A)(i_1(t_{iPD}) - i_1(t_{jPC}))}{i_1(t_{jPC}) - i_1(t_{iPD})}, \Rightarrow \quad (4.3.1-11)$$

$$ESR = \frac{\varepsilon + (R_{Co} + R_A)(i_1(t_{iPD}) - i_1(t_{jPC}))}{i_1(t_{jPC}) - i_1(t_{iPD})}. \quad (4.3.1-12)$$

Por meio da equação (4.3.1-12) é possível calcular o valor de *ESR* com base nos valores da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  ao final do processo de carga e ao início do processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores.

Referente à equação (4.3.1-12):

- ESR* é a resistência em série equivalente de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ampère (A);
- $i_1(t_{jPC})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao final do processo de carga; unidade: ampère (A);
- $R_A$  é a resistência interna do amperímetro; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_{Co}$  é a resistência de controle; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente (*ESR*) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $t_{jPC}$  é o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico é finalizado; unidade: segundo (s); e
- $\varepsilon$  é o potencial elétrico existente entre os terminais da fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ ; unidade: volt (V).

### 4.3.2 – Capacitância total de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores.

Nota-se que a capacitância total ( $C_T$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico é composta pela soma entre a capacitância fixa e a capacitância dependente do potencial elétrico, sendo esta última alterada a cada instante do processo de carga ou do processo de descarga do referido componente elétrico, desta forma, é possível afirmar que:

$$C_T = C + k \int_{U_C(t_{IPC})}^{U_C(t_{JPC})} dU_C(t), \quad (4.3.2-1)$$

$$C_T = C + k \int_{i_1(t_{IPC})}^{i_1(t_{JPC})} d(\varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t)), \quad (4.3.2-2)$$

$$C_T = C + k \left[ \int_{i_1(t_{IPC})}^{i_1(t_{JPC})} d\varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1) \int_{i_1(t_{IPC})}^{i_1(t_{JPC})} di_1(t) \right], \quad (4.3.2-3)$$

$$C_T = C - k(R_{Co} + R_A + R_1) \int_{i_1(t_{IPC})}^{i_1(t_{JPC})} di_1(t). \quad (4.3.2-4)$$

Ou então que:

$$C_T = C + k \int_{U_C(t_{IPC})}^{U_C(t_{JPC})} dU_C(t), \quad (4.3.2-5)$$

$$C_T = C - k(R_{Co} + R_A + R_1) \int_{i_1(t_{IPC})}^{i_1(t_{JPD})} di_1(t). \quad (4.3.2-6)$$

Pela impossibilidade de isolar  $i_1(t)$  nas equações por meio das quais é possível calcular os valores teóricos de tal variável nos processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores, resta obter de forma aproximada o valor total da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  de um supercapacitor eletroquímico, sendo a mesma conseguida por meio da soma entre os valores de  $\varepsilon - (R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t)$  para cada um dos valores de  $i_1(t)$  coletados durante o processo de carga do supercapacitor eletroquímico simétrico, ou por meio da soma entre os valores de  $-(R_{Co} + R_A + R_1)i_1(t)$  para cada um dos valores de  $i_1(t)$  coletados durante o processo de descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico.

**4.4 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ .**

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático durante seu processo de carga, sendo que para tanto toma-se como referência a Figura 4.4-1, por meio da qual exemplifica-se o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado uma fonte de corrente contínua  $I$ .

Figura 4.4-1 – Processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ .

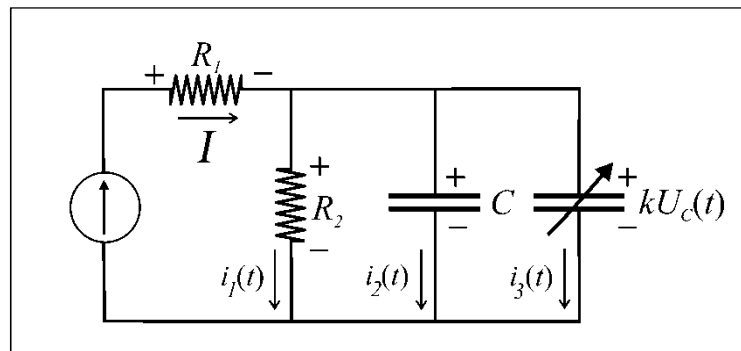


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com a Figura 4.4-1 constata-se que:

$$U(t) = R_1 I + R_2 i_1(t), \quad (4.4-1)$$

assim como:

$$U(t) = R_1 I + U_C(t). \quad (4.4-2)$$

Desta forma verifica-se que:

$$R_1 I + U_C(t) = R_1 I + R_2 i_1(t), \quad (4.4-3)$$

$$U_C(t) = R_2 i_1(t). \quad (4.4-4)$$

Ocorre que:

$$I = i_1(t) + i_2(t) + i_3(t), \Rightarrow \quad (4.4-5)$$

$$i_1(t) = I - i_2(t) - i_3(t). \quad (4.4-6)$$

Assim como:

$$i_2(t) = C \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.4-7)$$

$$i_3(t) = k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.4-8)$$

Desta maneira tem-se que:

$$U_C(t) = R_2 (I - i_2(t) - i_3(t)), \quad (4.4-9)$$

$$U_C(t) = R_2 \left( I - C \frac{d}{dt} U_C(t) - k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right), \quad (4.4-10)$$

$$R_2 \left( I - C \frac{d}{dt} U_C(t) - k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right) - U_C(t) = 0, \quad (4.4-11)$$

$$R_2 I - R_2 C \frac{d}{dt} U_C(t) - k R_2 U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) - U_C(t) = 0, \quad (4.4-12)$$

$$- R_2 C \frac{d}{dt} U_C(t) - k R_2 U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) - U_C(t) = -R_2 I, \quad (4.4-13)$$

$$R_2 C \frac{d}{dt} U_C(t) + k R_2 U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + U_C(t) = R_2 I, \quad (4.4-14)$$

$$k R_2 U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + R_2 C \frac{d}{dt} U_C(t) + U_C(t) = R_2 I, \quad (4.4-15)$$

$$U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_2 C}{k R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{1}{k R_2} U_C(t) = \frac{R_2 I}{k R_2}, \quad (4.4-16)$$

$$U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{1}{k R_2} U_C(t) = \frac{I}{k}. \quad (4.4-17)$$

A solução da EDO de primeira ordem não linear e homogênea apresentada por meio de (4.4-17) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.4-55) na página 63.

Em acordo com a equação (4.4-17) verifica-se que:

$$kU_c(t)\frac{d}{dt}U_c(t) + C\frac{d}{dt}U_c(t) + \frac{1}{R_2}U_c(t) = I, \quad (4.4-18)$$

$$kU_c(t)\frac{d}{dt}U_c(t) + C\frac{d}{dt}U_c(t) = I - \frac{1}{R_2}U_c(t), \quad (4.4-19)$$

$$(C + kU_c(t))\frac{d}{dt}U_c(t) = I - \frac{1}{R_2}U_c(t), \quad (4.4-20)$$

$$(C + kU_c(t))\frac{d}{dt}U_c(t) = \frac{R_2I - U_c(t)}{R_2}, \quad (4.4-21)$$

$$\frac{C + kU_c(t)}{R_2I - U_c(t)}dU_c(t) = \frac{1}{R_2}dt. \quad (4.4-22)$$

A seguir impõe-se que:

$$R_2I - U_c(t) = \varphi(t), \quad (4.4-23)$$

o que implica:

$$\frac{d}{dU_c(t)}(R_2I - U_c(t)) = \frac{d}{dU_c(t)}\varphi(t), \quad (4.4-24)$$

$$\frac{d}{dU_c(t)}R_2I - \frac{d}{dU_c(t)}U_c(t) = \frac{d}{dU_c(t)}\varphi(t), \quad (4.4-25)$$

$$-1 = \frac{d}{dU_c(t)}\varphi(t), \quad (4.4-26)$$

$$dU_c(t) = -d\varphi(t). \quad (4.4-27)$$

Tem-se também que:

$$U_c(t) = R_2I - \varphi(t), \quad (4.4-28)$$



desta forma verifica-se que:

$$-\frac{C+k(R_2I-\varphi(t))}{\varphi(t)}d\varphi(t)=\frac{1}{R_2}dt, \quad (4.4-29)$$

$$\frac{C}{\varphi(t)}d\varphi(t)+\frac{kR_2I}{\varphi(t)}d\varphi(t)-\frac{k\varphi(t)}{\varphi(t)}d\varphi(t)=-\frac{1}{R_2}dt, \quad (4.4-30)$$

$$\frac{C}{\varphi(t)}d\varphi(t)-\frac{k\varphi(t)}{\varphi(t)}d\varphi(t)+\frac{kR_2I}{\varphi(t)}d\varphi(t)=-\frac{1}{R_2}dt, \quad (4.4-31)$$

$$(C+kR_2I)\frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)}-kd\varphi(t)=-\frac{1}{R_2}dt, \quad (4.4-32)$$

$$(C+kR_2I)\int\frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)}-k\int d\varphi(t)=-\frac{1}{R_2}\int dt, \quad (4.4-33)$$

$$(C+kR_2I)\ln(\varphi(t))-k\varphi(t)=-\frac{1}{R_2}t+c_1, \quad (4.4-34)$$

$$(C+kR_2I)\ln(R_2I-U_C(t))-k(R_2I-U_C(t))=-\frac{1}{R_2}t+c_1, \quad (4.4-35)$$

$$(C+kR_2I)\ln(R_2I-U_C(t))-k(R_2I-U_C(t))+\frac{1}{R_2}t=c_1. \quad (4.4-36)$$

Para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ , verifica-se que para  $t$  igual a  $t_{(iPC)}$  ocorre de  $U_C(t)$  ser igual a  $U_C(t_{(iPC)})$ .

Desta forma, tem-se que:

$$c_1=(C+kR_2I)\ln(R_2I-U_C(t_{(iPC)}))-k(R_2I-U_C(t_{(iPC)}))+\frac{1}{R_2}t_{(iPC)}. \quad (4.4-37)$$

Substituindo o termo à direita da equação (4.4-20) na equação (4.4-21) verifica-se que:

$$\left[ \begin{array}{l} (C+kR_2I)\ln(R_2I-U_C(t))+ \\ -k(R_2I-U_C(t))+ \\ +\frac{1}{R_2}t \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} (C+kR_2I)\ln(R_2I-U_C(t_{(iPC)}))+ \\ -k(R_2I-U_C(t_{(iPC)}))+ \\ +\frac{1}{R_2}t_{(iPC)} \end{array} \right], \quad (4.4-38)$$

$$\left[ \begin{array}{l} (C + kR_2I)\ln(R_2I - U_C(t)) + \\ -k(R_2I - U_C(t)) + \\ -(C + kR_2I)\ln(R_2I - U_C(t_{iPC})) + \\ +k(R_2I - U_C(t_{iPC})) \end{array} \right] = \frac{1}{R_2}t_{iPC} - \frac{1}{R_2}t, \quad (4.4-39)$$

$$\left[ \begin{array}{l} (C + kR_2I)\ln(R_2I - U_C(t)) + \\ -(C + kR_2I)\ln(R_2I - U_C(t_{iPC})) + \\ +k(R_2I - U_C(t_{iPC})) + \\ -k(R_2I - U_C(t)) \end{array} \right] = \frac{1}{R_2}(t_{iPC} - t), \quad (4.4-40)$$

$$\left[ \begin{array}{l} (C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + \\ +kR_2I - kU_C(t_{iPC}) - kR_2I + kU_C(t) \end{array} \right] = \frac{1}{R_2}(t_{iPC} - t), \quad (4.4-41)$$

$$(C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) - kU_C(t_{iPC}) + kU_C(t) = \frac{1}{R_2}(t_{iPC} - t), \quad (4.4-42)$$

$$(C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) = \frac{1}{R_2}(t_{iPC} - t), \quad (4.4-43)$$

$$\frac{1}{R_2}(t_{iPC} - t) = (C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPC})), \quad (4.4-44)$$

$$t_{iPC} - t = R_2 \left[ (C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \right], \quad (4.4-45)$$

$$-t = -t_{iPC} + R_2 \left[ (C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \right], \quad (4.4-46)$$

$$t = t_{iPC} - R_2 \left[ (C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \right]. \quad (4.4-47)$$

$$t = t_{iPC} - R_2 \left[ (C + kR_2I)\ln\left(\frac{R_2I - U_C(t)}{R_2I - U_C(t_{iPC})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPC})) \right]. \quad (4.4-48)$$

Por meio da equação (4.4-48) é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U_C(t)$  para o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático.

Ocorre que não é possível avaliar o potencial elétrico  $U_C(t)$  de um supercapacitor eletroquímico, seja este simétrico ou não, contudo é perfeitamente possível avaliar o potencial elétrico  $U(t)$  existente entre seus terminais, desta forma, considerando-se que:

$$U(t) = R_1 I + R_2 i_1(t), \quad (4.4-49)$$

assim como:

$$i_1(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.4-50)$$

verifica-se que:

$$U(t) = R_1 I + R_2 \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.4-51)$$

$$U_C(t) = U(t) - R_1 I. \quad (4.4-52)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.4-52) na equação (4.4-48), assim como considerando-se que:

$$U_C(t_{(iPC)}) = U(t_{(iPC)}) - R_1 I, \quad (4.4-53)$$

verifica-se que:

$$t = t_{(iPC)} - R_2 \left[ (C + kR_2 I) \ln \left( \frac{R_2 I - U(t) + R_1 I}{R_2 I - U(t_{(iPC)}) + R_1 I} \right) + k(U(t) - R_1 I - U(t_{(iPC)}) + R_1 I) \right], \quad (4.4-54)$$

$$t = t_{(iPC)} - R_2 \left\{ (C + kR_2 I) \ln \left[ \frac{(R_1 + R_2) I - U(t)}{(R_1 + R_2) I - U(t_{(iPC)})} \right] + k(U(t) - U(t_{(iPC)})) \right\}. \quad (4.4-55)$$

Por meio da equação (4.4-55) é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$  obtidos durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático considerando-se que o supercapacitor pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  está sendo alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ .

**Observação:** O significado dos termos da equação (4.4-55) são apresentados nas páginas 69 e 70.

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível obter os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático durante seu processo de descarga. Sendo que para tanto, toma-se como referência a Figura 4.4-2, por meio da qual exemplifica-se o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  auxiliado por uma fonte de corrente contínua  $I$ .

Figura 4.4-2 – Processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ .

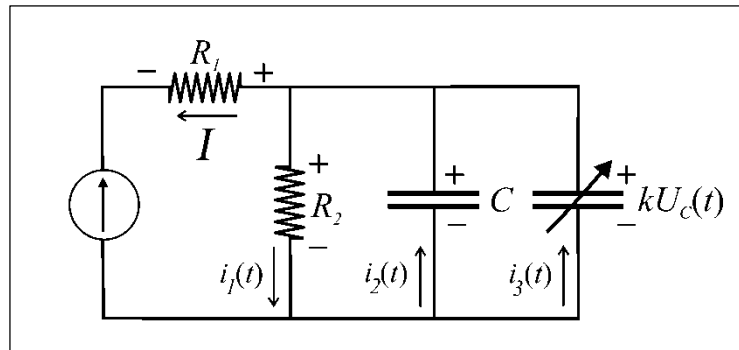


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com a Figura 4.4-2 verifica-se que:

$$U(t) = -R_1 I + R_2 i_1(t). \quad (4.4-56)$$

Assim como:

$$U_C(t) = R_2 i_1(t), \quad (4.4-57)$$

desta forma, verifica-se que:

$$I + i_1(t) = i_2(t) + i_3(t), \Rightarrow \quad (4.4-58)$$

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t) - I. \quad (4.4-59)$$

Ocorre para o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  que:

$$i_2(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.4-60)$$

$$i_3(t) = -kU_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.4-61)$$

Portanto, verifica-se que:

$$U(t) = -R_1 I + R_2 (i_2(t) + i_3(t) - I). \quad (4.4-62)$$

$$U(t) = -R_1 I + R_2 \left( -C \frac{d}{dt} U_c(t) - k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) - I \right). \quad (4.4-63)$$

$$-R_2 C \frac{d}{dt} U_c(t) - k R_2 U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) - U_c(t) = R_2 I, \quad (4.4-64)$$

$$k R_2 U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + R_2 C \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t) = -R_2 I, \quad (4.4-65)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_2 C}{k R_2} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{k R_2} U_c(t) = -\frac{R_2 I}{k R_2}, \quad (4.4-66)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{k R_2} U_c(t) = -\frac{I}{k}. \quad (4.4-67)$$

A solução da EDO de primeira ordem não linear e homogênea apresentada por meio de (4.4-67) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.4-103) na página 69.

Em acordo com a equação (4.4-67) verifica-se que:

$$k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{R_2} U_c(t) = -I, \quad (4.4-68)$$

$$(C + k U_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{1}{R_2} U_c(t) = -I, \quad (4.4-69)$$

$$(C + k U_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) = -\frac{1}{R_2} U_c(t) - I, \quad (4.4-70)$$

$$(C + k U_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) = -\frac{U_c(t) + R_2 I}{R_2}, \quad (4.4-71)$$

$$\frac{C + k U_c(t)}{U_c(t) + R_2 I} dU_c(t) = -\frac{1}{R_2} dt. \quad (4.4-72)$$

A seguir impõe-se que:

$$U_c(t) + R_2 I = \varphi(t), \quad (4.4-73)$$

o que implica:

$$\frac{d}{dU_c(t)}(U_c(t) + R_2 I) = \frac{d}{dU_c(t)} \varphi(t), \quad (4.4-74)$$

$$\frac{d}{dU_c(t)} U_c(t) + \frac{d}{dU_c(t)} R_2 I = \frac{d}{dU_c(t)} \varphi(t), \quad (4.4-75)$$

$$1 = \frac{d}{dU_c(t)} \varphi(t), \quad (4.4-76)$$

$$dU_c(t) = d\varphi(t). \quad (4.4-77)$$

Ocorre que:

$$dU_c(t) = d\varphi(t). \quad (4.4-77)$$

Desta forma constata-se que:

$$\frac{C + k(\varphi(t) - R_2 I)}{\varphi(t)} d\varphi(t) = -\frac{1}{R_2} dt, \quad (4.4-79)$$

$$\frac{C - kR_2 I + k\varphi(t)}{\varphi(t)} d\varphi(t) = -\frac{1}{R_2} dt, \quad (4.4-80)$$

$$(C - kR_2 I) \frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)} + k d\varphi(t) = -\frac{1}{R_2} dt, \quad (4.4-81)$$

$$(C - kR_2 I) \int \frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)} + k \int d\varphi(t) = -\frac{1}{R_2} \int dt, \quad (4.4-82)$$

$$(C - kR_2 I) \ln(\varphi(t)) + k\varphi(t) = -\frac{1}{R_2} t + c_2, \quad (4.4-83)$$

$$(C - kR_2 I) \ln(R_2 I + U_c(t)) + k(R_2 I + U_c(t)) = -\frac{1}{R_2} t + c_2, \quad (4.4-84)$$

$$(C - kR_2 I) \ln(R_2 I + U_c(t)) + k(R_2 I + U_c(t)) + \frac{1}{R_2} t = c_2. \quad (4.4-85)$$

Para obter a expressão da constante  $c_2$ , considera-se que o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_c(t))$  ocorre em  $t$  igual a  $t_{(iPD)}$ , e que para tal condição  $U_c(t)$  é igual a  $U_c(t_{(iPD)})$ .

Desta forma, verifica-se que:

$$c_2 = (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t_{iPD})) + k(R_2I + U_C(t_{iPD})) + \frac{1}{R_2} t_{iPD}. \quad (4.4-86)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.4-86) na equação (4.4-86) constata-se que:

$$\left[ \begin{array}{l} (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t)) + \\ + k(R_2I + U_C(t)) + \\ + \frac{1}{R_2} t \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t_{iPD})) + \\ + k(R_2I + U_C(t_{iPD})) + \\ + \frac{1}{R_2} t_{iPD} \end{array} \right], \quad (4.4-87)$$

$$\left[ \begin{array}{l} (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t)) + \\ + k(R_2I + U_C(t)) + \\ - (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t_{iPD})) + \\ - k(R_2I + U_C(t_{iPD})) \end{array} \right] = \frac{1}{R_2} t_{iPD} - \frac{1}{R_2} t, \quad (4.4-88)$$

$$\left[ \begin{array}{l} (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t)) + \\ - (C - kR_2I) \ln(R_2I + U_C(t_{iPD})) \\ + k(R_2I + U_C(t)) - k(R_2I + U_C(t_{iPD})) \end{array} \right] = \frac{1}{R_2} (t_{iPD} - t), \quad (4.4-89)$$

$$\left[ \begin{array}{l} (C - kR_2I) \ln\left(\frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{iPD})}\right) + \\ + kR_2I + kU_C(t) - kR_2I - kU_C(t_{iPD}) \end{array} \right] = \frac{1}{R_2} (t_{iPD} - t), \quad (4.4-90)$$

$$(C - kR_2I) \ln\left(\frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{iPD})}\right) + kU_C(t) - kU_C(t_{iPD}) = \frac{1}{R_2} (t_{iPD} - t), \quad (4.4-91)$$

$$(C - kR_2I) \ln\left(\frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{iPD})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPD})) = \frac{1}{R_2} (t_{iPD} - t), \quad (4.4-92)$$

$$\frac{1}{R_2} (t_{iPD} - t) = (C - kR_2I) \ln\left(\frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{iPD})}\right) + k(U_C(t) - U_C(t_{iPD})), \quad (4.4-93)$$

$$t_{(iPD)} - t = R_2 \left[ (C - kR_2I) \ln \left( \frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{(iPD)})} \right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) \right], \quad (4.4-94)$$

$$-t = -t_{(iPD)} + R_2 \left[ (C - kR_2I) \ln \left( \frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{(iPD)})} \right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) \right], \quad (4.4-95)$$

$$t = t_{(iPD)} - R_2 \left[ (C - kR_2I) \ln \left( \frac{R_2I + U_C(t)}{R_2I + U_C(t_{(iPD)})} \right) + k(U_C(t) - U_C(t_{(iPD)})) \right]. \quad (4.4-96)$$

Por meio da equação (4.4-96) é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U_C(t)$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático.

Considerando-se que não é possível medir o potencial elétrico  $U_C(t)$  de um supercapacitor eletroquímico simétrico, contudo é perfeitamente possível medir o valor do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais do mesmo, assim como considerando-se que:

$$U(t) = -R_1I + R_2i_1(t), \quad (4.4-97)$$

e, também que:

$$i_1(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.4-98)$$

verifica-se que:

$$U(t) = -R_1I + R_2 \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.4-99)$$

$$U_C(t) = U(t) + R_1I. \quad (4.4-100)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.4-100) na equação (4.4-96), assim como ponderando-se que:

$$U_C(t_{(iPD)}) = U(t_{(iPD)}) + R_1I, \quad (4.4-101)$$

verifica-se que:

$$t = t_{(iPD)} - R_2 \left[ (C - kR_2I) \ln \left( \frac{R_2I + U(t) + R_1I}{R_2I + U(t_{(iPD)}) + R_1I} \right) + k(U(t) + R_1I - U(t_{(iPD)}) - R_1I) \right], \quad (4.4-102)$$



$$t = t_{(iPD)} - R_2 \left\{ (C - kR_2 I) \ln \left[ \frac{U(t) + (R_1 + R_2)I}{U(t_{(iPD)}) + (R_1 + R_2)I} \right] + k(U(t) - U(t_{(iPD)})) \right\}. \quad (4.4-103)$$

Por meio da equação (4.4-103) é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$  obtidos durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  descarregado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua  $I$ .

Nas equações (4.4-55) e (4.4-103) os valores teóricos de  $t$  são obtidos pela inserção dos valores experimentais de  $U(t)$  nas mesmas em conjunto com os valores de  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ),  $C$  e  $k$ , sendo os valores de  $R_2$  ( $EPR$ ) e  $C$  obtidos inicialmente por meio de outras técnicas empregadas na análise de supercapacitores eletroquímicos e ajustados em conjunto com os valores de  $R_1$  ( $ESR$ ) e  $k$  até que seja obtido o menor valor da soma dos módulos das diferenças entre valores teóricos e experimentais de  $t$ .

Referente às equações (4.4-55) e (4.4-103):

- $C$  é a capacitância fixa de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad ( $F$ );
- $I$  é a intensidade da corrente elétrica ofertada pela fonte de corrente contínua  $I$  (neste caso a fonte do galvanostato); unidade: ampère ( $A$ );
- $k$  é o índice de capacitância dependente do potencial elétrico de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad por volt ( $FV^{-1}$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente ( $ESR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_2$  representa a resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $t$  é o tempo decorrido no processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{(iPC)}$  é o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{(iPD)}$  é o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $U(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: volt ( $V$ );
- $U(t_{(iPC)})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de carga; unidade: volt ( $V$ ); e

$U(t_{iPD})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de descarga; unidade: volt (V).

Após a obtenção dos valores teóricos de  $t$ , basta atrelá-los aos respectivos valores experimentais do potencial elétrico  $U(t)$  coletados durante os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático, e, desta forma, gerar as tabelas e as curvas teóricas invertidas de  $t$  em função de  $U(t)$ .

#### 4.4.1 – Dedução da equação por meio da qual é possível calcular o valor da *ESR* de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostato.

O valor da resistência equivalente em série (*ESR*) de um supercapacitor eletroquímico simétrico, representada por  $R_1$  nos circuitos elétricos apresentados por meio das Figuras 4.4-1 e 4.4-2, pode ser obtido considerando-se que o circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  representa de forma simplista um supercapacitor eletroquímico simétrico, e que a intensidade da corrente elétrica  $I$  e o potencial elétrico  $U_C(t)$  são mantidos durante o ínfimo intervalo de tempo no qual ocorre a mudança do processo de carga para o de descarga do capacitor de capacitância fixa contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , assim como considerando-se que em tal ínfimo intervalo de tempo ocorre uma abrupta variação do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , e, portanto, entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático.

Desta forma, considerando-se que:

$$U_C(t_{jPC}) = U(t_{jPC}) - R_1 I, \quad (4.4.1-1)$$

assim como:

$$U_C(t_{iPD}) = U(t_{iPD}) - R_1 I, \quad (4.4.1-2)$$

verifica-se que:

$$U_C(t_{jPC}) = U(t_{jPC}) - R_1 I, \quad (4.4.1-3)$$

$$R_1 I + R_1 I = U(t_{jPC}) - U(t_{iPD}), \quad (4.4.1-4)$$

$$R_1 I + R_1 I = U(t_{jPC}) - U(t_{iPD}), \quad (4.4.1-5)$$

$$2R_1 I = U(t_{jPC}) - U(t_{iPD}), \quad (4.4.1-6)$$

$$2R_1 I = U(t_{jPC}) - U(t_{iPD}), \quad (4.4.1-7)$$

$$ESR = \frac{U(t_{jPC}) - U(t_{iPD})}{2 I}. \quad (4.4.1-8)$$

Por meio da equação (4.4.1-8) é possível calcular o valor da *ESR* de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático.

Referente à equação (4.4.1-8):

$ESR$  é resistência em série equivalente:

$I$  é a intensidade da corrente elétrica ofertada pela fonte de corrente contínua  $I$  (neste caso a fonte do galvanostato); unidade: ampère (A);

$U(t_{fPC})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meia da técnica do ciclo galvanostático ao final do processo de carga; unidade: volt (V); e

$U(t_{iPD})$  é o potencial elétrico existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meia da técnica do ciclo galvanostático ao início do processo de descarga; unidade: volt (V).

## 4.5 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo dos circuitos elétricos $2RC$ e $2R(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .

### 4.5.1 – Voltametria cíclica e fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .

A voltametria cíclica é realizada por meio de um potenciostato que produz entre seus terminais um potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  regido por um sinal triangular, o qual pode ser ajustado em termos de inclinação e de valor máximo.

A inclinação do sinal triangular é controlada por meio do parâmetro chamado taxa de varredura  $\beta$ , também tratado por taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo, sendo este responsável pela inclinação do sinal triangular, já que representa o coeficiente angular de uma reta.

O sinal triangular referente ao semiciclo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica pode ser plotado por meio da equação

$$\varepsilon(t) = \beta(t - t_{(IPC)}),$$

sendo que  $t_{(IPC)} \leq t \leq (t_{(IPC)} + t_{(SC)})$ , e o sinal triangular referente ao semiciclo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica pode ser plotado por meio da equação

$$\varepsilon(t) = \beta(t_{(IPD)} + t_{(SC)} - t),$$

sendo que  $t_{(IPD)} \leq t \leq (t_{(IPD)} + t_{(SC)})$ .

No parágrafo anterior a sigla  $t_{(SC)}$  representa o tempo de duração de um semiciclo de carga ou de descarga de um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica.

A sigla  $t_{(IPC)}$  representa o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica tem início e a sigla  $t_{(IPD)}$  indica o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica tem início, sendo que para um ciclo completo  $t_{(PC)}$  é igual a  $t_{(PD)}$ .

O tempo de um semiciclo  $t_{(SC)}$  de carga é o tempo necessário para carregar um supercapacitor eletroquímico simétrico por meio da técnica de voltametria cíclica até que o valor máximo de potencial elétrico  $\beta t_{(SC)}$  recomendado pelo fabricante, ou aquele que evite a degradação do eletrólito caso o mesmo seja produzido em laboratório, seja atingido.

O tempo de um semiciclo de descarga é o tempo necessário para que um supercapacitor eletroquímico simétrico seja totalmente descarregado por meio da técnica de voltametria cíclica.

O termo  $\beta$  contido nas duas últimas equações representa a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo empregada na técnica de voltametria cíclica, tendo unidade em volt por segundo ( $Vs^{-1}$ ). Sendo assim, por exemplo,  $\beta$  pode ser igual a  $1 mVs^{-1}$ ,  $2 mVs^{-1}$ ,  $10 mVs^{-1}$ ,  $100 mVs^{-1}$  etc.

Ocorre também do sinal triangular gerado pelo potenciostato empregado na técnica de voltametria cíclica apresentar valores de potencial elétrico que variam entre valores nulos, positivos e negativos, sendo que este tipo de sinal não foi utilizado nesta tese.

Um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser submetido a vários ciclos consecutivos de carga e descarga por meio da técnica de voltametria cíclica a fim de verificar qual seu comportamento em termos de dissipação de energia elétrica em térmica, assim como analisar a variação da *ESR*, da *EPR* e da capacitância fixa  $C$  ao longo de vários ciclos de carga e descarga, o que equivale a testar um supercapacitor eletroquímico simétrico ao longo de várias manobras de carga e descarga por meio de diferentes condições operacionais, dado o fato de que a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo,  $\beta$ , pode ser alterada durante os testes de voltametria cíclica.

Na voltametria cíclica a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico é uma consequência direta de seus parâmetros construtivos, assim como do sinal aplicado ao mesmo pela fonte do potenciostato.

Por meio da Figura 4.5-1 exemplifica-se o gráfico do potencial elétrico existente entre os terminais da fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  de um potenciostato para a condição na qual o potencial elétrico varia de zero volt a  $\beta t_{(SC)}$  volt(s) e de  $\beta t_{(SC)}$  volt(s) a zero volt.

Figura 4.5.1-1 - Gráfico do potencial elétrico existente entre os terminais da fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  de um potenciostato empregado na técnica de voltametria cíclica para a condição na qual o potencial varia de zero volt a  $\beta t_{(SC)}$  volt(s) e de  $\beta t_{(SC)}$  volt(s) a zero volt.

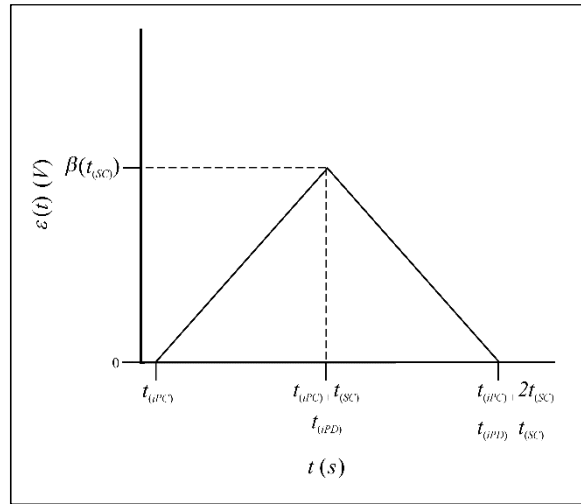


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

**4.5.2 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_I(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo de um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  para a condição na qual considera-se inicialmente que o supercapacitor eletroquímico simétrico não possui capacitância dependente do potencial elétrico.**

Quando  $k$  é igual a zero, ou, equivalentemente, quando se considera a título de análise inicial que um supercapacitor eletroquímico simétrico não possui capacitância dependente do potencial elétrico, as equações deduzidas à partir do estudo do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  não podem ser usadas, pois ocorre de não haver solução analítica para as mesmas, ou então de serem obtidas infinitas soluções para as mesmas, o que para o propósito desta tese é inapropriado, já que se procura por equações, e, portanto, soluções analíticas que possam ser obtidas por meio da análise de alguns modelos de circuitos elétricos.

Desta forma, quando se considera a título de análise inicial que um supercapacitor eletroquímico simétrico não possui capacitância dependente do potencial elétrico, o circuito elétrico  $2RC$  deve ser empregado.

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_I(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição na qual considera-se que o mesmo não possui capacitância dependente do potencial elétrico, sendo que para tanto toma-se como referência a Figura 4.5.2-1, por meio da qual exemplifica-se o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido em um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .



Figura 4.5.2-1 – Processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido em um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

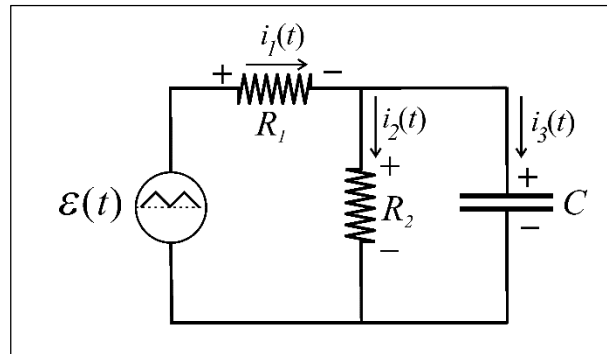


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com a Figura 4.5.2-1 verifica-se que:

$$-\varepsilon(t) + i_1(t)R_1 + U_C(t) = 0, \Rightarrow \quad (4.5.2-1)$$

$$\varepsilon(t) = i_1(t)R_1 + U_C(t). \quad (4.5.2-2)$$

Na equação (4.5.2-2)  $U_C(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$ .

Para o primeiro processo de carga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$ , tem-se, referente à fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.5.2-3)$$

Substituindo o termo à direita da equação (4.5.2-3) na equação (4.5.2-2) nota-se que:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = i_1(t)R_1 + U_C(t). \quad (4.5.2-4)$$

Em acordo com a Figura 4.5.2-1 é possível constatar que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.5.2-5)$$

portanto:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = (i_2(t) + i_3(t))R_1 + U_C(t); \quad (4.5.2-6)$$

sendo que:

$$i_2(t) = \frac{U_C(t)}{R_2}, \quad (4.5.2-7)$$

e

$$i_3(t) = C \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.5.2-8)$$

Desta forma, realizando-se as substituições adequadas, verifica-se que:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = \left( \frac{U_C(t)}{R_2} + C \frac{d}{dt} U_C(t) \right) R_1 + U_C(t), \quad (4.5.2-9)$$

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + U_C(t), \quad (4.5.2-10)$$

$$\frac{R_1}{R_2} U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + U_C(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.5.2-11)$$

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + U_C(t) = \beta t - \beta t_{(iPC)}, \quad (4.5.2-12)$$

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_C(t) = \beta t - \beta t_{(iPC)}, \quad (4.5.2-13)$$

$$\frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_C(t) = \frac{\beta}{R_1 C} t - \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)}. \quad (4.5.2-14)$$

A solução da EDO de primeira ordem linear e não homogênea apresentada por meio de (4.5.2-14) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.5.2-87) na página 87.

Para obter a solução da EDO de primeira ordem linear e não homogênea apresentada por meio da equação (4.5.2-14) multiplicam-se ambos os lados da mesma por uma função integrante  $\mu(t)$ , como exemplificado a seguir:

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \mu(t) \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_C(t) = \mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} t - \mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)}. \quad (4.5.2-15)$$

Na sequência impõe-se que:

$$\mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} t - \mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)} = \frac{d}{dt} (U_C(t) \mu(t)), \quad (4.5.2-16)$$

o que implica:

$$\mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} t - \mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)} = U_C(t) \frac{d}{dt} \mu(t) + \mu(t) \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.5.2-17)$$

Portanto:

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \mu(t) \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t) + \mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t), \quad (4.5.2-18)$$

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) - \mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \mu(t) \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t), \quad (4.5.2-19)$$

$$\mu(t) \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t), \quad (4.5.2-20)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} dt = \frac{U_c(t) d\mu(t)}{U_c(t) \mu(t)}, \quad (4.5.2-21)$$

$$\int \frac{d\mu(t)}{\mu(t)} = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} \int dt, \quad (4.5.2-22)$$

$$\ln(\mu(t)) = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1, \quad (4.5.2-23)$$

$$\mu(t) = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1}. \quad (4.5.2-24)$$

A seguir obtém-se a expressão de  $U_c(t)$  com base na imposição feita anteriormente, ou seja:

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{d}{dt} U_c(t) + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{\beta}{R_1 C} t - e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)}. \quad (4.5.2-25)$$

Ocorre que:

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1}. \quad (4.5.2-26)$$

Desta forma constata-se que:

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{d}{dt} U_c(t) + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{\beta}{R_1 C} t - e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)}. \quad (4.5.2-27)$$

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t) \frac{d}{dt} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{\beta}{R_1 C} t - e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{\beta}{R_1 C} t_{(iPC)}. \quad (4.5.2-28)$$

Observando-se a equação anterior nota-se que:

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t) \frac{d}{dt} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} = d \left( U_c(t) e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_1} \right), \quad (4.5.2-29)$$

desta forma, tem-se que:

$$d\left(U_C(t)e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_1}\right) = e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_1} \frac{\beta}{R_1C} t dt - e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_1} \frac{\beta}{R_1C} t_{(iPC)} dt, \quad (4.5.2-30)$$

$$d\left(U_C(t)e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} e^{c_1}\right) = \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} e^{c_1} t dt - \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} e^{c_1} t_{(iPC)} dt, \quad (4.5.2-31)$$

$$e^{c_1} d\left(U_C(t)e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}\right) = e^{c_1} \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t dt - e^{c_1} \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t_{(iPC)} dt, \quad (4.5.2-32)$$

$$d\left(U_C(t)e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}\right) = \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t dt - \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t_{(iPC)} dt, \quad (4.5.2-33)$$

$$\int d\left(U_C(t)e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}\right) = \frac{\beta}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t dt - \frac{\beta}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t_{(iPC)} dt, \quad (4.5.2-34)$$

$$U_C(t)e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} = \frac{\beta}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} t dt - \frac{\beta t_{(iPC)}}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt. \quad (4.5.2-35)$$

A seguir resolve-se a integral à esquerda contida no termo à direita da equação (4.5.2-35), sendo que para tanto utiliza-se o processo de integração por partes, no qual tem-se que:

$$\int x(t)dy(t) = x(t)y(t) - \int y(t)dx(t). \quad (4.5.2-36)$$

Para resolver a integral à esquerda contida no termo à direita da equação (4.5.2-35) impõe-se que:

$$y(t) = e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}, \quad (4.5.2-37)$$

assim como:

$$dx(t) = dt. \quad (4.5.2-38)$$

O que implica:

$$\frac{d}{dt} y(t) = \frac{d}{dt} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}, \quad (4.5.2-39)$$

$$dy(t) = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-40)$$

e,

$$dx(t) = dt, \quad (4.5.2-41)$$

$$\int dx(t) = \int dt, \quad (4.5.2-42)$$

$$x(t) = t. \quad (4.5.2-43)$$

**Observação:** No processo de integração por partes, por regra a constante de integração é omitida.

Desta forma verifica-se que:

$$\int x(t)dy(t) = x(t)y(t) - \int y(t)dx(t), \quad (4.5.2-44)$$

$$\int t \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt = t e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} - \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-45)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} t dt = t e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} - \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-46)$$

$$\int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} t dt = \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} t e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} - \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt. \quad (4.5.2-47)$$

Sendo assim, constata-se que:

$$U_C(t) e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} = \frac{\beta}{R_1 C} \left( \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} t e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} - \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt \right) - \frac{\beta t_{(iPC)}}{R_1 C} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-48)$$

$$U_C(t) e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \frac{\beta}{R_1 C} \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta}{R_1 C} \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt - \frac{\beta t_{(iPC)}}{R_1 C} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-49)$$

$$U_C(t) = \frac{e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t}}{e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t}} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{1}{e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t}} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt - \frac{\beta t_{(iPC)}}{R_1 C e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t}} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-50)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt - \frac{\beta t_{(iPC)}}{R_1 C} e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt, \quad (4.5.2-51)$$

o que resulta:

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \beta e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} + \frac{t_{(IPC)}}{R_1 C} \right) \int e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} dt. \quad (4.5.2-52)$$

Na sequência, resolve-se a integral contida no termo à direita da equação (4.5.2-52), sendo que para tanto impõe-se que:

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t = u(t), \quad (4.5.2-53)$$

o que resulta:

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} \frac{d}{dt} t = \frac{du(t)}{dt}, \quad (4.5.2-54)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} = \frac{du(t)}{dt}, \quad (4.5.2-55)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} dt = du(t), \quad (4.5.2-56)$$

$$dt = \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} du(t). \quad (4.5.2-57)$$

Portanto:

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \beta e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} + \frac{t_{(IPC)}}{R_1 C} \right) \int e^{u(t)} \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} du(t), \quad (4.5.2-58)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \beta e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} + \frac{t_{(IPC)}}{R_1 C} \right) \int e^{u(t)} du(t), \quad (4.5.2-59)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \beta e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} + \frac{t_{(IPC)}}{R_1 C} \right) (e^{u(t)} + c_2). \quad (4.5.2-60)$$

Ocorre que:

$$u(t) = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t, \quad (4.5.2-61)$$

desta forma verifica-se que:

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \beta e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} + \frac{t_{(IPC)}}{R_1 C} \right) \left( e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} + c_2 \right), \quad (4.5.2-62)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \beta \left( \frac{R_2}{R_1 + R_2} + \frac{t_{(IPC)}}{R_1 C} \right) \left( e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} c_2 \right), \quad (4.5.2-63)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left[ \frac{R_1 R_2 C + t_{(iPC)}(R_1 + R_2)}{R_1 C(R_1 + R_2)} \right] \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} c_2 \right), \quad (4.5.2-64)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} c_2 \right). \quad (4.5.2-65)$$

O próximo passo consiste em obter a expressão da constante  $c_2$  em acordo com os parâmetros iniciais do circuito elétrico  $2RC$ , como exemplificado a seguir.

Considerando-se que para  $t$  igual a  $t_{(iPC)}$  tem-se que  $U_C(t)$  é igual a  $U_C(t_{(iPC)})$ , verifica-se que:

$$U_C(t_{(iPC)}) = \frac{\beta R_2 t_{(iPC)}}{R_1 + R_2} - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 \right), \quad (4.5.2-66)$$

$$\frac{\beta R_2 t_{(iPC)}}{R_1 + R_2} - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 \right) = U_C(t_{(iPC)}), \quad (4.5.2-67)$$

$$-\frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 \right) = U_C(t_{(iPC)}) - \frac{\beta R_2 t_{(iPC)}}{R_1 + R_2}, \quad (4.5.2-68)$$

$$\frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + t_{(iPC)}(R_1 + R_2)]}{(R_1 + R_2)^2} \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 \right) = \frac{\beta R_2 t_{(iPC)}}{R_1 + R_2} - U_C(t_{(iPC)}), \quad (4.5.2-69)$$

$$\frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 \right) = \frac{\beta R_2 t_{(iPC)} - (R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})}{R_1 + R_2}, \quad (4.5.2-70)$$

$$1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 = \frac{(R_1 + R_2)^2 [\beta R_2 t_{(iPC)} - (R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})]}{(R_1 + R_2) \beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}, \quad (4.5.2-71)$$

$$e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPC)}} c_2 = \frac{(R_1 + R_2) [\beta R_2 t_{(iPC)} - (R_1 + R_2) U_C(t_{(iPC)})]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]} - 1, \quad (4.5.2-72)$$

$$c_2 = e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t_{(iPC)}} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} - (R_1 + R_2)U_C(t_{(iPC)})]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\}. \quad (4.5.2-73)$$

Desta forma constata-se que:

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left\{ 1 + e^{-\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t_{(iPC)}} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} - (R_1 + R_2)U_C(t_{(iPC)})]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right\}, \quad (4.5.2-74)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left\{ 1 + e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}(t_{(iPC)}-t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} - (R_1 + R_2)U_C(t_{(iPC)})]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right\}. \quad (4.5.2-75)$$

Por meio da equação (4.5.2-75) é possível calcular os valores do potencial elétrico  $U_C(t)$  existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  quando do processo de carga, sendo que por meio da mesma será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição na qual considera-se, inicialmente, que o mesmo não possui capacitância dependente do potencial elétrico.

Considerando-se a equação (4.5.2-4) verifica-se que:

$$U_C(t) = \beta(t - t_{(iPC)}) - i_1(t)R_1, \quad (4.5.2-76)$$

assim como:

$$U_C(t_{(iPC)}) = \beta(t_{(iPC)} - t_{(iPC)}) - i_1(t_{(iPC)})R_1, \Rightarrow \quad (4.5.2-77)$$

$$U_C(t_{(iPC)}) = -i_1(t_{(iPC)})R_1. \quad (4.5.2-78)$$



Substituindo-se o termo à direita das equações (4.5.2-76) e (4.5.2-78) na equação (4.5.2-75) constata-se que:

$$\beta(t-t_{(iPC)})-i_1(t)R_1 = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} + \\ - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \end{array} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}(t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2)i_1(t_{(iPC)})R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] \right\} \quad (4.5.2-79)$$

$$-i_1(t)R_1 = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} - \beta(t-t_{(iPC)}) + \\ - \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \end{array} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}(t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2)i_1(t_{(iPC)})R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] \right\} \quad (4.5.2-80)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_1} \left\{ \begin{array}{l} - \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} + \beta(t-t_{(iPC)}) + \\ + \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \end{array} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}(t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2)i_1(t_{(iPC)})R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] \right\} \quad (4.5.2-81)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_1} \left\{ \begin{array}{l} - \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} + \beta t - \beta t_{(iPC)} + \\ + \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \end{array} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}(t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2)i_1(t_{(iPC)})R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] \right\} \quad (4.5.2-82)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_1} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}(t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2)i_1(t_{(iPC)})R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] + \\ + \beta t - \frac{\beta R_2 t}{R_1 + R_2} - \beta t_{(iPC)} \end{array} \right\} \quad (4.5.2-83)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_1} \left\{ \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2) i_1(t_{(iPC)}) R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] + t \left[ \frac{(R_1 + R_2)\beta - \beta R_2}{R_1 + R_2} \right] - \beta t_{(iPC)} \right\}, \quad (4.5.2-84)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_1} \left\{ \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2) i_1(t_{(iPC)}) R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] + t \left( \frac{\beta R_1 + \beta R_2 - \beta R_2}{R_1 + R_2} \right) - \beta t_{(iPC)} \right\}, \quad (4.5.2-85)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_1} \left\{ \frac{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2) i_1(t_{(iPC)}) R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2)t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right] + \frac{\beta R_1 t}{R_1 + R_2} - \beta t_{(iPC)} \right\}, \quad (4.5.2-86)$$

$$i_1(t) = \frac{\beta}{R_1} \left\{ \frac{R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]}{(R_1 + R_2)^2} \right\} \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPC)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [\beta R_2 t_{(iPC)} + (R_1 + R_2) i_1(t_{(iPC)}) R_1]}{\beta R_2 [R_1 R_2 C + (R_1 + R_2) t_{(iPC)}]} - 1 \right\} \right\} + \frac{R_1 t}{R_1 + R_2} - t_{(iPC)} \left. \right\}. \quad (4.5.2-87)$$

Por meio da equação (4.5.2-87) é possível calcular os valores teóricos da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

A equação (4.5.2-87) deve ser utilizada somente para o caso no qual considera-se que o supercapacitor eletroquímico simétrico não possui capacitância dependente do potencial elétrico.

**Observação:** O significado dos termos da equação (4.5.2-87) são apresentados na página 98.

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímicos avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo não possui capacitância dependente do potencial elétrico, sendo que para tanto toma-se como referência a Figura 4.5.2-2, por meio da qual exemplifica-se o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$ , sendo tal processo auxiliado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Figura 4.5.2-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

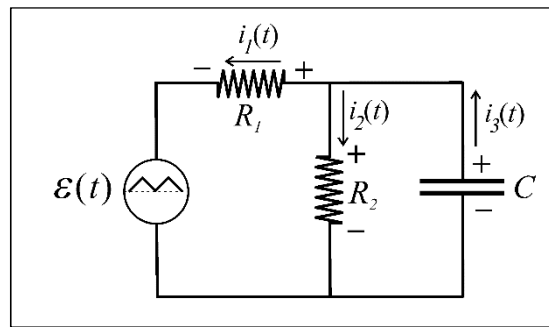


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Para o processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$ , tem-se que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.5.2-88)$$

Em acordo com a Figura 4.5.2-2 verifica-se que:

$$-\varepsilon(t) - R_1 i_1(t) + U_C(t) = 0, \quad (4.5.2-89)$$

$$\varepsilon(t) = U_C(t) - R_1 i_1(t), \quad (4.5.2-90)$$

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = U_C(t) - R_1 i_1(t). \quad (4.5.2-91)$$

Também é possível verificar por meio da Figura 4.5.2-2 que:

$$i_3(t) = i_1(t) + i_2(t), \quad (4.5.2-92)$$

$$i_1(t) = i_3(t) - i_2(t). \quad (4.5.2-93)$$

Portanto:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = U_C(t) - R_1 (i_3(t) - i_2(t)), \quad (4.5.2-94)$$

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = U_C(t) + R_1(i_2(t) - i_3(t)). \quad (4.5.2-95)$$

Ocorre que:

$$i_2(t) = \frac{U_C(t)}{R_2}, \quad (4.5.2-96)$$

assim como, para o processo de descarga, tem-se que:

$$i_3(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.5.2-97)$$

Desta forma, constata-se que:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = U_C(t) + R_1 \left( \frac{U_C(t)}{R_2} + C \frac{d}{dt} U_C(t) \right), \quad (4.5.2-98)$$

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = U_C(t) + \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.5.2-99)$$

$$\left( 1 + \frac{R_1}{R_2} \right) U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.5.2-100)$$

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_2 + R_1}{R_2} U_C(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.5.2-101)$$

$$\frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} U_C(t) = \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t). \quad (4.5.2-102)$$

A solução da EDO de primeira ordem linear e não homogênea apresentada por meio de (4.3-102) e a consequente dedução da equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de carga voltametria cíclica é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.5.2-159) na página 97.

Tal como antes, multiplicando-se ambos os lados da equação (4.5.2-102) pela função integrante  $\mu(t)$ , verifica-se que:

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \mu(t) \left( \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} \right) U_C(t) = \mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t). \quad (4.5.2-103)$$

A seguir impõe-se que:

$$\mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = \frac{d}{dt} (U_c(t) \mu(t)), \Rightarrow \quad (4.5.2-104)$$

$$\mu(t) \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t) + \mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t). \quad (4.5.2-105)$$

Desta forma, considerando-se que:

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \mu(t) \frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} U_c(t) = \mu(t) \frac{d}{dt} (U_c(t) \mu(t)), \quad (4.5.2-106)$$

verifica-se que:

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \mu(t) \frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t) + \mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t), \quad (4.5.2-107)$$

$$\mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) - \mu(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \mu(t) \frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t), \quad (4.5.2-108)$$

$$\mu(t) \frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} U_c(t) = U_c(t) \frac{d}{dt} \mu(t), \quad (4.5.2-109)$$

$$\mu(t) \frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} = \frac{d}{dt} \mu(t), \quad (4.5.2-110)$$

$$\frac{R_2 + R_1}{R_1 R_2 C} dt = \frac{d\mu(t)}{\mu(t)}, \quad (4.5.2-111)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} \int dt = \int \frac{d\mu(t)}{\mu(t)}, \quad (4.5.2-112)$$

$$\ln(\mu(t)) = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3, \quad (4.5.2-113)$$

$$\mu(t) = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3}. \quad (4.5.2-114)$$

Sendo assim, constata-se que:

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3} \frac{d}{dt} U_c(t) + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3} \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3} \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \Rightarrow \quad (4.5.2-115)$$

$$e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3} \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t) \frac{d}{dt} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3} = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t + c_3} \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t). \quad (4.5.2-116)$$

Ocorre que:

$$e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} \frac{d}{dt} U_C(t) + U_C(t) \frac{d}{dt} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} = \frac{d}{dt} \left( U_C(t) e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} \right), \quad (4.5.2-117)$$

o que implica:

$$\frac{d}{dt} \left( U_C(t) e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} \right) = e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} \frac{\beta}{R_1C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.5.2-118)$$

$$d \left( U_C(t) e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} \right) = \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} dt - \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t+c_3} dt, \quad (4.5.2-119)$$

$$e^{c_3} d \left( U_C(t) e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \right) = e^{c_3} \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt - e^{c_3} \frac{\beta}{R_1C} e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-120)$$

$$\int d \left( U_C(t) e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \right) = \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt - \frac{\beta}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-121)$$

$$\int d \left( U_C(t) e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \right) = \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt - \frac{\beta}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-122)$$

$$e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} U_C(t) = \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt - \frac{\beta}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt. \quad (4.5.2-123)$$

Já foi demonstrado que:

$$\int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt = \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} te^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} - \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt.$$

Portanto:

$$e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} U_C(t) = \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt - \frac{\beta}{R_1C} \left( \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} te^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} - \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt \right), \quad (4.5.2-124)$$

$$e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} U_C(t) = \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt - \frac{\beta}{R_1C} \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} te^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} + \frac{\beta}{R_1C} \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-125)$$

$$e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1+R_2} te^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} + \frac{\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)})}{R_1C} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt + \frac{\beta R_2}{R_1+R_2} \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-126)$$

$$e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} U_C(t) = -e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \beta \left[ \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right] \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-127)$$

$$U_C(t) = -\frac{e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}}{e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}} \frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \frac{\beta}{e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t}} \left[ \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right] \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt, \quad (4.5.2-128)$$

$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \beta e^{-\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \left[ \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right] \int e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} dt. \quad (4.5.2-129)$$

Para resolver a integral no termo à direita da equação anterior impõe-se que:

$$\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C} t = u(t), \Rightarrow \quad (4.5.2-130)$$

$$\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C} \frac{d}{dt} t = \frac{d}{dt} u(t), \quad (4.5.2-131)$$

$$\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C} dt = du(t), \quad (4.5.2-132)$$

$$dt = \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} du(t). \quad (4.5.2-133)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \beta e^{-\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right) \int e^{u(t)} \frac{R_1R_2C}{R_1+R_2} du(t), \quad (4.5.2-134)$$

$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \frac{\beta R_1R_2C}{R_1+R_2} e^{-\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right) \int e^{u(t)} du(t), \quad (4.5.2-135)$$

$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \frac{\beta R_1R_2C}{R_1+R_2} e^{-\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right) (e^{u(t)} + c_4). \quad (4.5.2-136)$$

Ocorre que:

$$u(t) = \frac{R_1+R_2}{R_1R_2C} t, \quad (4.5.2-137)$$

o que resulta:

$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1+R_2} t + \frac{\beta R_1R_2C}{R_1+R_2} e^{-\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1C} + \frac{R_2}{R_1+R_2} \right) \left( e^{\frac{R_1+R_2}{R_1R_2C}t} + c_4 \right), \quad (4.5.2-138)$$



$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} c_4 \right), \quad (4.5.2-139)$$

$$U_C(t) = -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} c_4 \right). \quad (4.5.2-140)$$

A seguir obtém-se a correta expressão da constante  $c_4$ , fazendo-se uso da equação por meio da qual é possível calcular o potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$  para o processo de descarga do mesmo, assim como considerando-se que o processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2RC$  tem início em  $t_{(iPD)}$ , o que implica no fato de que  $U_C(t)$  passa a ser igual a  $U_C(t_{(iPD)})$ .

Desta forma, verifica-se que:

$$U_C(t_{(iPD)}) = -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t_{(iPD)} + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} c_4 \right), \quad (4.5.2-141)$$

$$-\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t_{(iPD)} + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} c_4 \right) = U_C(t_{(iPD)}), \quad (4.5.2-142)$$

$$\frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} c_4 \right) = U_C(t_{(iPD)}) + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t_{(iPD)}, \quad (4.5.2-143)$$

$$\frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} c_4 \right) = \frac{(R_1 + R_2) U_C(t_{(iPD)}) + \beta R_2 t_{(iPD)}}{R_1 + R_2}, \quad (4.5.2-144)$$

$$\left[ \frac{(R_1 + R_2)(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C}{R_1 C (R_1 + R_2)} \right] \left( 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} c_4 \right) = \frac{(R_1 + R_2) U_C(t_{(iPD)}) + \beta R_2 t_{(iPD)}}{\beta R_1 R_2 C}, \quad (4.5.2-145)$$

$$1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} c_4 = \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) U_C(t_{(iPD)}) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2)(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]}, \quad (4.5.2-146)$$

$$c_4 = e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) U_C(t_{(iPD)}) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2)(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\}. \quad (4.5.2-147)$$

O que possibilita constatar-se que:

$$U_C(t) = \left\{ -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left[ 1 + e^{-\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t} e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} t_{(iPD)}} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[(R_1 + R_2)U_C(t_{(iPD)}) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2)(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right] \right\} \quad (4.5.2-148)$$

$$U_C(t) = \left\{ -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left[ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[(R_1 + R_2)U_C(t_{(iPD)}) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2)(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right] \right\} \quad (4.5.2-149)$$

A seguir, por meio da equação (4.5.2-149), será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  interligado a uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Considerando-se as equações (4.5.2-88) e (4.5.2-98), verifica-se que:

$$U_C(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) - R_1 i_1(t). \quad (4.5.2-150)$$

Assim como:

$$U_C(t_{(iPD)}) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t_{(iPD)}) - R_1 i_1(t_{(iPD)}), \Rightarrow \quad (4.5.2-151)$$

$$U_C(t_{(iPD)}) = \beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)}). \quad (4.5.2-152)$$

Substituindo-se os termos a direita das equações (4.5.2-150) e (4.5.2-152) na equação (4.5.2-149), verifica-se que:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) - R_1 i_1(t) = \left\{ -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) (\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2) (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right\} \right\}, \quad (4.5.2-153)$$

$$-R_1 i_1(t) = \left\{ -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) (\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2) (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right\} \right\}, \quad (4.5.2-154)$$

$$-R_1 i_1(t) = \left\{ -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \beta(t_{(iPD)} + \beta t_{(SC)}) + \beta t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) (\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2) (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right\} \right\}, \quad (4.5.2-155)$$

$$-R_1 i_1(t) = \left\{ -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \beta(t_{(iPD)} + \beta t_{(SC)}) + \beta t + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) (\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2) (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right\} \right\}, \quad (4.5.2-156)$$

$$i_1(t) = -\frac{1}{R_1} \left\{ +t \left( \beta - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right) - \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) (\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2) (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right\} \right\}, \quad (4.5.2-157)$$

$$i_1(t) = -\frac{1}{R_1} \left\{ +t \left( \frac{\beta R_1 + \beta R_2 - \beta R_2}{R_1 + R_2} \right) - \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + \right. \\ \left. + \frac{\beta R_1 R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \right\} \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}(t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2)[(R_1 + R_2)(\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}] - 1}{\beta R_2 [(R_1 + R_2)(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} \right\} \right\},$$

(4.5.2-158)

o que resulta:

$$i_1(t) = \beta \left\{ \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1} - \frac{t}{R_1 + R_2} - \frac{R_2 C}{R_1 + R_2} \left( \frac{t_{(iPD)} + t_{(SC)}}{R_1 C} + \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) \right\} \left\{ 1 + e^{\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} (t_{(iPD)} - t)} \left\{ \frac{(R_1 + R_2) [(R_1 + R_2) (\beta t_{(SC)} - R_1 i_1(t_{(iPD)})) + \beta R_2 t_{(iPD)}]}{\beta R_2 [(R_1 + R_2) (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + R_1 R_2 C]} - 1 \right\} \right\} \quad (4.5.2-159)$$

Por meio da equação (4.5.2-159) é possível calcular os valores teóricos da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  obtidos durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  descarregado com o auxílio de uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

A equação (4.5.2-159) deve ser aplicada somente para o caso no qual considera-se que o supercapacitor eletroquímico simétrico não possui capacitância dependente do potencial elétrico.

Nas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159) os valores teóricos de  $i_1(t)$  são obtidos, além dos valores experimentais de  $t$ , pelos valores de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*),  $C$  e  $k$  que são inseridos nas mesmas, sendo que os valores de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*) e  $C$  são obtidos inicialmente por meio de outras técnicas empregadas na análise de supercapacitores eletroquímicos, sendo os mesmos ajustados em conjunto com o valor de  $k$  até que seja obtido o menor valor da soma dos módulos das diferenças entre valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$ .

Referente às equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159):

- $C$  é a capacitância fixa de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad ( $F$ );
- $i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ampère ( $A$ );
- $i_1(t_{iPC})$  é o valor da intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de carga; unidade: ampère ( $A$ );
- $i_1(t_{iPD})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de descarga; unidade: ampère ( $A$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente (*ESR*) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_2$  representa a resistência em paralelo equivalente (*EPR*) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $t$  é o tempo decorrido no processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{iPC}$  é o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{iPD}$  é o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{iSC}$  é o tempo de duração de um semiciclo de carga ou de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ ); e
- $\beta$  é a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo da fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  do potenciostato; unidade: volt por segundo ( $Vs^{-1}$ ).

Após a obtenção dos valores teóricos de  $i_1(t)$ , basta atrelá-los aos respectivos valores experimentais de  $U(t)$  por meio dos correspondentes valores de  $t$  coletados durante os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, e, desta forma, gerar as curvas de simulação do voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico.

**4.5.3 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_I(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$**

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_I(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica.

A fim de obter a equação supra mencionada, toma-se como exemplo a Figura 4.5.3-1, por meio da qual exemplifica-se o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Figura 4.5.3-1 – Processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

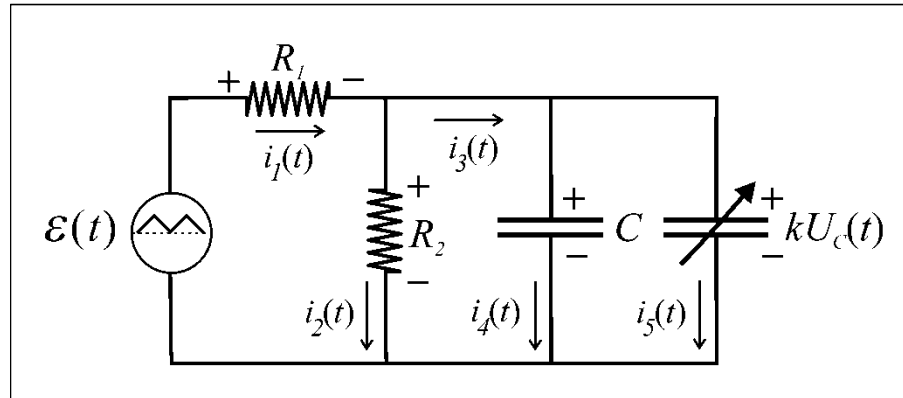


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com o circuito elétrico apresentado por meio da Figura (4.5-3), verifica-se que:

$$-\varepsilon(t) + R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t) = 0, \quad (4.5.3-1)$$

$$\varepsilon(t) = R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t). \quad (4.5.3-2)$$

Ocorre que:

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t), \quad (4.5.3-3)$$

$$i_3(t) = i_4(t) + i_5(t), \Rightarrow \quad (4.5.3-4)$$

$$i_1(t) = i_2(t) + i_4(t) + i_5(t). \quad (4.5.3-5)$$

Desta forma, tem-se que:

$$\varepsilon(t) = R_1(i_2(t) + i_3(t)) + R_2 i_2(t), \quad (4.5.3-6)$$

$$\varepsilon(t) = R_1(i_2(t) + i_4(t) + i_5(t)) + R_2 i_2(t). \quad (4.5.3-7)$$

Contudo, ocorre que:

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.5.3-8)$$

$$i_4(t) = C \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.5.3-9)$$

$$i_5(t) = k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.5.3-10)$$

Portanto:

$$\varepsilon(t) = R_1 \left( \frac{1}{R_2} U_C(t) + C \frac{d}{dt} U_C(t) + k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right) + R_2 \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.5.3-11)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + R_1 \left( C \frac{d}{dt} U_C(t) + k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right) + U_C(t), \quad (4.5.3-12)$$

$$\varepsilon(t) = R_1 \left( C \frac{d}{dt} U_C(t) + k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) \right) + \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + U_C(t), \quad (4.5.3-13)$$

$$\varepsilon(t) = R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + R_1 k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \left( \frac{R_1}{R_2} + 1 \right) U_C(t), \quad (4.5.3-14)$$

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + R_1 k U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + \left( \frac{R_1}{R_2} + 1 \right) U_C(t) = \varepsilon(t). \quad (4.5.3-15)$$

Referente à fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , para o primeiro processo de carga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , verifica-se que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.5.3-16)$$



sendo que:

$$t_{(iPC)} \leq t \leq (t_{(iPC)} + t_{(sc)}). \quad (4.5.3-17)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \left( \frac{R_1}{R_2} + 1 \right) U_c(t) = \beta (t - t_{(iPC)}), \quad (4.5.3-18)$$

$$R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_c(t) = \beta (t - t_{(iPC)}), \quad (4.5.3-19)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{k R_1 R_2} U_c(t) = \frac{\beta}{R_1 k} t - \frac{\beta}{R_1 k} t_{(iPC)}, \quad (4.5.3-20)$$

$$U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{C}{k} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{k R_1 R_2} U_c(t) + \frac{\beta}{R_1 k} t_{(iPC)} = \frac{\beta}{R_1 k} t. \quad (4.5.3-21)$$

A solução da EDO de primeira ordem não linear e não homogênea apresentada por meio de (4.5.3-21) e a consequente dedução da equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.5.3-158) na página 118.

A fim de facilitar a dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$ , os termos constantes da EDO apresentada por meio de (4.5.3-21) serão assim representados:

$$\frac{k}{C} = a; \quad (4.5.3-22)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} = b; \quad (4.5.3-23)$$

e

$$\frac{\beta}{R_1 C} = g. \quad (4.5.3-24)$$

O que implica:

$$\frac{d}{dt} U_c(t) + a U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + b U_c(t) + g t_{(iPC)} = g t, \quad (4.5.3-25)$$

$$(1 + aU_c(t)) \frac{d}{dt} U_c(t) + bU_c(t) + gt_{(IPC)} = gt, \quad (4.5.3-26)$$

$$\frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{bU_c(t)}{1 + aU_c(t)} + \frac{gt_{(IPC)}}{1 + aU_c(t)} = \frac{gt}{1 + aU_c(t)}, \quad (4.5.3-27)$$

$$\frac{d}{dt} U_c(t) = \frac{gt}{1 + aU_c(t)} - \frac{bU_c(t)}{1 + aU_c(t)} - \frac{gt_{(IPC)}}{1 + aU_c(t)}, \quad (4.5.3-28)$$

$$\frac{d}{dt} U_c(t) = \frac{gt - bU_c(t) - gt_{(IPC)}}{1 + aU_c(t)}. \quad (4.5.3-29)$$

A seguir impõe-se que:

$$t = \xi(t) - \frac{b - agt_{(IPC)}}{ag}, \quad (4.5.3-30)$$

assim como:

$$U_c(t) = U_c(\xi(t)) - \frac{1}{a}. \quad (4.5.3-31)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$\frac{d\left(U_c(\xi(t)) - \frac{1}{a}\right)}{d\left(\xi(t) - \frac{b - agt_{(IPC)}}{ag}\right)} = \frac{g\left(\xi(t) - \frac{b - agt_{(IPC)}}{ag}\right) - b\left(U_c(\xi(t)) - \frac{1}{a}\right) - gt_{(IPC)}}{1 + a\left(U_c(\xi(t)) - \frac{1}{a}\right)}, \quad (4.5.3-32)$$

$$\frac{dU_c(\xi(t)) - d\frac{1}{a}}{d\xi(t) - d\frac{b - agt_{(IPC)}}{ag}} = \frac{g\xi(t) - g\frac{b - agt_{(IPC)}}{ag} - bU_c(\xi(t)) + \frac{b}{a} - gt_{(IPC)}}{1 + aU_c(\xi(t)) - \frac{a}{a}}, \quad (4.5.3-33)$$

$$\frac{dU_c(\xi(t))}{d\xi(t)} = \frac{g\xi(t) - \frac{b - agt_{(IPC)}}{a} - bU_c(\xi(t)) + \frac{b}{a} - gt_{(IPC)}}{1 + aU_c(\xi(t)) - 1}, \quad (4.5.3-34)$$

$$\frac{dU_c(\xi(t))}{d\xi(t)} = \frac{g\xi(t) - \frac{b}{a} + \frac{agt_{(IPC)}}{a} - bU_c(\xi(t)) + \frac{b}{a} - gt_{(IPC)}}{aU_c(\xi(t))}, \quad (4.5.3-35)$$

$$\frac{dU_c(\xi(t))}{d\xi(t)} = \frac{g\xi(t) + gt_{(IPC)} - bU_c(\xi(t)) - gt_{(IPC)}}{aU_c(\xi(t))}, \quad (4.5.3-36)$$

$$\frac{dU_c(\xi(t))}{d\xi(t)} = \frac{g\xi(t) - bU_c(\xi(t))}{aU_c(\xi(t))}. \quad (4.5.3-37)$$

A seguir impõe-se que:

$$U_c(\xi(t)) = \xi(t)u(\xi(t)), \quad (4.5.3-38)$$

o que acarreta:

$$\frac{d}{d\xi(t)}U_c(\xi(t)) = \frac{d}{d\xi(t)}\xi(t)u(\xi(t)), \quad (4.5.3-39)$$

$$\frac{d}{d\xi(t)}U_c(\xi(t)) = \xi(t)\frac{d}{d\xi(t)}u(\xi(t)) + u(\xi(t))\frac{d}{d\xi(t)}\xi(t), \quad (4.5.3-40)$$

$$\frac{d}{d\xi(t)}U_c(\xi(t)) = \xi(t)\frac{d}{d\xi(t)}u(\xi(t)) + u(\xi(t)), \quad (4.5.3-41)$$

Sendo assim, constata-se que:

$$\xi(t)\frac{d}{d\xi(t)}u(\xi(t)) + u(\xi(t)) = \frac{g\xi(t) - bU_c(\xi(t))}{aU_c(\xi(t))}, \quad (4.5.3-42)$$

$$u(\xi(t)) + \xi(t)\frac{d}{d\xi(t)}u(\xi(t)) = \frac{g\xi(t) - b\xi(t)u(\xi(t))}{a\xi(t)u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-43)$$

$$u(\xi(t)) + \xi(t)\frac{d}{d\xi(t)}u(\xi(t)) = \frac{g - bu(\xi(t))}{au(\xi(t))}, \quad (4.5.3-44)$$

$$\frac{u(\xi(t))}{\xi(t)} + \frac{du(\xi(t))}{d\xi(t)} = \frac{g - bu(\xi(t))}{\xi(t)au(\xi(t))}, \quad (4.5.3-45)$$

$$\frac{u(\xi(t))}{\xi(t)} + \frac{du(\xi(t))}{d\xi(t)} = \frac{g - bu(\xi(t))}{a\xi(t)u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-46)$$

$$\frac{u(\xi(t))}{\xi(t)}d\xi(t) + du(\xi(t)) = \frac{g - bu(\xi(t))}{a\xi(t)u(\xi(t))}d\xi(t), \quad (4.5.3-47)$$

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} + \frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))} = \frac{g - bu(\xi(t))}{u(\xi(t))a\xi(t)u(\xi(t))}d\xi(t), \quad (4.5.3-48)$$

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} + \frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))} = \frac{g - bu(\xi(t))}{a\xi(t)u^2(\xi(t))} d\xi(t), \quad (4.5.3-49)$$

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} - \frac{g - bu(\xi(t))}{a\xi(t)u^2(\xi(t))} d\xi(t) = -\frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-50)$$

$$\frac{g - bu(\xi(t))}{a\xi(t)u^2(\xi(t))} d\xi(t) - \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = \frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-51)$$

$$\left( \frac{g - bu(\xi(t))}{a\xi(t)u^2(\xi(t))} - \frac{1}{\xi(t)} \right) d\xi(t) = \frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-52)$$

$$\left( \frac{g - bu(\xi(t)) - au^2(\xi(t))}{au^2(\xi(t))} \right) \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = \frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-53)$$

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = \frac{au^2(\xi(t))}{g - bu(\xi(t)) - au^2(\xi(t))} \frac{du(\xi(t))}{u(\xi(t))}, \quad (4.5.3-54)$$

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = \frac{au(\xi(t))}{g - bu(\xi(t)) - au^2(\xi(t))} du(\xi(t)), \quad (4.5.3-55)$$

$$\frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = -\frac{au(\xi(t))}{bu(\xi(t)) + au^2(\xi(t)) - g} du(\xi(t)), \quad (4.5.3-56)$$

$$\int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = -\int \frac{au(\xi(t))}{bu(\xi(t)) + au^2(\xi(t)) - g} du(\xi(t)), \quad (4.5.3-57)$$

$$\int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = -\int \frac{u(\xi(t))}{u^2(\xi(t)) + \frac{b}{a}u(\xi(t)) - \frac{g}{a}} du(\xi(t)), \quad (4.5.3-58)$$

$$\int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = -\int \frac{u(\xi(t))}{\left(u(\xi(t)) + \frac{b}{2a}\right)^2 - \left(\frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{g}{a}} du(\xi(t)), \quad (4.5.3-59)$$

$$\int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = - \int \frac{u(\xi(t))}{\left(u(\xi(t)) + \frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} du(\xi(t)). \quad (4.5.3-60)$$

A seguir, impõe-se que:

$$u(\xi(t)) + \frac{b}{2a} = z(\xi(t)). \quad (4.5.3-61)$$

O que acarreta:

$$\frac{d}{du(\xi(t))} z(\xi(t)) = \frac{d}{du(\xi(t))} u(\xi(t)) + \frac{d}{du(\xi(t))} \frac{b}{2a}, \quad (4.5.3-62)$$

$$\frac{d}{du(\xi(t))} z(\xi(t)) = 1, \quad (4.5.3-63)$$

$$du(\xi(t)) = dz(\xi(t)). \quad (4.5.3-64)$$

Desta forma, em função da última imposição, tem-se que:

$$\int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = - \int \frac{z(\xi(t)) - \frac{b}{2a}}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} dz(\xi(t)), \quad (4.5.3-65)$$

$$\int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)} = - \int \frac{z(\xi(t))}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} dz(\xi(t)) + \int \frac{\frac{b}{2a}}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} dz(\xi(t)), \quad (4.5.3-66)$$

$$- \int \frac{z(\xi(t))}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} dz(\xi(t)) + \frac{b}{2a} \int \frac{dz(\xi(t))}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}. \quad (4.5.3-67)$$

Referente a integral à esquerda, contida no termo à esquerda da equação anterior, impõe-se que:

$$z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} = k(\xi(t)). \quad (4.5.3-68)$$

Portanto:

$$\frac{d}{dz} z^2(\xi(t)) - \frac{d}{dz(\xi(t))} \frac{b^2}{4a^2} - \frac{d}{dz(\xi(t))} \frac{g}{a} = \frac{d}{dz} k(\xi(t)), \quad (4.5.3-69)$$

$$2z(\xi(t)) = \frac{d}{dz(\xi(t))} k(\xi(t)), \quad (4.5.3-70)$$

$$z(\xi(t)) dz(\xi(t)) = \frac{1}{2} dk(\xi(t)). \quad (4.5.3-71)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$- \int \frac{1}{k} \frac{1}{2} dk(\xi(t)) + \frac{b}{2a} \int \frac{dz(\xi(t))}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-72)$$

$$- \frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} + \frac{b}{2a} \int \frac{dz(\xi(t))}{z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}. \quad (4.5.3-73)$$

Para resolver a integral contida à direita no termo à esquerda da equação (4.5.3-74) impõe-se que:

$$z(\xi(t)) = \eta(\xi(t)) \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}, \quad (4.5.3-74)$$

portanto:

$$\frac{d}{dz} z(\xi(t)) = \frac{d}{dz} \eta(\xi(t)) \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}, \quad (4.5.3-75)$$

$$\frac{d}{dz(\xi(t))} z(\xi(t)) = \eta(\xi(t)) \frac{d}{dz(\xi(t))} \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} + \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} \frac{d}{dz(\xi(t))} \eta(\xi(t)), \quad (4.5.3-76)$$

$$1 = \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} \frac{d}{dz(\xi(t))} \eta(\xi(t)), \quad (4.5.3-77)$$

$$dz(\xi(t)) = \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} d\eta(\xi(t)). \quad (4.5.3-78)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$- \frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} + \frac{b}{2a} \int \frac{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} d\eta(\xi(t))}{\left( \eta(\xi(t)) \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-79)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} + \frac{b}{2a} \int \frac{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} d\eta(\xi(t))}{\eta^2(\xi(t)) \left( -\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-80)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} + \frac{b}{2a} \int \frac{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} d\eta(\xi(t))}{\left( -\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right) (\eta^2(\xi(t)) + 1)} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-81)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} + \frac{b \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}}{2a \left( -\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right)} \int \frac{d\eta(\xi(t))}{(\eta^2(\xi(t)) + 1)} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-82)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{b \sqrt{-\frac{ab^2 + 4a^2g}{4a^3}}}{2a \left( \frac{ab^2 + 4a^2g}{4a^3} \right)} \int \frac{d\eta(\xi(t))}{(\eta^2(\xi(t)) + 1)} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-83)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{b \sqrt{-\frac{b^2 + 4ag}{4a^2}}}{2a \left( \frac{b^2 + 4ag}{4a^2} \right)} \int \frac{d\eta(\xi(t))}{\eta^2(\xi(t)) + 1} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}. \quad (4.5.3-84)$$

Considerando-se que  $a > 0$ , verifica-se que:

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{\frac{b}{2a} \sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{\frac{2a}{4a^2} (b^2 + 4ag)} \int \frac{d\eta(\xi(t))}{\eta^2(\xi(t)) + 1} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-85)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{\frac{b}{2a} \sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{\frac{1}{2a} (b^2 + 4ag)} \int \frac{d\eta(\xi(t))}{\eta^2(\xi(t)) + 1} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-86)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{b \sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \int \frac{d\eta(\xi(t))}{\eta^2(\xi(t)) + 1} = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}. \quad (4.5.3-87)$$

A seguir impõe-se que:

$$\eta(\xi(t)) = \tan(\delta(\xi(t))), \quad (4.5.3-88)$$

o que implica:

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = \frac{d}{d\delta(\xi(t))} \tan(\delta(\xi(t))), \quad (4.5.3-89)$$

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = \frac{d}{d\delta(\xi(t))} \frac{\text{sen}(\delta(\xi(t)))}{\text{cos}(\delta(\xi(t)))}, \quad (4.5.3-90)$$

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = \frac{d}{d\delta(\xi(t))} \text{cos}^{-1}(\delta(\xi(t))) \text{sen}(\delta(\xi(t))), \quad (4.5.3-91)$$

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = \text{sen}(\delta(\xi(t))) \frac{d}{d\delta(\xi(t))} \text{cos}^{-1}(\delta(\xi(t))) + \text{cos}^{-1}(\delta(\xi(t))) \frac{d}{d\delta(\xi(t))} \text{sen}(\delta(\xi(t))), \quad (4.5.3-92)$$

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = -\text{sen}(\delta(\xi(t))) \text{cos}^{-2}(\delta(\xi(t))) \frac{d}{d\delta(\xi(t))} \text{cos}(\delta(\xi(t))) + \text{cos}^{-1}(\delta(\xi(t))) \text{cos}(\delta(\xi(t))), \quad (4.5.3-93)$$

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = -\text{sen}(\delta(\xi(t))) \text{cos}^{-2}(\delta(\xi(t))) (-\text{sen}(\delta(\xi(t)))) + \frac{\text{cos}(\delta(\xi(t)))}{\text{cos}(\delta(\xi(t)))}, \quad (4.5.3-94)$$

$$\frac{d}{d\delta(\xi(t))} \eta(\xi(t)) = \frac{\text{sen}^2(\delta(\xi(t)))}{\text{cos}^2(\delta(\xi(t)))} + 1, \quad (4.5.3-95)$$

$$d\eta(\xi(t)) = \left( \frac{\text{sen}^2(\delta(\xi(t)))}{\text{cos}^2(\delta(\xi(t)))} + 1 \right) d\delta(\xi(t)), \quad (4.5.3-96)$$

$$d\eta(\xi(t)) = (\tan^2(\delta(\xi(t))) + 1) d\delta(\xi(t)). \quad (4.5.3-97)$$

Desta forma, constata-se que:

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \int \frac{\tan^2(\delta(\xi(t))) + 1}{\tan^2(\delta(\xi(t))) + 1} d\delta(\xi(t)) = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-98)$$

$$-\frac{1}{2} \int \frac{dk(\xi(t))}{k(\xi(t))} - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \int d\delta(\xi(t)) = \int \frac{d\xi(t)}{\xi(t)}. \quad (4.5.3-99)$$



Realizando-se os processos de integração, verifica-se que:

$$-\frac{1}{2}\ln(k(\xi(t))) - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \delta(\xi(t)) = \ln(\xi(t)) + c_1. \quad (4.5.3-100)$$

A seguir realizam-se as substituições adequadas a fim de que a equação anterior volte a apresentar todo os termos iniciais.

Sabe-se que:

$$\eta(\xi(t)) = \tan(\delta(\xi(t))), \quad (4.5.3-101)$$

o que implica:

$$\delta(\xi(t)) = \arctan(\eta(\xi(t))). \quad (4.5.3-102)$$

Tem-se também que:

$$z(\xi(t)) = \eta(\xi(t)) \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}, \quad (4.5.3-103)$$

logo:

$$\eta(\xi(t)) = \frac{z(\xi(t))}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}}, \quad (4.5.3-104)$$

$$\eta(\xi(t)) = \frac{z(\xi(t))}{\frac{1}{2a}\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}, \quad (4.5.3-105)$$

portanto:

$$\delta(\xi(t)) = \arctan \left[ \frac{z(\xi(t))}{\frac{1}{2a}\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right], \quad (4.5.3-106)$$

$$\delta(\xi(t)) = \arctan \left[ \frac{2az(\xi(t))}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right]. \quad (4.5.3-107)$$

Ocorre que:

$$k(\xi(t)) = z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}, \quad (4.5.3-108)$$

portanto:

$$-\frac{1}{2}\ln \left( z^2(\xi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right) - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \arctan \left[ \frac{2az(\xi(t))}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right] = \ln(\xi(t)) + c_1. \quad (4.5.3-109)$$

Tem-se também que:

$$z(\xi(t)) = u(\xi(t)) + \frac{b}{2a}, \quad (4.5.3-110)$$

assim como:

$$\xi(t)u(\xi(t)) = U_c(\xi(t)), \Rightarrow \quad (4.5.3-111)$$

$$u(\xi(t)) = \frac{U_c(\xi(t))}{\xi(t)}, \quad (4.5.3-112)$$

o que implica:

$$-\frac{1}{2} \ln \left[ \left( u(\xi(t)) + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right] - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \arctan \left[ \frac{2a \left( u(\xi(t)) + \frac{b}{2a} \right)}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right] = \ln(\xi(t)) + c_1, \quad (4.5.3-113)$$

$$-\frac{1}{2} \ln \left[ \left( \frac{U_c(\xi(t))}{\xi(t)} + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right] - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \arctan \left[ \frac{2a \left( \frac{U_c(\xi(t))}{\xi(t)} + \frac{b}{2a} \right)}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right] - \ln(\xi(t)) = c_1, \quad (4.5.3-114)$$

Contudo, tem-se ainda que:

$$t = \xi(t) - \frac{b - agt_{(IPC)}}{ag}, \Rightarrow \quad (4.5.3-115)$$

$$\xi(t) = t + \frac{b - agt_{(IPC)}}{ag}, \quad (4.5.3-116)$$

assim como:

$$U_c(t) = U_c(\xi(t)) - \frac{1}{a}, \Rightarrow \quad (4.5.3-117)$$

$$U_c(\xi(t)) = U_c(t) + \frac{1}{a}. \quad (4.5.3-118)$$

Portanto verifica-se que:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{1}{t + \frac{b - agt_{(iPC)}}{ag}} \left( U_C(t) + \frac{1}{a} \right) + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \arctan \left\{ \frac{2a \left[ \frac{1}{t + \frac{b - agt_{(iPC)}}{ag}} \left( U_C(t) + \frac{1}{a} \right) + \frac{b}{2a} \right]}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right\} + \\ & - \ln \left( t + \frac{b - agt_{(iPC)}}{ag} \right) \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-119)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{ag}{agt + b - agt_{(iPC)}} \left( \frac{aU_C(t) + 1}{a} \right) + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \arctan \left\{ \frac{2a \left[ \frac{ag}{agt + b - agt_{(iPC)}} \left( \frac{aU_C(t) + 1}{a} \right) + \frac{b}{2a} \right]}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \right\} + \\ & - \ln \left( \frac{agt + b - agt_{(iPC)}}{ag} \right) \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-120)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t) + 1)}{ag(t - t_{(iPC)}) + b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b\sqrt{-(b^2 + 4ag)}}{b^2 + 4ag} \arctan \left\{ \frac{2a}{\sqrt{-(b^2 + 4ag)}} \left[ \frac{g(aU_C(t) + 1)}{ag(t - t_{(iPC)}) + b} + \frac{b}{2a} \right] \right\} + \\ & - \ln \left[ \frac{ag(t - t_{(iPC)}) + b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-121)$$

Considerando-se que:

$$b^2 + 4ag > 0, \quad (4.5.3-122)$$

verifica-se que:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b\sqrt{-1}\sqrt{b^2+4ag}\sqrt{b^2+4ag}}{(b^2+4ag)\sqrt{b^2+4ag}} \arctan \left\{ \frac{2a}{\sqrt{-1}\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right] \right\} + \\ & - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-123)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{jb(b^2+4ag)}{(b^2+4ag)\sqrt{b^2+4ag}} \arctan \left\{ \frac{2a}{j\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right] \right\} + \\ & - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-124)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{jb}{\sqrt{b^2+4ag}} \arctan \left\{ \frac{j2a}{jj\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right] \right\} + \\ & - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-125)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & - j \frac{b}{\sqrt{b^2+4ag}} \arctan \left\{ -j \frac{2a}{\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right] \right\} + \\ & - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1. \quad (4.5.3-126)$$

A seguir impõe-se que:

$$\frac{2a}{\sqrt{b^2 + 4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right] = \phi(t), \quad (4.5.3-127)$$

portanto:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ -j \frac{b}{\sqrt{b^2 + 4ag}} \arctan(-j\phi(t)) + \\ -\ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{array} \right\} = c_1. \quad (4.5.3-128)$$

Na sequência impõe-se que:

$$x(t) = \arctan(-j\phi(t)), \quad (4.5.3-129)$$

assim como:

$$\phi(t) = \tanh(jx(t)). \quad (4.5.3-130)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$jx(t) = \operatorname{arctanh}(\phi(t)), \quad (4.5.3-131)$$

$$jjx(t) = j\operatorname{arctanh}(\phi(t)), \quad (4.5.3-132)$$

$$-x(t) = j\operatorname{arctanh}(\phi(t)), \quad (4.5.3-133)$$

$$x(t) = -j\operatorname{arctanh}(\phi(t)). \quad (4.5.3-134)$$

Portanto:

$$\arctan(-j\phi(t)) = -j\operatorname{arctanh}(\phi(t)). \quad (4.5.3-135)$$

Ocorre que:

$$j\operatorname{arctanh}(\phi(t)) = \frac{1}{2} j \ln(\phi(t)+1) - \frac{1}{2} j \ln(1-\phi(t)), \quad (4.5.3-136)$$

$$-j\operatorname{arctanh}(\phi(t)) = -\frac{1}{2} j \ln(\phi(t)+1) + \frac{1}{2} j \ln(1-\phi(t)), \quad (4.5.3-137)$$

$$-j\operatorname{arctanh}(\phi(t)) = \frac{1}{2} j \ln(1-\phi(t)) - \frac{1}{2} j \ln(\phi(t)+1), \quad (4.5.3-138)$$

$$-j \operatorname{arctanh}(\phi(t)) = \frac{1}{2} j \ln \left( \frac{1 - \phi(t)}{1 + \phi(t)} \right). \quad (4.5.3-139)$$

Assim como:

$$\operatorname{arctan}(-j\phi(t)) = -j \operatorname{arctanh}(\phi(t)), \quad (4.5.3-140)$$

Portanto:

$$\operatorname{arctan}(-j\phi(t)) = \frac{1}{2} j \ln \left( \frac{1 - \phi(t)}{1 + \phi(t)} \right). \quad (4.5.3-141)$$

Desta forma, constata-se que:

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & -j \frac{b}{\sqrt{b^2+4ag}} \frac{1}{2} j \ln \left( \frac{1-\phi(t)}{1+\phi(t)} \right) + \\ & -\ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1, \quad (4.5.3-142)$$

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t)}{1+\phi(t)} \right) + \\ & -\ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_1. \quad (4.5.3-143)$$

Para obter a expressão da constante  $c_1$ , considera-se que o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  tem início em  $t$  igual a  $t_{iPC}$ , o que implica no fato de que  $U_C(t)$  passa a ser igual a  $U_C(t_{iPC})$ .

Sendo assim, constata-se que:

$$c_1 = \left. \begin{aligned} & -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{ag(t_{iPC}-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ & + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t_{iPC})}{1+\phi(t_{iPC})} \right) + \\ & -\ln \left[ \frac{ag(t_{iPC}-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (4.5.3-144)$$

$$c_1 = \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t_{iPC})}{1+\phi(t_{iPC})} \right) + \\ - \ln \left( \frac{b}{ag} \right) \end{array} \right\}, \quad (4.5.3-145)$$

sendo que:

$$\phi(t_{iPC}) = \frac{2a}{\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{ag(t_{iPC}-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right], \quad (4.5.3-146)$$

$$\phi(t_{iPC}) = \frac{2a}{\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]. \quad (4.5.3-147)$$

Desta maneira verifica-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t)}{1+\phi(t)} \right) + \\ - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t_{iPC})}{1+\phi(t_{iPC})} \right) + \\ - \ln \left( \frac{b}{ag} \right) \end{array} \right\}, \quad (4.5.3-148)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} - \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right\} + \\ + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t)}{1+\phi(t)} \right) - \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{1-\phi(t_{iPC})}{1+\phi(t_{iPC})} \right) + \\ - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] + \ln \left( \frac{b}{ag} \right) \end{array} \right\} = 0, \quad (4.5.3-149)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right] - \ln \left[ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right] \right\} + \\ & \left. + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \left[ \ln \left( \frac{1-\phi(t)}{1+\phi(t)} \right) - \ln \left( \frac{1-\phi(t_{iPC})}{1+\phi(t_{iPC})} \right) \right] + \right. \\ & \left. + \ln \left( \frac{b}{ag} \right) - \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{ag} \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (4.5.3-150)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a} \right] \right\} + \\ & \left. + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left( \frac{\frac{1-\phi(t)}{1+\phi(t)}}{\frac{1-\phi(t_{iPC})}{1+\phi(t_{iPC})}} \right) + \right. \\ & \left. + \ln \left[ \frac{\frac{b}{ag}}{ag(t-t_{iPC})+b} \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (4.5.3-151)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{ag(t-t_{iPC})+b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}{\left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC})+1)}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} \right] + \\ & + \frac{b}{2\sqrt{b^2+4ag}} \ln \left[ \frac{(1+\phi(t))(1-\phi(t_{iPC}))}{(1-\phi(t))(1+\phi(t_{iPC}))} \right] + \\ & + \ln \left[ \frac{ag(t-t_{iPC})+b}{b} \right] \end{aligned} \right\} = 0, \quad (4.5.3-152)$$

Com base em (4.5.3-152) será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição na qual  $b^2 + 4ag > 0$ .



Considerando-se as equações (4.5.3-1), (4.5.3-7) e (4.5.3-16) verifica-se que:

$$\beta(t_{(iPC)} - t) + R_1 i_1(t) + R_2 \frac{1}{R_2} U_C(t) = 0, \quad (4.5.3-153)$$

$$\beta(t_{(iPC)} - t) + R_1 i_1(t) + U_C(t) = 0, \quad (4.5.3-154)$$

$$U_C(t) = \beta(t - t_{(iPC)}) - R_1 i_1(t), \quad (4.5.3-155)$$

assim como:

$$U_C(t_{(iPC)}) = \beta(t_{(iPC)} - t_{(iPC)}) - R_1 i_1(t_{(iPC)}), \Rightarrow \quad (4.5.3-156)$$

$$U_C(t_{(iPC)}) = -R_1 i_1(t_{(iPC)}). \quad (4.5.3-157)$$

Desta forma constata-se que:

$$\frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[ \frac{g \{1 + a[\beta(t - t_{iPC}) - R_1 i_1(t)]\}}{ag(t - t_{iPC}) + b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}}{\left[ \frac{g(1 - aR_1 i_1(t_{iPC}))}{b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} - \frac{g}{a}} \right\} + \frac{b}{2\sqrt{b^2 + 4ag}} \ln \left[ \frac{(1 + \phi(t))(1 - \phi(t_{iPC}))}{(1 - \phi(t))(1 + \phi(t_{iPC}))} \right] + \ln \left[ \frac{ag(t - t_{iPC}) + b}{b} \right] = 0, \quad (4.5.3-158)$$

sendo que:

$$\phi(t) = \frac{2a}{\sqrt{b^2 + 4ag}} \left\{ \frac{g \{1 + a[\beta(t - t_{iPC}) - R_1 i_1(t)]\}}{ag(t - t_{iPC}) + b} + \frac{b}{2a} \right\};$$

$$\phi(t_{iPC}) = \frac{2a}{\sqrt{b^2 + 4ag}} \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPC}) + 1)}{b} + \frac{b}{2a} \right];$$

$$a = \frac{k}{C};$$

$$b = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C};$$

e

$$g = \frac{\beta}{R_1 C}.$$

**Observação:** O significado dos termos da equação (4.5.3-158) são apresentados nas páginas 142 e 143.

Por meio da equação (4.5.3-158) é possível calcular os valores teóricos da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  obtidos durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_c(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

A seguir será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  obtidos durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, considerando-se para tal que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_c(t))$  que tem seu capacitor de capacitância fixa  $C$  descarregado com o auxílio de uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , conforme exemplificado por meio da Figura 4.5.3-2.

Figura 4.5.3-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_c(t))$  devido à redução gradual do potencial elétrico da fonte  $\varepsilon(t)$ .

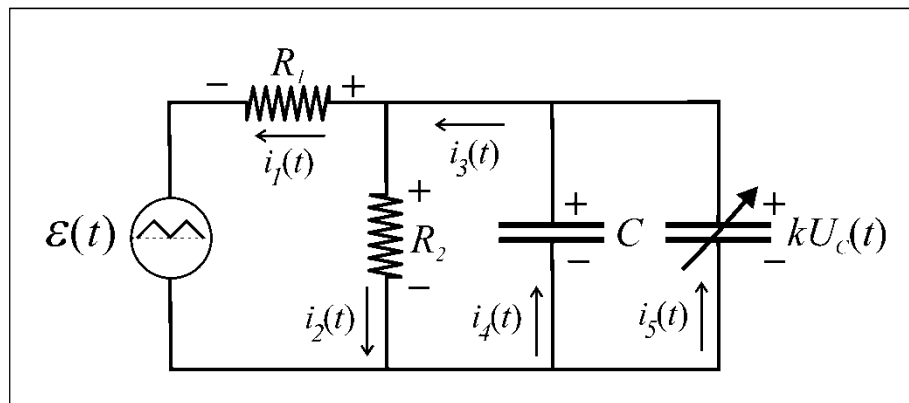


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com a Figura 4.5-3 constata-se que:

$$-\varepsilon(t) - R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t) = 0, \quad (4.5.3-159)$$

$$\varepsilon(t) = -R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t), \quad (4.5.3-160)$$

sendo que:

$$i_1(t) + i_2(t) = i_3(t), \quad (4.5.3-161)$$

$$i_1(t) = -i_2(t) + i_3(t), \quad (4.5.3-162)$$

$$i_3(t) = i_4(t) + i_5(t), \Rightarrow \quad (4.5.3-163)$$

$$i_1(t) = -i_2(t) + i_4(t) + i_5(t). \quad (4.5.3-164)$$

Desta maneira verifica-se que:

$$\varepsilon(t) = -R_1(-i_2(t) + i_4(t) + i_5(t)) + R_2 i_2(t), \quad (4.5.3-165)$$

$$\varepsilon(t) = R_1(i_2(t) - i_4(t) - i_5(t)) + R_2 i_2(t). \quad (4.5.3-166)$$

Para o processo de descarga tem-se que:

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_c(t), \quad (4.5.3-167)$$

$$i_4(t) = -C \frac{d}{dt} U_c(t), \quad (4.5.3-168)$$

$$i_5(t) = -k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t). \quad (4.5.3-169)$$

O que resulta:

$$\varepsilon(t) = R_1 \left( \frac{1}{R_2} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) + k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) \right) + R_2 \frac{1}{R_2} U_c(t), \quad (4.5.3-170)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{R_1}{R_2} U_c(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t), \quad (4.5.3-171)$$

$$\frac{R_1}{R_2} U_c(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t) = \varepsilon(t), \quad (4.5.3-172)$$

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \left( \frac{R_1}{R_2} + 1 \right) U_c(t) = \varepsilon(t), \quad (4.5.3-173)$$

$$R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_c(t) = \varepsilon(t), \quad (4.5.3-174)$$

$$\frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 k}{R_1 C} U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = \frac{1}{R_1 C} \varepsilon(t), \quad (4.5.3-175)$$

$$\frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{k}{C} U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} U_c(t) = \frac{1}{R_1 C} \varepsilon(t). \quad (4.5.3-176)$$

Referente a fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , para o processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , tem-se que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.5.3-177)$$

sendo que:

$$t_{(iPD)} \leq t \leq (t_{(iPD)} + t_{(SC)}). \quad (4.5.3-178)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.5.3-177) na equação (4.5.3-176) verifica-se que:

$$\frac{d}{dt}U_C(t) + \frac{k}{C}U_C(t) \frac{d}{dt}U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}U_C(t) = \frac{\beta}{R_1 C}(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.5.3-179)$$

$$\frac{d}{dt}U_C(t) + \frac{k}{C}U_C(t) \frac{d}{dt}U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C}U_C(t) = \frac{\beta}{R_1 C}(t_{(iPD)} + t_{(SC)}) - \frac{\beta}{R_1 C}t. \quad (4.5.3-180)$$

Nas equações anteriores  $t_{(iPD)}$  indica o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica tem início, e  $t_{(SC)}$  é o tempo de duração de um semiciclo. Desta forma, por exemplo, se a taxa de variação do potencial elétrico em relação ao tempo  $t$  da fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  do potenciostato empregado para gerar o voltamograma experimental é de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  e a janela de potencial elétrico varia de  $0 \text{ V}$  à  $2,5 \text{ V}$ , então  $t_{(SC)}$  será de  $250 \text{ s}$ .

A solução da EDO de primeira ordem não linear e não homogênea apresentada por meio de (4.5.3-180) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.5.3-306) na página 137.

Tal como antes, a fim de facilitar a dedução da equação possibilita calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria, os termos constantes da EDO contida em (4.5.3-180) serão assim representados:

$$\frac{k}{C} = a; \quad (4.5.3-181)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C} = b; \quad (4.5.3-182)$$

$$\frac{\beta}{R_1 C} = g; \quad (4.5.3-183)$$

e

$$\frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) = h. \quad (4.5.3-184)$$

Desto forma, tem-se que:

$$\frac{d}{dt} U_C(t) + a U_C(t) \frac{d}{dt} U_C(t) + b U_C(t) = h - gt, \quad (4.5.3-185)$$

$$(1 + a U_C(t)) \frac{d}{dt} U_C(t) + b U_C(t) = h - gt, \quad (4.5.3-186)$$

$$\frac{d}{dt} U_C(t) = \frac{h - gt - b U_C(t)}{1 + a U_C(t)}. \quad (4.5.3-187)$$

A seguir impõe-se que:

$$t = \psi(t) + \frac{b + ah}{ag}, \quad (4.5.3-188)$$

assim como:

$$U_C(t) = U_C(\psi(t)) - \frac{1}{a}. \quad (4.5.3-189)$$

O que implica:

$$\frac{d}{dt} t = \frac{d}{dt} \psi(t) + \frac{d}{dt} \frac{b + ah}{ag}, \quad (4.5.3-190)$$

$$1 = \frac{d}{dt} \psi(t), \quad (4.5.3-191)$$

$$dt = d\psi(t), \quad (4.5.3-192)$$

assim como:

$$\frac{d}{dU_C(t)} U_C(t) = \frac{d}{dU_C(t)} U_C(\psi(t)) - \frac{d}{dU_C(t)} \frac{1}{a}, \quad (4.5.3-193)$$

$$1 = \frac{d}{dU_C(t)} U_C(\psi(t)), \quad (4.5.3-194)$$

$$dU_C(t) = dU_C(\psi(t)). \quad (4.5.3-195)$$

Sendo assim, constata-se que:

$$\frac{d}{d\psi(t)} U_c(\psi(t)) = \frac{h - g \left( \psi(t) + \frac{b+ah}{ag} \right) - b \left( U_c(\psi(t)) - \frac{1}{a} \right)}{1 + a \left( U_c(\psi(t)) - \frac{1}{a} \right)}, \quad (4.5.3-196)$$

$$\frac{d}{d\psi(t)} U_c(\psi(t)) = \frac{h - g \left( \frac{ag\psi(t) + b + ah}{ag} \right) - b \left( \frac{aU_c(\psi(t)) - 1}{a} \right)}{1 + a \left( \frac{aU_c(\psi(t)) - 1}{a} \right)}, \quad (4.5.3-197)$$

$$\frac{d}{d\psi(t)} U_c(\psi(t)) = \frac{ah - ag\psi(t) - b - ah - abU_c(\psi(t)) + b}{1 + a \left( \frac{aU_c(\psi(t)) - 1}{a} \right)}, \quad (4.5.3-198)$$

$$\frac{d}{d\psi(t)} (\psi(t)) = \frac{-ag\psi(t) - ab(\psi(t))}{1 + a(\psi(t)) - 1}, \quad (4.5.3-199)$$

$$\frac{d}{d\psi(t)} U_c(\psi(t)) = -\frac{bv(\psi(t)) + g\psi}{av(\psi(t))}. \quad (4.5.3-200)$$

A seguir impõe-se que:

$$U_c(\psi(t)) = \psi(t)u(\psi(t)). \quad (4.5.3-201)$$

Portanto:

$$\frac{d}{d(\psi(t))} U_c(\psi(t)) = \frac{d}{d(\psi(t))} \psi(t)u(\psi(t)), \quad (4.5.3-202)$$

$$\frac{d}{d(\psi(t))} U_c(\psi(t)) = \psi(t) \frac{d}{d(\psi(t))} u(\psi(t)) + u(\psi(t)) \frac{d}{d(\psi(t))} \psi(t), \quad (4.5.3-203)$$

$$\frac{d}{d(\psi(t))} U_c(\psi(t)) = \psi(t) \frac{d}{d(\psi(t))} u(\psi(t)) + u(\psi(t)). \quad (4.5.3-204)$$

Realizando-se as substituições adequadas, constata-se que:

$$\psi(t) \frac{d}{d(\psi(t))} u(\psi(t)) + u(\psi(t)) = -\frac{b\psi(t)u(\psi(t)) + g\psi(t)}{a\psi(t)u(\psi(t))}, \quad (4.5.3-205)$$

$$\psi(t) \frac{d}{d(\psi(t))} u(\psi(t)) + u(\psi(t)) = -\frac{bu(\psi(t)) + g}{au(\psi(t))}, \quad (4.5.3-206)$$

$$\psi(t) \frac{d}{d(\psi(t))} u(\psi(t)) = -\frac{bu(\psi(t)) + g}{au(\psi(t))} - u(\psi(t)), \quad (4.5.3-207)$$

$$\psi(t) \frac{d}{d(\psi(t))} u(\psi(t)) = -\frac{bu(\psi(t)) + g + au^2(\psi(t))}{au(\psi(t))}, \quad (4.5.3-208)$$

$$du(\psi(t)) = -\frac{bu(\psi(t)) + g + au^2(\psi(t))}{au(\psi(t))} \frac{1}{\psi(t)} d(\psi(t)), \quad (4.5.3-209)$$

$$\frac{au(\psi(t))}{bu(\psi(t)) + g + au^2(\psi(t))} du(\psi(t)) = -\frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-210)$$

$$a \int \frac{u(\psi(t)) du(\psi(t))}{au^2(\psi(t)) + bu(\psi(t)) + g} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-211)$$

$$a \int \frac{u(\psi(t)) du(\psi(t))}{a \left( u^2(\psi(t)) + \frac{b}{a} u(\psi(t)) + \frac{g}{a} \right)} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-212)$$

$$\int \frac{u(\psi(t)) du(\psi(t))}{u^2(\psi(t)) + \frac{b}{a} u(\psi(t)) + \frac{g}{a}} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-213)$$

$$\int \frac{u(\psi(t)) du(\psi(t))}{\left( u(\psi(t)) + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}. \quad (4.5.3-214)$$

Na sequência, impõe-se que:

$$u(\psi(t)) + \frac{b}{2a} = z(\psi(t)), \quad (4.5.3-215)$$

portanto:

$$\frac{d}{du(\psi(t))} u(\psi(t)) + \frac{d}{du(\psi(t))} \frac{b}{2a} = \frac{d}{du(\psi(t))} z(\psi(t)), \quad (4.5.3-216)$$

$$1 = \frac{d}{du(\psi(t))} z(\psi(t)), \quad (4.5.3-217)$$

$$du(\psi(t)) = dz(\psi(t)). \quad (4.5.3-218)$$

Tem-se, devido a imposição feita anteriormente, que:

$$u(\psi(t)) = z(\psi(t)) - \frac{b}{2a}. \quad (4.5.3-219)$$



Desta forma, verifica-se que:

$$\int \frac{\left(z(\psi(t)) - \frac{b}{2a}\right) dz(\psi(t))}{\left(z(\psi(t)) - \frac{b}{2a} + \frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-220)$$

$$\int \frac{(z(\psi(t))) dz(\psi(t))}{z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} - \frac{b}{2a} \int \frac{dz(\psi(t))}{z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}. \quad (4.5.3-221)$$

Referente à integral à esquerda, contida no termo à esquerda da equação anterior, impõe-se que:

$$z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} = k(\psi(t)), \quad (4.5.3-222)$$

desta forma tem-se que:

$$\frac{d}{dz(\psi(t))} z^2(\psi(t)) - \frac{d}{dz(\psi(t))} \frac{b^2}{4a^2} + \frac{d}{dz(\psi(t))} \frac{g}{a} = \frac{d}{dz(\psi(t))} k(\psi(t)), \quad (4.5.3-223)$$

$$2z(\psi(t)) = \frac{d}{dz(\psi(t))} k(\psi(t)), \quad (4.5.3-224)$$

$$z(\psi(t)) dz(\psi(t)) = \frac{1}{2} dk(\psi(t)). \quad (4.5.3-225)$$

Portanto, verifica-se que:

$$\int \frac{\frac{1}{2} dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b}{2a} \int \frac{dz(\psi(t))}{z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-226)$$

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b}{2a} \int \frac{dz(\psi(t))}{z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = -\int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}. \quad (4.5.3-227)$$

A seguir dá-se atenção a integral à direita contida no termo à esquerda da equação (4.5.3-227).

Desta forma, inicialmente, impõe-se que:

$$z(\psi(t)) = \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \eta(\psi(t)), \quad (4.5.3-228)$$

$$\frac{d}{dz(\psi(t))} z(\psi(t)) = \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \frac{d}{dz(\psi(t))} \eta(\psi(t)), \quad (4.5.3-229)$$

$$1 = \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \frac{d}{dz(\psi(t))} \eta(\psi(t)), \quad (4.5.3-230)$$

$$dz(\psi(t)) = \sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} d\eta(\psi(t)). \quad (4.5.3-231)$$

O que possibilita verifica-se que:

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b}{2a} \int \frac{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} d\eta(\psi(t))}{\left(\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \eta(\psi(t))\right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = - \int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-232)$$

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}}{2a} \int \frac{d\eta(\psi(t))}{\left(-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}\right) \eta^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} = - \int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-233)$$

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}}{2a\left(-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}\right)} \int \frac{d\eta(\psi(t))}{\eta^2(\psi(t)) + 1} = - \int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}. \quad (4.5.3-234)$$

Considerando-se que  $a > 0$ , constata-se que:

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{\frac{b}{2a} \sqrt{4ag - b^2}}{\frac{2a}{4a^2} (4ag - b^2)} \int \frac{d\eta(\psi(t))}{\eta^2(\psi(t)) + 1} = - \int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-235)$$

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{\frac{b}{2a} \sqrt{4ag - b^2}}{\frac{1}{2a} (4ag - b^2)} \int \frac{d\eta(\psi(t))}{\eta^2(\psi(t)) + 1} = - \int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-236)$$

$$\frac{1}{2} \int \frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b\sqrt{4ag - b^2}}{(4ag - b^2)} \int \frac{d\eta(\psi(t))}{\eta^2(\psi(t)) + 1} = - \int \frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}. \quad (4.5.3-237)$$

A seguir impõe-se que:

$$\eta(\psi(t)) = \tan(\varphi(\psi(t))). \quad (4.5.3-238)$$

O que implica:

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = \frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\tan(\varphi(\psi(t))), \quad (4.5.3-239)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = \frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\frac{\text{sen}(\varphi(\psi(t)))}{\text{cos}(\varphi(\psi(t)))}, \quad (4.5.3-240)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = \frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\text{sen}(\varphi(\psi(t)))\text{sec}(\varphi(\psi(t))), \quad (4.5.3-241)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = \text{sen}(\varphi(\psi(t)))\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\text{sec}(\varphi(\psi(t))) + \text{sec}(\varphi(\psi(t)))\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\text{sen}(\varphi(\psi(t))), \quad (4.5.3-242)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = -\text{sen}(\varphi(\psi(t)))\text{sec}^2(\varphi(\psi(t)))\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\text{cos}(\varphi(\psi(t))) + \text{sec}(\varphi(\psi(t)))\text{cos}(\varphi(\psi(t)))\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\varphi(\psi(t)), \quad (4.5.3-243)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = -\text{sen}(\varphi(\psi(t)))\text{sec}^2(\varphi(\psi(t)))(-\text{sen}(\varphi(\psi(t))))\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\varphi(\psi(t)) + \frac{\text{cos}(\varphi(\psi(t)))}{\text{cos}(\varphi(\psi(t)))}, \quad (4.5.3-244)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = \frac{\text{sen}^2(\varphi(\psi(t)))}{\text{cos}^2(\varphi(\psi(t)))} + 1, \quad (4.5.3-245)$$

$$\frac{d}{d\varphi(\psi(t))}\eta(\psi(t)) = \tan^2(\varphi(\psi(t))) + 1, \quad (4.5.3-246)$$

$$d\eta(\psi(t)) = (\tan^2(\varphi(\psi(t))) + 1)d\varphi(\psi(t)). \quad (4.5.3-247)$$

Desta forma verifica-se que:

$$\frac{1}{2}\int\frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{(4ag-b^2)}\int\frac{\tan^2(\varphi(\psi(t)))+1}{\tan^2(\varphi(\psi(t)))+1}d(\psi(t)) = -\int\frac{d(\psi(t))}{\psi(t)}, \quad (4.5.3-248)$$

$$\frac{1}{2}\int\frac{dk(\psi(t))}{k(\psi(t))} - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{(4ag-b^2)}\int d\varphi(\psi(t)) + \int\frac{d(\psi(t))}{\psi(t)} = 0. \quad (4.5.3-249)$$

A seguir realizam-se os processos de integração, o que resulta:

$$\frac{1}{2}\ln(k(\psi(t))) - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2}\varphi(\psi(t)) + \ln(\psi(t)) = c_2. \quad (4.5.3-250)$$

O próximo passo consiste em aplicar na equação anterior as expressões iniciais, como demonstrado a seguir.

Sabe-se que:

$$\tan(\varphi(\psi(t))) = \eta(\psi(t)), \quad (4.5.3-251)$$

o que implica:

$$\varphi(\psi(t)) = \arctan(\eta(\psi(t))). \quad (4.5.3-252)$$

Tem-se também que:

$$\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \eta(\psi(t)) = z(\psi(t)), \quad (4.5.3-253)$$

o que acarreta:

$$\eta(\psi(t)) = \frac{z(\psi(t))}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}}. \quad (4.5.3-254)$$

Sendo assim, constata-se que:

$$\frac{1}{2} \ln(k(\psi(t))) - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan(\eta(\psi(t))) + \ln(\psi(t)) = c_2, \quad (4.5.3-255)$$

$$\frac{1}{2} \ln(k(\psi(t))) - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan\left(\frac{z(\psi(t))}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}}\right) + \ln(\psi(t)) = c_2. \quad (4.5.3-256)$$

Verifica-se também que:

$$k(\psi(t)) = z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}, \quad (4.5.3-257)$$

desta forma, constata-se que:

$$\frac{1}{2} \ln\left(z^2(\psi(t)) - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}\right) - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan\left(\frac{z(\psi(t))}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}}\right) + \ln(\psi(t)) = c_2. \quad (4.5.3-258)$$

Verifica-se também que:

$$z(\psi(t)) = u(\psi(t)) + \frac{b}{2a}, \quad (4.5.3-259)$$

o que acarreta:

$$\frac{1}{2} \ln \left[ \left( u(\psi(t)) + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right] - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left( \frac{u(\psi(t)) + \frac{b}{2a}}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}} \right) + \ln(\psi(t)) = c_2. \quad (4.5.3-260)$$

Tem-se também que:

$$U_c(\psi(t)) = \psi(t)u(\psi(t)), \quad (4.5.3-261)$$

logo:

$$u(\psi(t)) = \frac{U_c(\psi(t))}{\psi(t)}. \quad (4.5.3-262)$$

Desta forma, constata-se que:

$$\frac{1}{2} \ln \left[ \left( \frac{U_c(\psi(t))}{\psi(t)} + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right] - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left( \frac{\frac{U_c(\psi(t))}{\psi(t)} + \frac{b}{2a}}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}} \right) + \ln(\psi(t)) = c_2. \quad (4.5.3-263)$$

Ocorre também que:

$$t = \psi(t) + \frac{b+ah}{ag}, \Rightarrow \quad (4.5.3-264)$$

$$\psi(t) = t - \frac{b+ah}{ag}. \quad (4.5.3-265)$$

assim como:

$$U_c(t) = U_c(\psi(t)) - \frac{1}{a}, \Rightarrow \quad (4.5.3-266)$$

$$U_c(\psi(t)) = U_c(t) + \frac{1}{a}. \quad (4.5.3-267)$$

Portanto, tem-se que:

$$\frac{1}{2} \ln \left[ \left( \frac{U_c(t) + \frac{1}{a}}{t - \frac{b+ah}{ag}} + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right] - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left( \frac{\frac{U_c(t) + \frac{1}{a}}{t - \frac{b+ah}{ag}} + \frac{b}{2a}}{\sqrt{-\frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}} \right) + \ln \left( t - \frac{b+ah}{ag} \right) = c_2. \quad (4.5.3-268)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left[ \left( \frac{\frac{aU_c(t)+1}{ag} + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right] + \\ & - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left[ \frac{\frac{aU_c(t)+1}{ag} + \frac{b}{2a}}{\sqrt{\frac{4a^2g-ab^2}{4a^3}}} \right] + \\ & + \ln \left( \frac{agt-b-ah}{ag} \right) \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-269)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left[ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{agt-b-ah} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right] + \\ & - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left[ \frac{\frac{g(aU_c(t)+1)}{agt-b-ah} + \frac{b}{2a}}{\sqrt{\frac{4ag-b^2}{4a^2}}} \right] + \\ & + \ln \left( \frac{agt-b-ah}{ag} \right) \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-270)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left[ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right] + \\ & - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left[ \frac{\frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a}}{\frac{1}{2a}\sqrt{4ag-b^2}} \right] + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-271)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}}{4ag-b^2} \arctan \left[ \frac{2ag(aU_c(t)+1) + 2ab}{\sqrt{4ag-b^2}} \right] + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-272)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b\sqrt{4ag-b^2}\sqrt{4ag-b^2}}{(4ag-b^2)\sqrt{4ag-b^2}} \arctan \left\{ \frac{1}{\sqrt{4ag-b^2}} \left[ \frac{2g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-273)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b(4ag-b^2)}{(4ag-b^2)\sqrt{4ag-b^2}} \arctan \left\{ \frac{1}{\sqrt{4ag-b^2}} \left[ \frac{2g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-274)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan \left\{ \frac{1}{\sqrt{4ag-b^2}} \left[ \frac{2g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-275)$$

Considerando-se o caso no qual:

$$4ag - b^2 < 0, \quad (4.5.3-276)$$

verifica-se que:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{\sqrt{-1} \sqrt{|4ag-b^2|}} \arctan \left\{ \frac{1}{\sqrt{-1} \sqrt{|4ag-b^2|}} \left[ \frac{2ag(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2, \quad (4.5.3-277)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{j \sqrt{|4ag-b^2|}} \arctan \left\{ \frac{1}{j \sqrt{|4ag-b^2|}} \left[ \frac{2ag(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-278)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - j \frac{b}{jj \sqrt{|4ag-b^2|}} \arctan \left\{ j \frac{1}{jj \sqrt{|4ag-b^2|}} \left[ \frac{2ag(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-279)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & + j \frac{b}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \arctan \left\{ -j \frac{1}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \left[ \frac{2ag(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-280)$$

A seguir impõe-se que:

$$\frac{1}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \left[ \frac{2ag(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] = \gamma(t), \quad (4.5.3-281)$$



portanto:

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{g(aU_c(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & \left\{ + j \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(-j\gamma(t)) + \right. \\ & \left. + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \right\} = c_2. \end{aligned} \quad (4.5.3-282)$$

Na sequência impõe-se que:

$$x(t) = \arctan(-j\gamma(t)), \quad (4.5.3-283)$$

assim como:

$$\gamma(t) = \tanh(-jx(t)). \quad (4.5.3-284)$$

Desta forma verifica-se que:

$$jx(t) = \operatorname{arctanh}(\gamma(t)), \quad (4.5.3-285)$$

$$jjx(t) = j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)), \quad (4.5.3-286)$$

$$-x(t) = j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)), \quad (4.5.3-287)$$

$$x(t) = -j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)), \quad (4.5.3-288)$$

Portanto:

$$\arctan(-j\gamma(t)) = -j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)). \quad (4.5.3-289)$$

Ocorre que:

$$j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)) = \frac{1}{2} j \ln(\gamma(t)+1) - \frac{1}{2} j \ln(1-\gamma(t)), \quad (4.5.3-290)$$

$$-j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)) = \frac{1}{2} j \ln(1-\gamma(t)) - \frac{1}{2} j \ln(\gamma(t)+1), \quad (4.5.3-291)$$

$$-j \operatorname{arctanh}(\gamma(t)) = \frac{1}{2} j \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right). \quad (4.5.3-292)$$

Desta forma verifica-se que:

$$\arctan(-j\gamma(t)) = \frac{1}{2} j \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right), \quad (4.5.3-293)$$

o que acarreta:

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & + j \frac{b}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \frac{1}{2} j \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-294)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-295)$$

Para obter a expressão da constante  $c_2$ , considera-se que o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica tem início em  $t$  igual a  $t_{(iPD)}$ , o que implica no fato de que  $U_C(t)$  passa a ser igual a  $U_C(t_{(iPD)})$ , portanto:

$$c_2 = \left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{g(aU_C(t_{(iPD)}+1)}{a(gt_{(iPD)}-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t_{(iPD)})}{1+\gamma(t_{(iPD)})} \right) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt_{(iPD)}-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (4.5.3-296)$$

sendo que:

$$\gamma(t_{(iPD)}) = \frac{1}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \left[ \frac{2ag(aU_C(t_{(iPD)}+1)}{a(gt_{(iPD)}-h)-b} + b \right]. \quad (4.5.3-297)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \right. \\ & \left. - \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right) + \right. \\ & \left. + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \right\} = \left\{ \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \right. \\ & \left. - \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t_{iPD})}{1+\gamma(t_{iPD})} \right) + \right. \\ & \left. + \ln \left[ \frac{a(gt_{iPD})-h)-b}{ag} \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (4.5.3-298)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} - \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \right. \\ & \left. - \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right) + \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t_{iPD})}{1+\gamma(t_{iPD})} \right) \right. \\ & \left. + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] - \ln \left[ \frac{a(gt_{iPD})-h)-b}{ag} \right] \right\} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.5.3-299)$$

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} \left\{ \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} - \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} \right\} + \right. \\ & \left. + \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \left( \ln \left( \frac{1-\gamma(t_{iPD})}{1+\gamma(t_{iPD})} \right) - \ln \left( \frac{1-\gamma(t)}{1+\gamma(t)} \right) \right) + \right. \\ & \left. + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] - \ln \left[ \frac{a(gt_{iPD})-h)-b}{ag} \right] \right\} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.5.3-300)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}{\left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h}-b + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \right\} + \\ & + \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left( \frac{1-\gamma(t_{iPD})}{1+\gamma(t_{iPD})} \right) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{a(gt_{iPD})-h}-b} \right] \end{aligned} \right\} = 0, \quad (4.5.3-301)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}{\left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h}-b + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \right\} + \\ & + \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left[ \frac{(1+\gamma(t))(1-\gamma(t_{iPD}))}{(1-\gamma(t))(1+\gamma(t_{iPD}))} \right] + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{a(gt_{iPD})-h}-b} \right] \end{aligned} \right\} = 0, \quad (4.5.3-302)$$

Com base na equação (4.5.3-302) deduz-se a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição na qual  $4ag - b^2 < 0$ .

Considerando-se as equações (4.5.3-159), (4.5.3-176) e (4.5.3-177) verifica-se que:

$$U_C(t) = \beta(t_{iPD} + t_{(SC)} - t) - R_1 i_1(t), \quad (4.5.3-303)$$

assim como:

$$U_C(t_{iPD}) = \beta(t_{iPD} + t_{(SC)} - t_{iPD}) - R_1 i_1(t_{iPD}), \quad (4.5.3-304)$$

$$U_C(t_{iPD}) = \beta(t_{(SC)}) - R_1 i_1(t_{iPD}). \quad (4.5.3-305)$$

Desta forma, tem-se que:

$$\frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left\{ \frac{g \left[ a \left[ \beta(t_{iPD}) + t_{(SC)} - t \right) - R_1 i_1(t) \right] + 1}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right\}^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}{\left\{ \frac{g \left[ a \left( \beta(t_{(SC)}) - R_1 i_1(t_{iPD}) \right) \right] + 1}{a(gt_{iPD}-h)-b} + \frac{b}{2a} \right\}^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \right\} + \frac{b}{2\sqrt{|4ag-b^2|}} \ln \left[ \frac{(1+\gamma(t))(1-\gamma(t_{iPD}))}{(1-\gamma(t))(1+\gamma(t_{iPD}))} \right] + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{a(gt_{iPD}-h)-b} \right] = 0, \quad (4.5.3-306)$$

sendo que:

$$\gamma(t) = \frac{1}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \left\{ \frac{2ag \left\{ a \left[ \beta(t_{iPD}) + t_{(SC)} - t \right) - R_1 i_1(t) \right] + 1}{a(gt-h)-b} + b \right\};$$

$$\gamma(t_{iPD}) = \frac{1}{\sqrt{|4ag-b^2|}} \left\{ \frac{2ag \left[ a \left( \beta(t_{(SC)}) - R_1 i_1(t_{iPD}) \right) \right] + 1}{a(gt_{iPD}-h)-b} + b \right\};$$

$$a = \frac{k}{C};$$

$$b = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C};$$

$$g = \frac{\beta}{R_1 C};$$

e

$$h = \frac{\beta}{R_1 C} (t_{iPD}) + t_{(SC)}.$$

**Observações:** A equação (4.5.3-306) só é válida para a condição na qual  $4ag - b^2 < 0$ .

O significado dos termos da equação (4.5.3-306) são apresentados nas páginas 142 e 143.

Por meio da equação (4.5.3-306) é possível calcular os valores teóricos da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  obtidos durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  descarregado com o auxílio de uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

A seguir será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição na qual  $4ag - b^2 > 0$ , sendo que para tanto toma-se como referência a equação (4.5.3-275), a qual é repetida a seguir,

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra mencionada, a mesma é apresentada por meio de (4.5.3-317) na página 141.

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan \left\{ \frac{1}{\sqrt{4ag-b^2}} \left[ \frac{2ag(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] \right\} + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-307)$$

A seguir impõe-se que:

$$\frac{1}{\sqrt{4ag-b^2}} \left[ \frac{2ag(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + b \right] = \rho(t), \quad (4.5.3-308)$$

portanto:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ & - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(\rho(t)) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{aligned} \right\} = c_2. \quad (4.5.3-309)$$

Tal como antes, para obter a expressão da constante  $c_2$ , considera-se que para  $t$  igual a  $t_{(iPD)}$ , o que implica no fato de que  $U_C(t)$  passa a ser igual a  $U_C(t_{(iPD)})$ , portanto:

$$c_2 = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{(iPD)}+1)}{a(gt_{(iPD)}-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(\rho(t_{(iPD)})) + \\ + \ln \left[ \frac{a(gt_{(iPD)}-h)-b}{ag} \right] \end{array} \right\}, \quad (4.5.3-310)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(\rho(t)) + \\ + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{(jPC)}+1)}{a(gt_{(jPC)}-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(\rho(t_{(jPC)})) + \\ + \ln \left[ \frac{a(gt_{(jPC)}-h)-b}{ag} \right] \end{array} \right\} \quad (4.5.3-311)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} - \frac{1}{2} \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{(iPD)}+1)}{a(gt_{(iPD)}-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} + \\ - \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(\rho(t)) + \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan(\rho(t_{(iPD)})) + \\ + \ln \left( \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right) - \ln \left( \frac{a(gt_{(iPD)}-h)-b}{ag} \right) \end{array} \right\} = 0 \quad (4.5.3-312)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \left\{ \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} - \ln \left\{ \left[ \frac{g(aU_C(t_{(iPD)}+1)}{a(gt_{(iPD)}-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a} \right\} \right\} + \\ + \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} (\arctan(\rho(t_{(iPD)})) - \arctan(\rho(t))) + \\ + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{ag} \right] - \ln \left[ \frac{a(gt_{(iPD)}-h)-b}{ag} \right] \end{array} \right\} = 0 \quad (4.5.3-313)$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}{\left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h}-b + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \right\} + \\ & + \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} (\arctan(\rho(t_{iPD})) - \arctan(\rho(t))) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{a(gt_{iPD})-h}-b} \right] \end{aligned} \right\} = 0 \quad (4.5.3-314)$$

Ocorre que:

$$\arctan(x) - \arctan(y) = \arctan\left(\frac{x-y}{1+xy}\right), \quad (4.5.3-315)$$

sendo assim, constata-se que:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left[ \frac{g(aU_C(t)+1)}{a(gt-h)-b} + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}{\left[ \frac{g(aU_C(t_{iPD})+1)}{a(gt_{iPD})-h}-b + \frac{b}{2a} \right]^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \right\} + \\ & + \frac{b}{\sqrt{4ag-b^2}} \arctan\left(\frac{\rho(t_{iPD})-\rho(t)}{1+\rho(t)\rho(t_{iPD})}\right) + \\ & + \ln \left[ \frac{a(gt-h)-b}{a(gt_{iPD})-h}-b} \right] \end{aligned} \right\} = 0. \quad (4.5.3-316)$$

Com base na equação (4.5.3-316) será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição na qual  $4ag - b^2 > 0$ .

Considerando-se que:

$$U_C(t) = \beta(t_{iPD} + t_{(SC)} - t) - R_1 i_1(t),$$

assim como:

$$U_C(t_{iPD}) = \beta(t_{(SC)}) - R_1 i_1(t_{iPD}),$$



verifica-se que:

$$\frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{\left\{ \frac{g \{ a [\beta(t_{iPD}) + t_{(SC)} - t) - R_1 i_1(t)] + 1 \}}{a(gt - h) - b} + \frac{b}{2a} \right\}^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}}{\left\{ \frac{g [a(\beta(t_{(SC)}) - R_1 i_1(t_{iPD})) + 1]}{a(gt_{(iPD)} - h) - b} + \frac{b}{2a} \right\}^2 - \frac{b^2}{4a^2} + \frac{g}{a}} \right\} + \frac{b}{\sqrt{4ag - b^2}} \arctan \left( \frac{\rho(t_{(iPD)}) - \rho(t)}{1 + \rho(t)\rho(t_{(iPD)})} \right) + \ln \left[ \frac{a(gt - h) - b}{a(gt_{(iPD)} - h) - b} \right] = 0, \quad (4.5.3-317)$$

sendo que:

$$\rho(t) = \frac{1}{\sqrt{4ag - b^2}} \left\{ \frac{2ag \{ a [\beta(t_{iPD}) + t_{(SC)} - t) - R_1 i_1(t)] + 1 \}}{a(gt - h) - b} + b \right\};$$

$$\rho(t_{(iPD)}) = \frac{1}{\sqrt{4ag - b^2}} \left\{ \frac{2ag [a(\beta(t_{(SC)}) - R_1 i_1(t_{iPD})) + 1]}{a(gt_{(iPD)} - h) - b} + b \right\};$$

$$a = \frac{k}{C};$$

$$b = \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C};$$

$$g = \frac{\beta}{R_1 C};$$

e

$$h = \frac{\beta}{R_1 C} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}).$$

**Observação:** A equação (4.5.3-317) só é válida para a condição na qual  $4ag - b^2 > 0$ .

Por meio da equação (4.5.3-317) é possível calcular os valores teóricos da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  obtidos durante o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  descarregado com o auxílio de uma fonte de potencial elétrico  $\varepsilon(t)$ .

Os valores teóricos de  $i_1(t)$  são obtidos por meio da inserção dos valores teóricos de  $t$ , assim como os de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*),  $C$  e  $k$  nas equações (4.5.3-158), (4.5.3-306) e (4.5.3-317), sendo os valores de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*) e  $C$  obtidos inicialmente por meio de outras técnicas empregadas na análise de supercapacitores eletroquímicos, sendo os mesmos ajustados em conjunto com o valor de  $k$  até que seja obtido o menor valor da soma dos módulos das diferenças entre valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$ .

Referente às equações (4.5.3-158), (4.5.3-306) e (4.5.3-317):

- $C$  é a capacitância fixa de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad ( $F$ );
- $i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ampère ( $A$ );
- $i_1(t_{iPC})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de carga; unidade: ampère ( $A$ );
- $i_1(t_{iPD})$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico ao início do processo de descarga; unidade: ampère ( $A$ );
- $k$  é o índice de capacitância dependente do potencial elétrico de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad por volt ( $FV^{-1}$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente (*ESR*) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_2$  representa a resistência em paralelo equivalente (*EPR*) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $t$  é o tempo decorrido no processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{iPC}$  é o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{iPD}$  é o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{(SC)}$  é o tempo de duração de um semiciclo de carga ou de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ ); e

$\beta$  é a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo imposta pela fonte de potencial elétrico triangular (neste caso pelo potenciostato); unidade: volt por segundo ( $Vs^{-1}$ ).

Após a obtenção dos valores teóricos de  $i_1(t)$ , basta atrelá-los aos respectivos valores experimentais do potencial elétrico  $U(t)$  por meio dos valores de  $t$  coletados durante os processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, e, desta forma, gerar as tabelas dos valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$ , e, por meio destas, plotar o voltamograma teórico.

#### 4.5.4 – Uso de tabelas geratrizes.

Dado o fato de que não é possível isolar a variável dependente  $i_1(t)$  e independente  $t$  nas equações (4.5.3-158), (4.5.3-306) e (4.5.3-317), por meio das quais é possível simular um voltamograma experimental, faz-se necessário utilizar um método numérico que possibilite obter os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$ , ou vice e versa (nesta tese opinou-se por se obter os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$ ).

Desta forma, foram utilizadas nesta tese tabelas geratrizes, as quais possibilitaram obter com razoável precisão os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados a cada instante dos processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica.

Cada uma das equações (4.5.3-158), (4.5.3-306) e (4.5.3-317) possui uma tabela geratriz, sendo assim, por exemplo, a tabela geratriz da equação (4.5.3-158) possui em cada uma de suas células a respectiva equação com idênticos valores de  $R_1$  (ESR),  $R_2$  (EPR),  $C$ ,  $k$  e  $\beta$ , e cada uma de suas colunas possui um determinado valor experimental de  $t$ , que no caso da equação (4.5.3-158) inicia em  $t_{(iPC)}$  e se estende até  $t_{(iPC)} + t_{(SC)}$ , assim como cada uma de suas linhas possui um determinado valor de  $i_1(t)$ , que no caso da equação (4.5.3-27) inicia em  $i_1(t_{(iPC)})$  e se estende até um valor positivo que faça com que uma das células que possui valor de  $t$  igual a  $t_{(iPC)} + t_{(SC)}$  resulte em zero, ou que tenda a zero.

O uso das tabelas geratrizes requer alguns cuidados a fim de evitar a geração de voltamogramas teóricos defeituosos ou pobres em detalhes. Desta forma são apresentadas a seguir algumas informações relevantes sobre o uso das tabelas geratrizes das equações (4.5.3-158), (4.5.3-306) e (4.5.3-317).

Por meio da Tabela 4.5.4-1, a qual trata-se de uma pequena parte da tabela geratriz da equação (4.5.3-306), e, considerando-se que um determinado supercapacitor eletroquímico simétrico possui parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  igual a  $8,9 F$  e  $k$  igual a  $0,4 FV^{-1}$ , assim como ponderando-se que a taxa de varredura  $\beta$  empregada na fonte do potenciostato é de  $50 mVs^{-1}$  e que a janela do potencial elétrico varia de  $0$  à  $2,5 V$ , demonstra-se a seguir que a célula composta pelos valores teórico de  $i_1(t)$  igual a  $0,47 A$  e experimental de  $t$  igual a  $50,1908 s$  possui valor igual a zero (adimensional). O que significa que o valor de  $i_1(t)$  igual a  $0,47 A$  para o valor  $t$  igual a  $50,1908 s$  é uma das possíveis soluções da equação (4.5.3-306) para o caso no qual  $R_1$  (ESR) é igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) é igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  é igual a  $8,9 F$ ,  $k$  é igual a  $0,4 FV^{-1}$  e  $\beta$  é igual  $50 mVs^{-1}$ .

Tabela 4.5.4-1 – Valor de  $i_l(t)$  que faz com que a equação (4.5.3-306) seja igual a zero considerando-se  $t$  igual a 50,1908 s,  $R_1$  (ESR) igual a 0,3  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 300,0  $\Omega$ ,  $C$  igual a 8,9 F,  $k$  igual a 0,4  $FV^{-1}$  e  $\beta$  igual a 50  $mVs^{-1}$ .

$i_l(t)$ (A) / $t$ (s)	50,1908	51,1566	52,1534
0,470	0	-0,001960	-0,003980
0,469	0,000063	-0,001950	-0,003970
0,468	0,000012	-0,001940	-0,003970

Tomando-se como referência a Tabela 4.5.4-2 é possível verificar que a célula composta pelos valores  $i_l(t)$  igual a 0,204 A e  $t$  igual a 51,1566, assim como a célula composta pelos valores  $i_l(t)$  igual a 0,203 A e  $t$  igual a 51,1566 s, fazem com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero considerando-se que  $R_1$  (ESR) é igual a 0,3  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) é igual a 300  $\Omega$ ,  $C$  é igual a 8,9 F,  $k$  é igual a 0,4  $FV^{-1}$  e  $\beta$  é igual a 50  $mVs^{-1}$ .

Tabela 4.5.4-2 – Valores de  $i_l(t)$  que fazem com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero considerando-se  $t$  igual a 51,1566 s,  $R_1$  (ESR) igual a 0,3  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 300,0  $\Omega$ ,  $C$  igual a 8,9 F,  $k$  igual a 0,4  $FV^{-1}$  e  $\beta$  igual a 50  $mVs^{-1}$ .

$i_l(t)$ (A) / $t$ (s)	50,1908	51,1566	52,1534
0,205	0,0019457	-0,0000094	-0,0020314
0,204	0,0019544	-0,0000007	-0,0020227
0,203	0,0019631	0,0000076	-0,00201404
0,202	0,0019718	0,0000166	-0,00200532

Nota-se pelo exemplo dado por meio da Tabela 4.5.4-2 que o valor teórico de  $i_l(t)$  que faz com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero em função do valor experimental de  $t$  está contido nas células que mostram a passagem de um valor negativo para um positivo, sendo que em alguns casos, conforme exemplificado por meio da Tabela 4.5.4-3, o valor de uma das células em que ocorre a mudança do valor negativo para o positivo fica oculto.

Neste caso a solução para a equação (4.5.3-306) está entre os valores de  $i_l(t)$  igual a -0,469 A e -0,470 A para o caso no qual  $t$  é igual a 76,9422 s. Portanto, é possível afirmar que o valor de  $i_l(t)$  igual a -0,469 A ou igual a -0,470 A faz com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero para o caso no qual o valor experimental de  $t$  seja igual a 76,9422 s.

Tabela 4.5.4-3 – Valores de  $i_1(t)$  que fazem com que a equação (4.5.3-306) tenda a zero considerando-se que  $t$  é igual a 76,9422 s,  $R_1$  (ESR) é igual a 0,3  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) é igual a 300,0  $\Omega$ ,  $C$  é igual a 8,9 F,  $k$  é igual a 0,4  $FV^{-1}$  e  $\beta$  é igual a 50  $mVs^{-1}$ .

$i_1(t)$ (A) / $t$ (s)	75,9392	76,9422	77,8892
-0,468	-0,0164040	-0,0154274	-0,0113581
-0,469	-0,0124791	-0,0058355	#NÚM!
-0,470	0,0017763	#NÚM!	#NÚM!
-0,471	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!

Se for necessário verificar com maior precisão quais são os dois valores “vizinhos” de  $i_1(t)$  que fazem com que a equação (4.5.3-306) seja igual a zero, ou que tenda zero para um dado valor de  $t$ , basta aumentar a resolução dos valores de  $i_1(t)$ .

Em geral valores de  $i_1(t)$  com resolução em centésimos de ampère e de  $t$  em centésimos de segundo são apropriados para aplicação nas tabelas geratrizes das equações (4.5.3-158), (4.5.3-306) e (4.5.3-317).

Tudo o que foi explicado sobre a tabela geratriz da equação (4.5.3-306) é válido para as tabelas geratrizes das equações (4.5.3-158) e (4.5.3-317).

É importante que seja inserido na primeira célula de cada uma das tabelas geratrizes os mesmos valores experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e do tempo  $t$  da respectiva tabela de dados empregada na construção de parte (carga ou descarga) do voltamograma experimental que se deseja simular. Sendo assim, os valores de  $i_1(t)$  igual a 0,470 A e de  $t$  igual a 50,1908 s inseridos na primeira célula da tabela geratriz da equação (4.5.3-306) foram extraídos da tabela experimental empregada para plotar parte do voltamograma relativo ao processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pelo método da voltametria cíclica.

#### 4.5.5 – Capacitância total de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica.

A capacitância total ( $C_T$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico é composta pela soma entre a capacitância fixa e a capacitância dependente do potencial elétrico, sendo esta última alterada a cada instante do processo de carga ou de descarga do referido componente elétrico. Desta forma, a capacitância total de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela área de um voltamograma pode ser expressa da seguinte forma:

$$C_T = C + kU_C(t) = \frac{\int_{\varepsilon_{\alpha}(t)_{min}}^{\varepsilon_{\alpha}(t)_{max}} (i_1(t)_{[C]} + i_1(t)_{[kU_C(t)]}) d\varepsilon_{\alpha}(t)}{2\beta(\varepsilon_{\alpha}(t)_{max} - \varepsilon_{\alpha}(t)_{min})}. \quad (4.5.5-1)$$

Na integral apresentada por meio da equação (4.5.5-1) a expressão  $i_1(t)_{[kU_C(t)]}$  é uma parte da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, sendo a mesma gerada devido a existência da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$ , que por sua vez é dependente dos valores da capacitância fixa  $C$ , da  $ESR$ , da  $EPR$  da taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo  $\beta$  e da janela de potencial elétrico utilizada durante os processos de carga e descarga do mesmo.

Sendo assim, afirma-se que  $i_1(t)_{[kU_C(t)]}$  é uma função das constantes  $ESR$ ,  $EPR$ ,  $C$ ,  $k$ ,  $\beta$  e da variável dependente  $\varepsilon(t)$ .

**4.6 – Dedução das equações por meio das quais é possível simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  no voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .**

Considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$ , serão deduzidas a seguir as equações por meio das quais é possível simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  em um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, e, por meio de tais equações, será demonstrado qualitativamente por meio de voltamogramas e quantitativamente por meio da soma dos módulos das diferenças entre valores simulados de  $i_1(t)$  que a indutância de entrada  $L$  causa poucas alterações no voltamograma de um supercapacitor eletroquímico, mesmo para valores considerados “exagerados” para tal parâmetro elétrico.

Por meio da Figura 4.6-1 exemplifica-se o processo de carga do circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , por meio do qual será deduzida a equação que possibilita calcular os valores de  $i_1(t)$  em função dos valores de  $t$  para o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, considerando-se que o mesmo possui indutância de entrada  $L$  e não possui capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$ .

Figura 4.6-1 – Processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

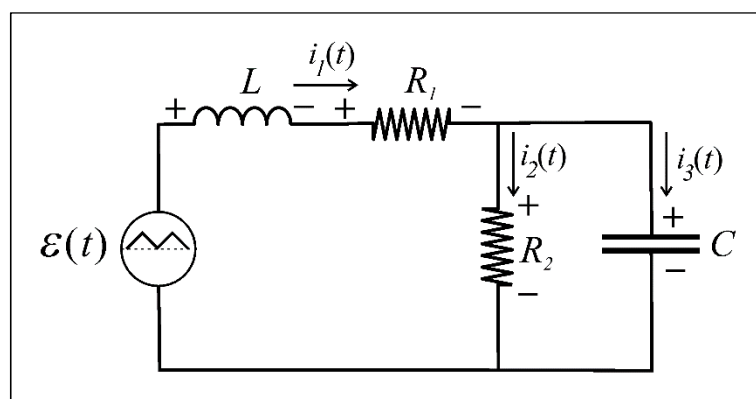


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com a Figura 4.6-1 verifica-se que:

$$-\varepsilon(t) + U_L(t) + i_1(t)R_1 + U_C(t) = 0, \quad (4.6-1)$$



$$\varepsilon(t) = U_L(t) + i_1(t)R_1 + U_C(t). \quad (4.6-2)$$

Na equação (4.6-1)  $U_L(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do indutor  $L$  e  $U_C(t)$  é o potencial elétrico existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$ .

Inicialmente obtém-se a equação por meio da qual é possível calcular o potencial elétrico  $U_C(t)$  existente entre os terminais do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$ , considerando-se para tanto a intensidade de cada uma das correntes elétricas  $i_1(t)$ ,  $i_2(t)$  e  $i_3(t)$  presentes nos ramos do referido circuito elétrico para o processo de carga do capacitor  $C$ .

Para o processo de carga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  tem-se que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t - t_{(iPC)}). \quad (4.6-3)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.6-3) na equação (4.6-2) verifica-se que:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = U_L(t) + R_1 i_1(t) + U_C(t). \quad (4.6-4)$$

Em acordo com a Figura 4.6-1 constata-se que:

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t), \quad (4.6-5)$$

portanto:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = U_L(t) + R_1(i_2(t) + i_3(t)) + U_C(t), \quad (4.6-6)$$

sendo que:

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.6-7)$$

assim como:

$$i_3(t) = C \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.6-8)$$

Desta forma, realizando-se as substituições adequadas, verifica-se que:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = U_L(t) + R_1 \left( \frac{1}{R_2} U_C(t) + C \frac{d}{dt} U_C(t) \right) + U_C(t). \quad (4.6-9)$$

Ocorre que:

$$U_L(t) = L \frac{d}{dt} i_1(t), \quad (4.6-10)$$

desta forma, constata-se que:

$$U_L(t) = L \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{R_2} U_C(t) + C \frac{d}{dt} U_C(t) \right), \quad (4.6-11)$$

$$U_L(t) = \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t). \quad (4.6-12)$$

Portanto, tem-se que:

$$\beta(t - t_{(iPC)}) = \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + U_C(t), \quad (4.6-13)$$

$$LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + U_C(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.6-14)$$

$$LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \left( \frac{L}{R_2} + R_1 C \right) \frac{d}{dt} U_C(t) + \left( \frac{R_1}{R_2} + 1 \right) U_C(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.6-15)$$

$$LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{L + R_1 R_2 C}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_C(t) = \beta(t - t_{(iPC)}), \quad (4.6-16)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} U_C(t) = \frac{\beta}{LC} (t - t_{(iPC)}). \quad (4.6-17)$$

A solução da EDO de segunda ordem linear e não homogênea apresentada por meio de (4.6-17) e a consequente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica é exibida a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.6-109) na página 162.

A solução da EDO apresentada por meio da equação (4.6-17) possui a seguinte equação genérica:

$$U_C(t) = U_C(t)_G + U_C(t)_P. \quad (4.6-18)$$

Na equação (4.6-18)  $U_C(t)$  é a solução completa,  $U_C(t)_G$  é a solução geral e  $U_C(t)_P$  é a solução particular da EDO apresentada por meio da equação (4.6-17), sendo que:

$$U_C(t)_G = A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t}, \quad (4.6-19)$$

e

$$U_C(t)_p = A_3 t^2 + A_4 t + A_5. \quad (4.6-20)$$

Portanto:

$$U_C(t) = A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} + A_3 t^2 + A_4 t + A_5. \quad (4.6-21)$$

Inicialmente procura-se pela solução geral da EDO apresentada por meio da equação (4.6-17), sendo imposto para tanto que:

$$\frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} U_C(t) = 0. \quad (4.6-22)$$

A seguir impõe-se que  $U_C(t)$  de  $e^{xt}$ .

Desta forma verifica-se que:

$$\frac{d^2}{dt^2} e^{xt} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} \frac{d}{dt} e^{xt} + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} e^{xt} = 0, \quad (4.6-23)$$

$$x^2 e^{xt} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} x e^{xt} + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} e^{xt} = 0, \quad (4.6-24)$$

$$e^{xt} \left[ x^2 + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} x + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} \right] = 0, \quad (4.6-25)$$

$$x^2 + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} x + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} = 0, \quad (4.6-26)$$

$$\left( x + \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \right)^2 - \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \right)^2 + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} = 0, \quad (4.6-27)$$

$$\left( x + \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \right)^2 = \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}, \quad (4.6-28)$$

$$x + \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} = \pm \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}, \quad (4.6-29)$$

$$x = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \pm \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}. \quad (4.6-30)$$

Por conseguinte, a solução geral da EDO apresentada por meio da equação (4.6-17) terá os seguintes termos:

$$x_1 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}; \quad (4.6-31)$$

e

$$x_2 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}. \quad (4.6-32)$$

Sendo assim, a solução geral da EDO de segunda ordem linear e não homogênea apresentada por meio da equação (4.6-17) poderá ser:

a)

$$U_C(t)_G = A_a e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t} + A_b e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t}, \quad (4.6-33)$$

$$\text{para o caso no qual } \left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} = 0,$$

ou

b)

$$U_C(t)_G = A_a e^{-\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}\right) t} + A_b e^{-\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}\right) t}, \quad (4.6-34)$$

$$\text{para o caso no qual } \left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} > 0,$$

ou

c)

$$U_C(t)_G = A_a e^{-\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - j\sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}\right) t} + A_b e^{-\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + j\sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}\right) t}, \quad (4.6-35)$$

$$U_C(t)_G = A_a e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t + j\sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}} t} + A_b e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t - j\sqrt{\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}} t}, \quad (4.6-36)$$

$$U_C(t)_G = \begin{bmatrix} A_a e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t} \cos \left( t \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}} \right) + \\ + A_b e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t} \operatorname{sen} \left( t \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}} \right) \end{bmatrix}, \quad (4.6-37)$$

$$U_C(t)_G = e^{-\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} t} \begin{bmatrix} A_a \cos \left( t \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}} \right) + \\ + A_b \operatorname{sen} \left( t \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}} \right) \end{bmatrix}. \quad (4.6-38)$$

para o caso no qual  $\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} < 0$ .

A seguir, obtém-se a solução particular da EDO de segunda ordem linear e não homogênea apresentada por meio da equação (4.6-17).

Sabendo-se que:

$$U_C(t)_P = A_3 t^2 + A_4 t + A_5, \quad (4.6-39)$$

verifica-se que:

$$\frac{d}{dt} U_C(t)_P = \frac{d}{dt} (A_3 t^2 + A_4 t + A_5), \quad (4.6-40)$$

$$\frac{d}{dt} U_C(t)_P = A_3 \frac{d}{dt} t^2 + A_4 \frac{d}{dt} t + A_5 \frac{d}{dt} 1, \quad (4.6-41)$$

$$\frac{d}{dt} U_C(t)_P = 2A_3 t + A_4, \Rightarrow \quad (4.6-42)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{d}{dt} U_C(t)_P \right) = 2A_3 \frac{d}{dt} t + A_4 \frac{d}{dt} 1, \quad (4.6-43)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} U_C(t)_P = 2A_3. \quad (4.6-44)$$

Em acordo com a equação (4.6-17) verifica-se que:

$$\frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} U_C(t) = \frac{\beta}{LC} (t - t_{(iPC)}).$$

Portanto, substituindo-se os termos à direita das equações (4.6-39), (4.6-42) e (4.6-44) na equação (4.6-17) verifica-se que:

$$2A_3 + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} (2A_3 t + A_4) + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} (A_3 t^2 + A_4 t + A_5) = 0t^2 + \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(IPC)}, \quad (4.6-45)$$

$$\left[ \begin{array}{l} 2A_3 + \\ \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} 2A_3 t + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} A_4 + \\ + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_3 t^2 + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_4 t + \frac{A_5 (R_1 + R_2)}{R_2 LC} \end{array} \right] = 0t^2 + \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(IPC)}, \quad (4.6-46)$$

$$\left[ \begin{array}{l} + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_3 t^2 + \\ + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} 2A_3 t + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_4 t + \\ + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} A_4 + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 + 2A_3 \end{array} \right] = 0t^2 + \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(IPC)}. \quad (4.6-47)$$

A seguir resolve-se o sistema apresentado por meio da equação (4.6-47), sendo que para tanto considera-se inicialmente que:

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_3 t^2 = 0t^2, \Rightarrow \quad (4.6-48)$$

$$A_3 = 0. \quad (4.6-49)$$

Portanto:

$$\left[ \begin{array}{l} + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} 0t^2 + \\ + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} 2.0t + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_4 t + \\ + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} A_4 + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 + 2.0 \end{array} \right] = 0t^2 + \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(IPC)}, \quad (4.6-50)$$

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_4 t + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} A_4 + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(IPC)}. \quad (4.6-51)$$

Sendo assim, verifica-se que:

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_4 t = \frac{\beta}{LC} t, \Rightarrow \quad (4.6-52)$$

$$A_4 = \frac{\beta R_2 LC}{LC(R_1 + R_2)}, \quad (4.6-53)$$

$$A_4 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-54)$$

O que implica:

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{(R_1 R_2 C + L)}{R_2 LC} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(iPC)}, \quad (4.6-55)$$

$$\frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)} + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = \frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta}{LC} t_{(iPC)}, \quad (4.6-56)$$

$$\frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)} + \frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = -\frac{\beta}{LC} t_{(iPC)}, \quad (4.6-57)$$

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = -\frac{\beta}{LC} t_{(iPC)} - \frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)}, \quad (4.6-58)$$

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = -\left[ \frac{\beta}{LC} t_{(iPC)} + \frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)} \right], \quad (4.6-59)$$

$$\frac{(R_1 + R_2)}{R_2 LC} A_5 = -\frac{\beta}{LC} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-60)$$

$$A_5 = -\frac{\beta R_2 LC}{LC(R_1 + R_2)} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-61)$$

$$A_5 = -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-62)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$U_C(t)_P = A_3 t^2 + A_4 t + A_5, \quad (4.6-63)$$

$$U_C(t)_P = 0t^2 + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-64)$$

$$U_C(t)_P = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-65)$$

Resta agora escolher qual a solução geral mais adequada a ser utilizada em conjunto com a solução particular a fim de que seja obtida a solução completa da EDO de segunda ordem linear e não

homogênea apresentada por meio da equação (4.6-17), sendo que tal escolha pode ser baseada nos valores típicos de  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ),  $C$  e  $L$  encontrados em supercapacitores eletroquímicos simétricos.

Considerando-se que  $R_1$  ( $ESR$ ) varia entre décimos até poucas dezenas de ohms, que  $R_2$  ( $EPR$ ) varia entre centenas até milhares de ohms, que a capacitância fixa  $C$  varia entre décimos até dezenas de farads e que a indutância  $L$  varia entre dezenas de attohenrys até centenas de picohenrys, é possível verificar que a solução geral mais adequada é a apresentada por meio da equação (4.6-34).

Desta forma a solução completa da EDO apresentada por meio da equação (4.6-17), considerando-se a solução geral apresentada por meio da equação (4.6-34), é apresentada a seguir:

$$U_C(t) = \left[ A_1 e^{-t \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{2R_2 LC}} \right)} + A_2 e^{-t \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{2R_2 LC}} \right)} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right]. \quad (4.6-66)$$

Para determinar as expressões das constantes  $A_1$  e  $A_2$  faz-se necessário considerar que  $t_{(iPC)}$  é igual a 0 s,  $U_C(t_{(iPC)})$  é igual a 0 V, e  $i_3(t_{(iPC)})$ , que é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais do capacitor ao início do processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$ , é igual a 0 A, assim como igualar as equações por meio das quais é possível calcular as variáveis  $U_C(t)$  e  $i_3(t)$  na condição em que tais variáveis de resposta são nulas.

Dado o fato de ser necessário utilizar a equação por meio da qual é possível calcular os valores de  $i_3(t)$  em função de  $t$  para a condição em que ambos são nulos, torna-se imprescindível obter a equação por meio da qual é possível calcular a intensidade da corrente elétrica  $i_3(t)$ , o que é conseguido substituindo-se o termo à direita da equação (4.6-66) na equação (4.6-8).

A fim de simplificar a obtenção da equação por meio da qual é possível calcular os valores da

intensidade da corrente elétrica  $i_3(t)$ , substituem-se as expressões  $-\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{2R_2 LC}} \right)$

e  $-\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{2R_2 LC}} \right)$ , respectivamente, por  $x_1$  e  $x_2$  na equação (4.6-66), como

apresentado a seguir:

$$U_C(t) = A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-67)$$



$$U_C(t) = A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t - t_{(iPC)} - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-68)$$

$$U_C(t) = A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right). \quad (4.6-69)$$

Desta forma, tem-se que:

$$i_3(t) = C \frac{d}{dt} \left[ A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right], \quad (4.6-70)$$

$$i_3(t) = C \left[ A_1 \frac{d}{dt} e^{x_1 t} + A_2 \frac{d}{dt} e^{x_2 t} - \frac{d}{dt} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \frac{d}{dt} (-t) \right]. \quad (4.6-71)$$

$$i_3(t) = C \left[ A_1 x_1 e^{x_1 t} + A_2 x_2 e^{x_2 t} - 0 - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right], \quad (4.6-72)$$

$$i_3(t) = CA_1 x_1 e^{x_1 t} + CA_2 x_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-73)$$

A seguir determinam-se as expressões das constantes  $A_1$  e  $A_2$  com base nas equações (4.6-69) e (4.6-73) considerando-se que  $t_{(iPC)}$  é igual a 0 s,  $U_C(t_{(iPC)})$  é igual a 0 V e  $i_3(t_{(iPC)})$  é igual a 0 A, como demonstrado a seguir:

$$U_C(t_{(iPC)}) = A_1 e^{x_1 t_{(iPC)}} + A_2 e^{x_2 t_{(iPC)}} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(iPC)} \right), \quad (4.6-74)$$

$$0 = A_1 e^{x_1 0} + A_2 e^{x_2 0} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( 0 + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - 0 \right), \quad (4.6-75)$$

$$0 = A_1 + A_2 - \frac{\beta R_2 (R_1 R_2 C + L)}{(R_1 + R_2)^2}, \quad (4.6-76)$$

$$A_2 = \frac{\beta R_2 (R_1 R_2 C + L)}{(R_1 + R_2)^2} - A_1. \quad (4.6-77)$$

$$i_3(t_{(iPC)}) = CA_1 x_1 e^{x_1 t_{(iPC)}} + CA_2 x_2 e^{x_2 t_{(iPC)}} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}, \quad (4.6-78)$$

$$0 = CA_1x_1e^{x_1^0} + CA_2x_2e^{x_2^0} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}, \quad (4.6-79)$$

$$0 = CA_1x_1 + CA_2x_2 + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}, \quad (4.6-80)$$

$$CA_2x_2 = -\left( CA_1x_1 + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-81)$$

$$A_2 = -\frac{1}{x_2} \left( A_1x_1 + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-82)$$

A seguir substitui-se o termo à direita da equação (4.6-82) na equação (4.6-77):

$$-\frac{1}{x_2} \left( A_1x_1 + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - A_1, \quad (4.6-83)$$

$$-A_1x_1 - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} = -A_1x_2 + \frac{x_2 \beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-84)$$

$$A_1x_2 - A_1x_1 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} + \frac{x_2 \beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-85)$$

$$A_1(x_2 - x_1) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-86)$$

$$A_1 = \frac{\beta R_2}{(x_2 - x_1)(R_1 + R_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-87)$$

$$A_1 = -\frac{\beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-88)$$

Considerando-se que:

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - A_1, \quad (4.6-89)$$

verifica-se que:

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-90)$$

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{1}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right], \quad (4.6-91)$$

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{1}{x_1 - x_2} + \frac{x_2}{x_1 - x_2} \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-92)$$

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{1}{x_1 - x_2} + \left( \frac{x_2}{x_1 - x_2} + 1 \right) \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right], \quad (4.6-93)$$

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( \frac{1}{x_1 - x_2} + \frac{x_1}{x_1 - x_2} \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-94)$$

$$A_2 = \frac{\beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-95)$$

Por meio da equação (4.6-69) e das expressões das constantes  $A_1$  e  $A_2$  apresentadas respectivamente por (4.6-88) e (4.6-95), obtém-se a equação por meio da qual é possível calcular os valores da intensidade da corrente elétrica teórica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  coletados durante o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Já foi evidenciado que:

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t);$$

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t);$$

e

$$i_3(t) = C \frac{d}{dt} U_C(t).$$

Desta forma, em acordo com as equações por meio das quais é possível calcular  $U_C(t)$ ,  $i_2(t)$  e  $i_3(t)$  para o processo de carga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  verifica-se que:

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t), \quad (4.6-96)$$

$$i_1(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t) + C \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.6-97)$$

$$i_1(t) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{R_2} \left[ A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right] + \\ & + C \frac{d}{dt} \left[ A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right] \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-98)$$

$$i_1(t) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{R_2} \left[ A_1 e^{x_1 t} + A_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right] + \\ & + C \left[ A_1 \frac{d}{dt} e^{x_1 t} + A_2 \frac{d}{dt} e^{x_2 t} - \frac{d}{dt} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \frac{d}{dt} t \right] \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-99)$$

$$i_1(t) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{A_1}{R_2} e^{x_1 t} + \frac{A_2}{R_2} e^{x_2 t} - \frac{1}{R_2} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) + \\ & + C \left[ A_1 e^{x_1 t} \frac{d}{dt} x_1 t + A_2 e^{x_2 t} \frac{d}{dt} x_2 t - 0 + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-100)$$

$$i_1(t) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{A_1}{R_2} e^{x_1 t} + \frac{A_2}{R_2} e^{x_2 t} - \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) + \\ & + C \left[ A_1 x_1 e^{x_1 t} \frac{d}{dt} t + A_2 x_2 e^{x_2 t} \frac{d}{dt} t + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right] \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-101)$$

$$i_1(t) = \left[ \begin{aligned} & \frac{A_1}{R_2} e^{x_1 t} + \frac{A_2}{R_2} e^{x_2 t} - \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) + \\ & + A_1 x_1 C e^{x_1 t} + A_2 x_2 C e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \end{aligned} \right], \quad (4.6-102)$$

$$i_1(t) = \left[ \begin{aligned} & \frac{A_1}{R_2} e^{x_1 t} + A_1 x_1 C e^{x_1 t} + \frac{A_2}{R_2} e^{x_2 t} + A_2 x_2 C e^{x_2 t} + \\ & - \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t - R_2 C \right) \end{aligned} \right], \quad (4.6-103)$$

$$i_1(t) = \left( \frac{1 + x_1 R_2 C}{R_2} \right) A_1 e^{x_1 t} + \left( \frac{1 + x_2 R_2 C}{R_2} \right) A_2 e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t + R_2 C - t_{(iPC)} - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-104)$$

Portanto, constata-se para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  para a condição na qual  $t_{(iPC)}$  é igual  $0\text{ s}$  e o capacitor contido no mesmo está totalmente descarregado, que:

$$i_1(t) = \left[ \begin{aligned} & - \left( \frac{1+x_1 R_2 C}{R_2} \right) \frac{\beta R_2}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left( 1+x_2 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_1 t} + \\ & + \left( \frac{1+x_2 R_2 C}{R_2} \right) \frac{\beta R_2}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left( 1+x_1 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_2 t} + \\ & + \frac{\beta}{R_1+R_2} \left( t+R_2 C - \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) \end{aligned} \right], \quad (4.6-105)$$

$$i_1(t) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{\beta R_2}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ - \left( \frac{1+x_1 R_2 C}{R_2} \right) \left( 1+x_2 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_1 t} + \left( \frac{1+x_2 R_2 C}{R_2} \right) \left( 1+x_1 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_2 t} \right] + \\ & + \frac{\beta}{R_1+R_2} \left( t+R_2 C - \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-106)$$

$$i_1(t) = \frac{\beta}{R_1+R_2} \left\{ \begin{aligned} & \frac{R_2}{x_1-x_2} \left[ - \frac{1+x_1 R_2 C}{R_2} \left( 1+x_2 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_1 t} + \frac{1+x_2 R_2 C}{R_2} \left( 1+x_1 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_2 t} \right] + \\ & + t+R_2 C - \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-107)$$

$$i_1(t) = \frac{\beta}{R_1+R_2} \left\{ \begin{aligned} & \frac{R_2}{x_1-x_2} \left[ \frac{1+x_2 R_2 C}{R_2} \left( 1+x_1 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_2 t} - \frac{1+x_1 R_2 C}{R_2} \left( 1+x_2 \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \right) e^{x_1 t} \right] + \\ & + t+R_2 C - \frac{R_1 R_2 C+L}{R_1+R_2} \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-108)$$

$$i_1(t) = \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left\{ \frac{R_2}{x_1 - x_2} \left[ \frac{1 + x_2 R_2 C}{R_2} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) e^{x_2 t} - \frac{1 + x_1 R_2 C}{R_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) e^{x_1 t} \right] + t + R_2 C - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right\}, \quad (4.6-109)$$

sendo que:

$$x_1 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}};$$

e

$$x_2 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}.$$

Por meio da equação (4.6-109) é possível calcular os valores de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

**Observações:** A equação (4.6-109) é válida somente para a condição na qual  $t_{(iPC)}$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  são nulos.

O significado dos termos da equação (4.6-109) são apresentados na página 181.

A seguir será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores de  $i_1(t)$  em função dos valores de  $t$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo possui indutância de entrada  $L$  e não possui capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$ , sendo que para tanto considera-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  descarregado com o auxílio de uma fonte triangular  $\varepsilon(t)$ .

Para auxiliar na dedução da equação supra citada, toma-se como referência a Figura 4.6-2, por meio da qual exemplifica-se o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Figura 4.6-2 – Processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido em um circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

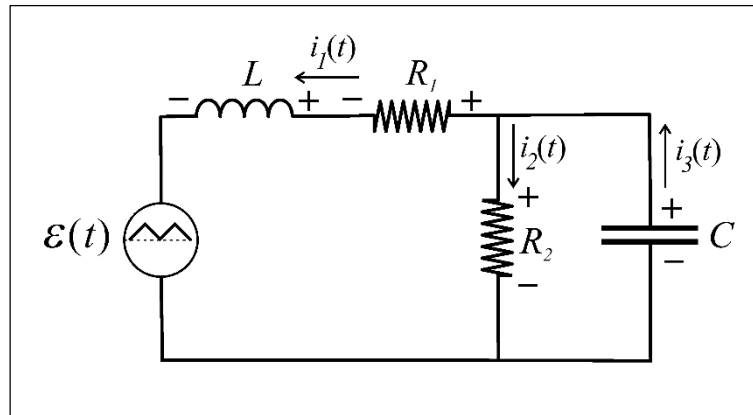


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com a Figura 4.6-2 verifica-se que:

$$-\varepsilon(t) - U_L(t) - R_1 i_1(t) + U_C(t) = 0, \quad (4.6-110)$$

$$\varepsilon(t) = -U_L(t) - R_1 i_1(t) + U_C(t). \quad (4.6-111)$$

Contudo, para o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$ , tem-se que:

$$\varepsilon(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t). \quad (4.6-112)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.6-112) na equação (4.6-111) verifica-se que:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = -U_L(t) - R_1 i_1(t) + U_C(t). \quad (4.6-113)$$

Ocorre que:

$$i_3(t) = i_1(t) + i_2(t), \quad (4.6-114)$$

$$i_1(t) = i_3(t) - i_2(t). \quad (4.6-115)$$

Portanto:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = -U_L(t) - R_1(i_3(t) - i_2(t)) + U_C(t). \quad (4.6-116)$$

Para o processo de descarga do capacitor  $C$  contido no circuito  $2RLC$  tem-se que:

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t),$$

$$i_3(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t).$$

Desta forma, verifica-se que:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = -U_L(t) + R_1 \left( C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{1}{R_2} U_C(t) \right) + U_C(t). \quad (4.6-117)$$

Ocorre que:

$$U_L(t) = L \frac{d}{dt} i_1(t). \quad (4.6-118)$$

Portanto, constata-se que:

$$U_L(t) = L \frac{d}{dt} \left( -C \frac{d}{dt} U_C(t) - \frac{1}{R_2} U_C(t) \right), \quad (4.6-119)$$

$$U_L(t) = -LC \frac{d}{dt} \frac{d}{dt} U_C(t) - \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t), \quad (4.6-120)$$

$$U_L(t) = -LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) - \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t). \quad (4.6-121)$$

O que acarreta:

$$\beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t) = LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + \left( C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{1}{R_2} U_C(t) \right) R_1 + U_C(t), \quad (4.6-122)$$

$$LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1}{R_2} U_C(t) + U_C(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.6-123)$$

$$LC \frac{d^2}{dt^2} U_C(t) + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2} \frac{d}{dt} U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_C(t) = \beta(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.6-124)$$



$$\frac{d^2}{dt^2}U_C(t) + \frac{R_1R_2C + L}{R_2LC} \frac{d}{dt}U_C(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2LC}U_C(t) = \frac{\beta}{LC}(t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t). \quad (4.6-125)$$

A solução da EDO de segunda ordem linear e não homogênea apresentada por meio de (4.6-125) e a conseqüente dedução da equação que possibilita calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica é apresentada a seguir.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.6-178) na página 174.

A solução da EDO apresentada por meio de (4.6-125), como já apresentado, é dada por meio da seguinte equação genérica:

$$U_C(t) = U_C(t)_G + U_C(t)_P.$$

Para o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito  $2RLC$  considera-se que:

$$U_C(t)_G = A_6e^{x_1t} + A_7e^{x_2t}, \quad (4.6-126)$$

assim como:

$$U_C(t)_P = A_8t^2 + A_9t + A_{10}. \quad (4.6-127)$$

Portanto:

$$U_C(t) = A_6e^{x_1t} + A_7e^{x_2t} + A_8t^2 + A_9t + A_{10}. \quad (4.6-128)$$

A seguir obtém-se a solução particular da EDO apresentada por meio da equação (4.6-125), sendo que para tanto considera-se que:

$$U_C(t)_P = A_8t^2 + A_9t + A_{10}.$$

Desta forma, verifica-se:

$$\frac{d}{dt}U_C(t)_P = 2A_8t + A_9, \quad (4.6-129)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}U_C(t)_P = 2A_8. \quad (4.6-130)$$

Substituindo-se o termo à direita das três últimas equações na EDO apresentada por meio de (4.6-125) verifica-se que:

$$2A_8 + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} (2A_8 t + A_9) + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} (A_8 t^2 + A_9 t + A_{10}) = \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)} - t), \quad (4.6-131)$$

$$2A_8 + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} (2A_8 t + A_9) + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} (A_8 t^2 + A_9 t + A_{10}) = 0t^2 - \frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}), \quad (4.6-132)$$

$$\left( \begin{array}{l} 2A_8 + \\ + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} 2A_8 t + \frac{R_2 R_1 C + L}{R_2 LC} A_9 + \\ \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_8 t^2 + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_9 t + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} \end{array} \right) = 0t^2 - \frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}), \quad (4.6-133)$$

$$\left( \begin{array}{l} \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_8 t^2 + \\ + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} 2A_8 t + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_9 t + \\ + \frac{R_2 R_1 C + L}{R_2 LC} A_9 + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} + 2A_8 \end{array} \right) = 0t^2 - \frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}). \quad (4.6-134)$$

Nota-se, em acordo com a correspondência de termos, que:

$$\frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_8 t^2 = 0t^2, \quad (4.6-135)$$

portanto:

$$A_8 = 0. \quad (4.6-136)$$

Desta forma, substituindo-se o resultado apresentado por meio da equação (4.6-136) na equação (4.6-133) verifica-se que:

$$\left( \begin{array}{l} \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} 0t^2 + \\ + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} 2.0t + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_9 t + \\ + \frac{R_2 R_1 C + L}{R_2 LC} A_9 + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} + 2.0 \end{array} \right) = 0t^2 - \frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}), \quad (4.6-137)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_9 t + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} A_9 + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} = -\frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}). \quad (4.6-138)$$

Sendo assim, em acordo com a correspondência de termos, nota-se que:

$$\frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_9 t = -\frac{\beta}{LC} t, \quad (4.6-139)$$

o que implica:

$$A_9 = -\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-140)$$

Portanto:

$$-\frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} \frac{R_2 \beta}{R_1 + R_2} t - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_2 LC} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} = -\frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}), \quad (4.6-141)$$

$$-\frac{\beta}{LC} t - \frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)} + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} = -\frac{\beta}{LC} t + \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}), \quad (4.6-142)$$

$$-\frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)} + \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} = \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}), \quad (4.6-143)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} = \frac{\beta}{LC} (t_{(iPD)} + t_{(SC)}) + \frac{\beta(R_1 R_2 C + L)}{LC(R_1 + R_2)}, \quad (4.6-144)$$

$$\frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} A_{10} = \frac{\beta}{LC} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-145)$$

$$A_{10} = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-146)$$

Desta forma, verifica-se que:

$$U_C(t)_P = A_8 t^2 + A_9 t + A_{10},$$

$$U_C(t)_P = 0t^2 - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right), \quad (4.6-147)$$

$$U_C(t)_P = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right). \quad (4.6-148)$$

A solução completa da EDO de segunda ordem linear e não homogênea apresentada por meio da equação (4.6-125), considerando-se tanto a solução geral como a particular, é apresentada a seguir:

$$U_C(t) = A_6 e^{x_1 t} + A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right). \quad (4.6-149)$$

A fim de determinar as expressões das constantes  $A_6$  e  $A_7$  faz-se necessário utilizar as equações por meio das quais é possível calcular  $U_C(t)$  e  $i_3(t)$  para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$ , bem como as equações por meio das quais é possível calcular  $U_C(t)$  e  $i_3(t)$  para o processo de descarga do referido componente elétrico considerando-se que  $U_C(t_{PC})$  é igual a  $U_C(t_{iPD})$  e que  $i_3(t_{PC})$  é igual a  $i_3(t_{iPD})$ .

As equações que possibilitam calcular  $U_C(t)$  e  $i_3(t)$  para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  são obtidas por meio da aplicação das expressões de  $A_1$  e  $A_2$ , apresentadas por meio de (4.6-88) e (4.6-95), nas equações (4.6-69) e (4.6-73), como exemplificado a seguir:

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{e^{x_2 t}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{e^{x_1 t}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right]. \quad (4.6-150)$$

$$i_3(t) = \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \left[ 1 + \frac{x_2 e^{x_2 t}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{x_1 e^{x_1 t}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right]. \quad (4.6-151)$$

A equação que possibilita calcular  $i_3(t)$  para o processo de descarga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2RLC$  é obtida por meio da equação (4.6-149) considerando-se que:

$$i_3(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t).$$

Desta forma, verifica-se que:

$$i_3(t) = -C \left[ A_6 e^{x_1 t} + A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right], \quad (4.6-152)$$

$$i_3(t) = -C \left[ A_6 \frac{d}{dt} e^{x_1 t} + A_7 \frac{d}{dt} e^{x_2 t} + \frac{d}{dt} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \frac{d}{dt} t \right], \quad (4.6-153)$$

$$i_3(t) = -C \left[ A_6 x_1 e^{x_1 t} + A_7 x_2 e^{x_2 t} + 0 - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right], \quad (4.6-154)$$

$$i_3(t) = -C A_6 x_1 e^{x_1 t} - C A_7 x_2 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-155)$$

A seguir impõe-se nas equações (4.6-149), (4.6-150), (4.6-151) e (4.6-155) que  $t$  é igual a  $t_{(iPD)}$ , o que implica:

$$U_C(t) = A_6 e^{x_1 t_{(iPD)}} + A_7 e^{x_2 t_{(iPD)}} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-156)$$

$$U_C(t) = \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(iPD)} \right) \right]. \quad (4.6-157)$$

$$i_3(t) = \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \left[ 1 + \frac{x_2 e^{x_2 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{x_1 e^{x_1 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right]. \quad (4.6-158)$$

$$i_3(t) = -C A_6 x_1 e^{x_1 t_{(iPD)}} - C A_7 x_2 e^{x_2 t_{(iPD)}} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-159)$$

Na sequência igualam-se os termos à direita das equações (4.6-156) e (4.6-157) a fim de se obter a expressão de  $A_7$  em função de  $A_6$ , como demonstrado a seguir:

$$\frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \left( \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(iPD)} \right) \right] = \left[ \begin{array}{l} A_6 e^{x_1 t_{(iPD)}} + \\ A_7 e^{x_2 t_{(iPD)}} + \\ + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \end{array} \right], \quad (4.6-160)$$

**Observação:** Algumas poucas passagens foram omitidas.

$$A_7 = \frac{1}{e^{x_2 t_{(iPD)}}} \left\{ \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right] - A_6 e^{x_1 t_{(iPD)}} \right\}. \quad (4.6-161)$$

A seguir obtém-se a expressão de  $A_7$  em função de  $A_6$  igualando-se os termos à direita das equações (4.6-158) e (4.6-159), como exemplificado a seguir:

$$\frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \left[ \begin{array}{l} 1 + \\ + \frac{x_2 e^{x_2 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \\ - \frac{x_1 e^{x_1 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \end{array} \right] = \left( \begin{array}{l} -CA_6 x_1 e^{x_1 t(iPD)} + \\ -CA_7 x_2 e^{x_2 t(iPD)} + \\ + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \end{array} \right), \quad (4.6-162)$$

**Observação:** Várias passagens foram omitidas.

$$A_7 = \frac{1}{x_2 e^{x_2 t(iPD)}} \left\{ \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \begin{array}{l} 2 + \\ + \frac{x_2 e^{x_2 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \\ - \frac{x_1 e^{x_1 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \end{array} \right] - A_6 x_1 e^{x_1 t(iPD)} \right\}. \quad (4.6-163)$$

O próximo passo consiste em obter a expressão da constante  $A_6$ , sendo que para tanto igualam-se os termos à direita das equações (4.6-161) e (4.6-163), como exemplificado a seguir:

$$\frac{1}{e^{x_2 t(iPD)}} \left\{ \begin{array}{l} -A_6 e^{x_1 t(iPD)} \\ + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \begin{array}{l} \frac{e^{x_2 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \\ - \frac{e^{x_1 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \\ t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \end{array} \right] \end{array} \right\} = \frac{1}{x_2 e^{x_2 t(iPD)}} \left\{ \begin{array}{l} -A_6 x_1 e^{x_1 t(iPD)} \\ + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left[ \begin{array}{l} 2 + \\ + \frac{x_2 e^{x_2 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \\ - \frac{x_1 e^{x_1 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \end{array} \right] \end{array} \right\}, \quad (4.6-164)$$

**Observação:** Várias passagens foram omitidas.

$$A_6 = \frac{x_2 \beta R_2}{e^{x_1 t(iPD)} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ -\frac{e^{x_1 t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - t_{(iPD)} + t_{(SC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right]. \quad (4.6-165)$$

Com base na expressão da constante  $A_6$  apresentada por meio da equação (4.6-165) obtém-se a expressão da constante  $A_7$ , bastando para tanto substituir o termo à direita da equação (4.6-165) na equação (4.6-161) ou na equação (4.6-163), como apresentado a seguir:

$$A_7 = \frac{1}{x_2 e^{x_2 t(iPD)}} \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} + \frac{x_2 e^{x_2 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \right. \\ \left. - \frac{x_1 e^{x_1 t(iPD)}}{(x_1 - x_2)} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ \left[ \frac{x_2 \beta R_2}{e^{x_1 t(iPD)} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ -\frac{e^{x_1 t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. - t_{(iPD)} + t_{(SC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] x_1 e^{x_1 t(iPD)} \right] \end{array} \right\}, \quad (4.6-166)$$

**Observação:** Várias passagens foram omitidas.

$$A_7 = \frac{x_1 \beta R_2}{e^{x_2 t(iPD)} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right]. \quad (4.6-167)$$

A seguir, por meio da equação (4.6-149) e das expressões das constantes  $A_6$  e  $A_7$  apresentadas, respectivamente, por meio de (4.6-165) e (4.6-167), será obtida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos da intensidade de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Considerando-se que:

$$i_1(t) = i_3(t) - i_2(t);$$

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t);$$

$$i_3(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t);$$

e

$$U_C(t) = A_6 e^{x_1 t} + A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right);$$

verifica-se que:

$$i_1(t) = -C \frac{d}{dt} U_C(t) - \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (4.6-168)$$

$$i_1(t) = - \left\{ \begin{array}{l} C \frac{d}{dt} \left[ A_6 e^{x_1 t} + A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right] + \\ + \frac{1}{R_2} \left[ A_6 e^{x_1 t} + A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \right] \end{array} \right\}, \quad (4.6-169)$$

$$i_1(t) = - \left\{ \begin{array}{l} C \left[ A_6 \frac{d}{dt} e^{x_1 t} + A_7 \frac{d}{dt} e^{x_2 t} + \frac{d}{dt} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \frac{d}{dt} t \right] + \\ + \frac{1}{R_2} A_6 e^{x_1 t} + \frac{1}{R_2} A_7 e^{x_2 t} + \frac{1}{R_2} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{1}{R_2} \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} t \end{array} \right\} \quad (4.6-170)$$

$$i_1(t) = - \left[ \begin{array}{l} C \left( A_6 x_1 e^{x_1 t} + A_7 x_2 e^{x_2 t} + 0 - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \right) + \\ + \frac{1}{R_2} A_6 e^{x_1 t} + \frac{1}{R_2} A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{\beta}{R_1 + R_2} t \end{array} \right], \quad (4.6-171)$$

$$i_1(t) = - \left[ \begin{array}{l} CA_6 x_1 e^{x_1 t} + CA_7 x_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} + \\ + \frac{1}{R_2} A_6 e^{x_1 t} + \frac{1}{R_2} A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{\beta}{R_1 + R_2} t \end{array} \right], \quad (4.6-172)$$

$$i_1(t) = - \left[ \begin{array}{l} CA_6 x_1 e^{x_1 t} + \frac{1}{R_2} A_6 e^{x_1 t} + CA_7 x_2 e^{x_2 t} + \frac{1}{R_2} A_7 e^{x_2 t} + \\ + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} - \frac{\beta}{R_1 + R_2} t \end{array} \right], \quad (4.6-173)$$



$$i_1(t) = - \left[ \frac{x_1 R_2 C + 1}{R_2} A_6 e^{x_1 t} + \frac{x_2 R_2 C + 1}{R_2} A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - R_2 C - t \right) \right]. \quad (4.6-174)$$

Ocorre que os sentidos de deslocamento das cargas elétricas que compõem as correntes elétricas  $i_1(t)$  de carga e descarga são opostas, desta forma, se for mantida a mesma referência para a leitura da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  no processo de descarga que a utilizada no processo de carga, será constatado que:

$$i_1(t) = \frac{x_1 R_2 C + 1}{R_2} A_6 e^{x_1 t} + \frac{x_2 R_2 C + 1}{R_2} A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - R_2 C - t \right). \quad (4.6-175)$$

Desta forma, inserindo-se na equação (4.6-175) as expressões das constantes  $A_6$  e  $A_7$  apresentadas por meio de (4.6-165) e (4.6-167) tem-se que:

$$i_1(t) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{x_1 R_2 C + 1}{R_2} \frac{x_2 \beta R_2}{e^{x_1 t(iPD)} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ - \frac{e^{x_1 t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - t_{(iPD)} + t_{(SC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] e^{x_1 t} + \\ + \frac{x_2 R_2 C + 1}{R_2} \frac{x_1 \beta R_2}{e^{x_2 t(iPD)} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] e^{x_2 t} + \\ + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - R_2 C - t \right) \end{array} \right\} \quad (4.6-176)$$

$$i_1(t) = \left\{ \begin{array}{l} e^{x_1(t-t_{(iPD)})} \frac{x_2 \beta (x_1 R_2 C + 1)}{(x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ - \frac{e^{x_1 t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - t_{(iPD)} + t_{(SC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ + e^{x_2(t-t_{(iPD)})} \frac{x_1 \beta (x_2 R_2 C + 1)}{(x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - R_2 C - t \right) \end{array} \right\} \quad (4.6-177)$$

$$i_1(t) = \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left\{ \begin{aligned} & e^{x_2(t-t_{(iPD)})} \frac{x_1(x_2 R_2 C + 1)}{(x_1 - x_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & - e^{x_1(t-t_{(iPD)})} \frac{x_2(x_1 R_2 C + 1)}{(x_1 - x_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - R_2 C - t \end{aligned} \right\} \quad (4.6-178)$$

Sendo que:

$$x_1 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}};$$

e

$$x_2 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}.$$

Por meio da equação (4.6-178) é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

**Observações:** A equação (4.6-178) só é válida para a condição na qual  $\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} > 0$ .

O significado dos termos da equação (4.6-178) são apresentados na página 181.

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$ , será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica para a condição em que o início do processo de carga ocorre em  $t > 0$ . Portanto, trata-se aqui da obtenção da equação que possibilita simular os valores de  $i_1(t)$  diferentes de zero, que podem ser positivos ou negativos, em função de valores de  $t$  maiores que zero, sendo tal condição pertinente ao processos de carga de supercapacitores que são antecedidos por processos de descarga.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.6-199) na página 180.

Com base na Figura 4.6-1 verifica-se que:

$$U_C(t) = A_{11}e^{x_1t} + A_{12}e^{x_2t} - \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right), \quad (4.6-179)$$

assim como:

$$i_1(t) = \left( \frac{1 + x_1 R_2 C}{R_2} \right) A_{11} e^{x_1 t} + \left( \frac{1 + x_2 R_2 C}{R_2} \right) A_{12} e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t + R_2 C - t_{(iPC)} - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right). \quad (4.6-180)$$

A seguir obtém-se as expressões das constantes  $A_{11}$  e  $A_{12}$  considerando-se que o processo de carga tem início em  $t$  igual a  $t_{(iPC)}$  e que  $U_C(t_{(iPC)})$  é igual a  $U_C(t_{(iPD)})$ , assim como  $i_3(t_{(iPC)})$  é igual a  $i_3(t_{(iPD)})$ .

Considerando-se que o processo de carga começa em  $t$  igual a  $t_{(iPC)}$  verifica-se que:

$$U_C(t_{(iPC)}) = A_{11}e^{x_1 t_{(iPC)}} + A_{12}e^{x_2 t_{(iPC)}} - \frac{\beta R_2 (R_1 R_2 C + L)}{(R_1 + R_2)^2}. \quad (4.6-181)$$

Assim como, constata-se que:

$$i_3(t_{(iPC)}) = CA_{11}x_1 e^{x_1 t_{(iPC)}} + CA_{12}x_2 e^{x_2 t_{(iPC)}} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-182)$$

Para o processo de descarga já foi demonstrado que:

$$U_C(t) = A_6 e^{x_1 t} + A_7 e^{x_2 t} + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right), \quad (4.6-183)$$

e

$$i_3(t) = CA_6 x_1 e^{x_1 t} + CA_7 x_2 e^{x_2 t} - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2}. \quad (4.6-184)$$

Sendo que:

$$A_6 = \frac{x_2 \beta R_2}{e^{x_1 t_{(iPD)}} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ - \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) - t_{(iPD)} + t_{(SC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right],$$

e

$$A_7 = \frac{x_1 \beta R_2}{e^{x_2 t_{(iPD)}} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right].$$

Desta forma verifica-se para o processo de descarga que:

$$U_C(t) = \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t-t_{iPD})} x_2 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{iPD}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t-t_{iPD})} x_1 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{iPD}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{iPD} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t \right) \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-185)$$

assim como:

$$i_3(t) = \left[ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t-t_{iPD})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{iPD}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t-t_{iPD})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{iPD}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \end{aligned} \right]. \quad (4.6-186)$$

Considerando-se que o final do processo de descarga ocorre em  $t$  igual a  $t_{(fPD)}$ , verifica-se em acordo com as equações (4.6-185) e (4.6-186) que:

$$U_C(t_{(fPD)}) = \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t_{(fPD)}-t_{iPD})} x_2 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{iPD}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t_{(fPD)}-t_{iPD})} x_1 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{iPD}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{iPD} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(fPD)} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (4.6-187)$$

assim como:

$$i_3(t_{(fPD)}) = \left[ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t_{(fPD)}-t_{iPD})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{iPD}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t_{(fPD)}-t_{iPD})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{iPD}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \end{aligned} \right]. \quad (4.6-188)$$

Contudo, tem-se que  $U_C(t_{(iPC)})$  é igual a  $U_C(t_{(iPD)})$ , assim como  $i_3(t_{(iPC)})$  é igual a  $i_3(t_{(iPD)})$ . Desta forma as equações (4.6-187) e (4.6-188) passam a ser representadas da seguinte forma:

$$U_C(t_{(iPD)}) = U_C(t_{(iPC)}) = \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_2 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_1 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(iPC)} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4.6-189)$$

$$i_3(t_{(iPD)}) = i_3(t_{(iPC)}) = \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \end{aligned} \right\} \quad (4.6-190)$$

A seguir, igualando-se os termos à direita das equações (4.6-181) e (4.6-189), obtém-se a expressão da constante  $A_{11}$  em função da constante  $A_{12}$ :

$$A_{11} e^{x_1 t_{(iPC)}} + A_{12} e^{x_2 t_{(iPC)}} - \frac{\beta R_2 (R_1 R_2 C + L)}{(R_1 + R_2)^2} = \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_2 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_1 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(iPC)} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4.6-191)$$

$$A_{11} = \frac{1}{e^{x_1 t_{(iPC)}}} \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_2 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(iPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t_{(iPC)} - t_{(iPD)})} x_1 \beta R_2}{(x_1 - x_2)(R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(iPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} - t_{(iPC)} \right) + \frac{\beta R_2 (R_1 R_2 C + L)}{(R_1 + R_2)^2} - A_{12} e^{x_2 t_{(iPC)}} \end{aligned} \right\} \quad (4.6-192)$$

O próximo passo consiste em igualar os termos à direita das equações (4.6-182) e (4.6-190) a fim de que, também, seja obtida a expressão da constante  $A_{11}$  em função da constante  $A_{12}$ , como apresentado a seguir:

$$CA_{11}x_1e^{x_1t(iPC)} + CA_{12}x_2e^{x_2t(iPC)} + \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} = \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t(iPC)-t(iPD))}x_1x_2\beta R_2 C}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_1t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t(iPC)-t(iPD))}x_1x_2\beta R_2 C}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_2t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & - \frac{\beta R_2 C}{R_1 + R_2} \end{aligned} \right\} \quad (4.6-193)$$

**Observação:** Algumas poucas passagens foram omitidas.

$$A_{12} = \frac{1}{Cx_2e^{x_2t(iPC)}} \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t(iPC)-t(iPD))}x_1x_2\beta R_2 C}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_1t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t(iPC)-t(iPD))}x_1x_2\beta R_2 C}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_2t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & - \frac{2\beta R_2 C}{R_1 + R_2} - CA_{11}x_1e^{x_1t(iPC)} \end{aligned} \right\} \quad (4.6-194)$$

A seguir obtém-se a expressão da constante  $A_{11}$  por meio da substituição do termo à direita da equação (4.6-194) na equação (4.6-192), como apresentado a seguir:

$$A_{11} = \frac{1}{e^{x_1t(iPC)}} \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t(iPC)-t(iPD))}x_2\beta R_2}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_1t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t(iPC)-t(iPD))}x_1\beta R_2}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_2t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{\beta R_2}{R_1 + R_2} \left( t_{(iPD)} + t_{(SC)} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} - t_{(iPC)} \right) + \frac{\beta R_2(R_1R_2C+L)}{(R_1+R_2)^2} + \\ & - e^{x_2t(iPC)} \frac{1}{Cx_2e^{x_2t(iPC)}} \left\{ \begin{aligned} & - \frac{e^{x_1(t(iPC)-t(iPD))}x_1x_2\beta R_2 C}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_1t(iPD)}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & + \frac{e^{x_2(t(iPC)-t(iPD))}x_1x_2\beta R_2 C}{(x_1-x_2)(R_1+R_2)} \left[ \frac{e^{x_2t(iPD)}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) + t_{(iPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1R_2C+L}{R_1+R_2} \right) \right] + \\ & - \frac{2\beta R_2 C}{R_1 + R_2} - CA_{11}x_1e^{x_1t(iPC)} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.6-195)$$

**Observação:** Várias passagens foram omitidas.

$$A_{11} = - \frac{x_2 \beta R_2}{e^{x_1 t_{(IPC)}} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left\{ \begin{array}{l} e^{x_1(t_{(IPC)} - t_{(IPD)})} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(IPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(IPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] \\ + t_{(IPD)} + t_{(SC)} - t_{(IPC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \end{array} \right\} \quad (4.6-196)$$

A seguir obtém-se a expressão da constante  $A_{12}$  por meio da substituição do termo à direita da equação (4.6-196) na equação (4.6-194), como apresentado a seguir:

$$A_{12} = \frac{1}{C x_2 e^{x_2 t_{(IPC)}}} \left\{ \begin{array}{l} - \frac{e^{x_1(t_{(IPC)} - t_{(IPD)})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(IPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(IPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ + \frac{e^{x_2(t_{(IPC)} - t_{(IPD)})} x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(IPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(IPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ - \frac{2 \beta R_2 C}{R_1 + R_2} + \frac{x_1 x_2 \beta R_2 C}{(x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left\{ \begin{array}{l} e^{x_1(t_{(IPC)} - t_{(IPD)})} \left[ \frac{e^{x_1 t_{(IPD)}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(IPD)} + \right. \\ \left. - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] \\ \left. + t_{(IPD)} + t_{(SC)} - t_{(IPC)} + 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right\} \end{array} \right\} \quad (4.6-197)$$

**Observação:** Algumas poucas passagens foram omitidas.

$$A_{12} = \frac{x_1 \beta R_2}{e^{x_2 t_{(IPC)}} (x_1 - x_2) (R_1 + R_2)} \left\{ \begin{array}{l} e^{x_2(t_{(IPC)} - t_{(IPD)})} \left[ \frac{e^{x_2 t_{(IPD)}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{(IPD)} - t_{(SC)} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \\ + t_{(IPD)} + t_{(SC)} - t_{(IPC)} + 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \end{array} \right\} \quad (4.6-198)$$

Considerando-se que:

$$i_1(t) = \left( \frac{1 + x_1 R_2 C}{R_2} \right) A_{11} e^{x_1 t} + \left( \frac{1 + x_2 R_2 C}{R_2} \right) A_{12} e^{x_2 t} + \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left( t + R_2 C - t_{(IPC)} - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right).$$

Verifica-se que

$$i_1(t) = \frac{\beta}{R_1 + R_2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{e^{x_2(t-t_{iPC})} x_1 (1 + x_2 R_2 C)}{(x_1 - x_2)} \left\{ e^{x_2(t_{iPC}-t_{iPD})} \left[ \frac{e^{x_2 t_{iPD}}}{x_1} \left( 1 + x_1 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{iSC} - 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] + \right. \\ \left. + t_{iPD} + t_{iSC} - t_{iPC} + 2 \left( \frac{1}{x_1} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right\} + \\ - \frac{e^{x_1(t-t_{iPC})} x_2 (1 + x_1 R_2 C)}{(x_1 - x_2)} \left\{ e^{x_1(t_{iPC}-t_{iPD})} \left[ \frac{e^{x_1 t_{iPD}}}{x_2} \left( 1 + x_2 \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) + t_{iPD} - t_{iSC} - 2 \left( \frac{1}{x_2} + \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \right) \right] \right\} + \\ + t + R_2 C - t_{iPC} - \frac{R_1 R_2 C + L}{R_1 + R_2} \end{array} \right\}, \quad (4.6-199)$$

sendo que:

$$x_1 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} + \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}};$$

e

$$x_2 = -\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} - \sqrt{\left( \frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC} \right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC}}.$$



**Observação:** A equação (4.6-199) só é válida para a condição na qual  $\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{R_2 LC} > 0$ , e só deve ser utilizada para o caso no qual  $t > 0$ .

Por meio da equação (4.6-199) é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Referente às equações (4.6-109), (4.6-178) e (4.6-199):

- $C$  é a capacitância fixa de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad ( $F$ );
- $i_1(t)$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ampère ( $A$ );
- $k$  é o índice de capacitância dependente do potencial elétrico de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad por volt ( $FV^{-1}$ );
- $L$  é a indutância de entrada de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: henry ( $H$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente ( $ESR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_2$  representa a resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $t$  é o tempo decorrido no processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{(iPC)}$  é o tempo no qual o processo de carga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{(iPD)}$  é o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início;
- $t_{(SC)}$  é o tempo de duração de um semiciclo de carga ou de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: segundo ( $s$ );
- $t_{(iPD)}$  é o tempo no qual o processo de descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico tem início; unidade: segundo ( $s$ ); e
- $\beta$  é a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo do potenciostato; unidade: volt por segundo ( $Vs^{-1}$ ).

**4.7 – Dedução das equações por meio das quais é possível realizar a simulação gráfica dos efeitos da indutância de entrada  $L$  e da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  nos diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico por meio da análise no domínio da frequência do circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo.**

Serão deduzidas a seguir as equações por meio das quais é possível simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  e da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  nos diagramas de Bode de  $|Z|$ , Bode de  $-\theta$  e de Nyquist gerados pela análise no domínio da frequência de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para obter as referidas equações, considera-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que apresenta diferentes valores de frequência ao longo do tempo, assim como produz entre seus terminais potencial elétrico instantâneo regido pela expressão  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$ .

A obtenção de tais equações se faz necessária devido ao fato de que os efeitos da indutância de entrada  $L$  são pouco evidentes quando simulados por meio de equações deduzidas no domínio do tempo, pois as mesmas foram determinadas considerando-se correntes elétricas  $i_1(t)$  que apresentam baixíssima frequência como é o caso da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos ramos de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio de voltametria cíclica, ou então sendo estacionárias, como é o caso da corrente contínua  $I$  presente nos ramos de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático, o que impossibilita a verificação dos efeitos da indutância de entrada  $L$  presente em supercapacitores eletroquímicos nos sinais teóricos de resposta, já que uma corrente elétrica de baixíssima frequência, ou constante no tempo (corrente contínua), presente em um indutor faz com que este se comporte como um fio condutor de baixíssima resistividade elétrica.

No subcapítulo 5.4 faz-se a comparativa entre um circuito elétrico  $2RC$  e um  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  com uma taxa de varredura  $\beta$  de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ ; sendo que os circuitos elétricos em questão possuem valores idênticos de  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ) e  $C$  de tal forma que, em um primeiro momento, é aplicada uma tênue indutância de entrada  $L$  de  $1 \text{ pH}$  ao circuito elétrico  $2RLC$ , e, em um segundo momento, uma indutância de entrada exagerada de  $152 \text{ H}$ , o que

possibilita verificar que o voltamograma gerado pelo circuito elétrico  $2RLC$  com uma indutância de entrada de  $1 \text{ pH}$  é idêntico ao voltamograma gerado pelo circuito  $2RC$ , no qual a indutância de entrada é nula, sendo o efeito da indutância de entrada percebido por meio da comparativa entre os voltamogramas gerados pelos circuitos elétricos  $2RC$  e  $2RLC$  apenas quando o valor da indutância de entrada é elevado.

Por outro lado, como demonstrado no subcapítulo 5.5, um ínfimo valor de indutância de entrada  $L$  de 100 attohenrys presente em um supercapacitor eletroquímico simétrico é rapidamente percebido quando o supercapacitor é avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Por meio da Figura 4.7-1 exemplifica-se o conjunto formado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  e a fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo, sendo o conjunto adequado para uma análise no domínio do tempo.

Figura 4.7-1 – Circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo (análise no domínio do tempo).

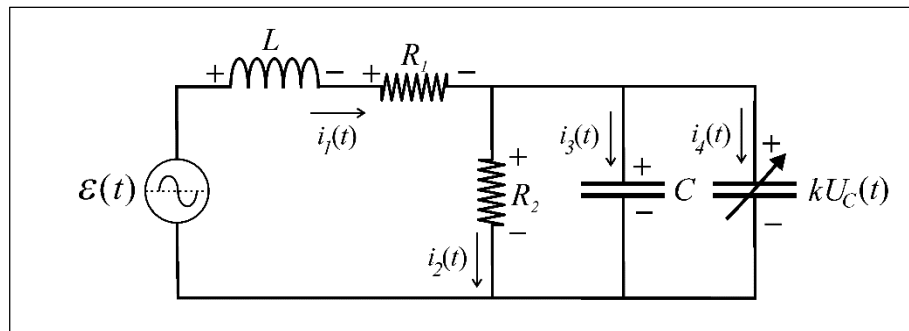


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Devido ao fato do circuito elétrico apresentado por meio da Figura 4.7-1 ter de ser analisado no domínio da frequência, faz-se necessário trabalhar com os conceitos de reatância capacitiva  $X_C$ , reatância indutiva  $X_L$  e impedância complexa  $\dot{Z}$ .

Por meio da Figura 4.7-2 demonstra-se o circuito elétrico exemplificado por meio da Figura 4.7-1 adequado para uma análise no domínio da frequência.

Figura 4.7-2 – Circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \sin(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo (análise no domínio da frequência).

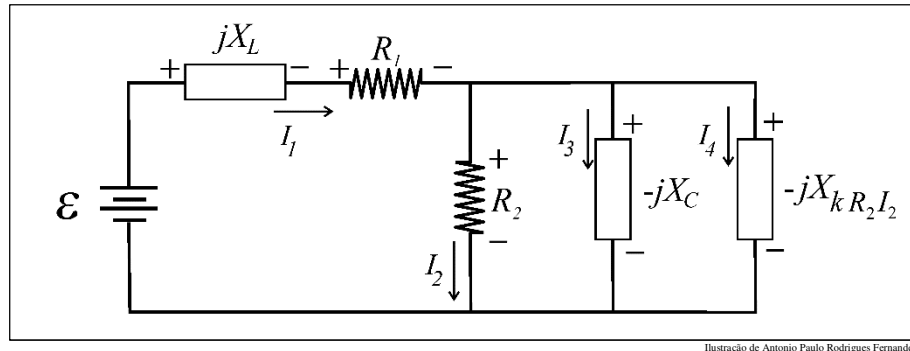


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Inicialmente obtém-se a equação por meio da qual é possível calcular o valor de  $I_2$  em acordo com a frequência angular  $\omega$  da fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , assim como em acordo com a disposição relativa entre os componentes do circuito elétricos apresentado por meio da Figura 4.7-2.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação supra citada, a mesma é apresentada por meio de (4.7-48) na página 188.

Em acordo com a Figura 4.7-2 verifica-se que:

$$\dot{Z}_1 = R_1 + j\omega L. \quad (4.7-1)$$

Desta forma, o módulo da impedância complexa  $\dot{Z}_1$  é dado por:

$$\left| \dot{Z}_1 \right|^2 = R_1^2 + (\omega L)^2, \quad (4.7-2)$$

$$\left| \dot{Z}_1 \right| = \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}. \quad (4.7-3)$$

$$Z_1 = \sqrt{R_1^2 + L^2 \omega^2}. \quad (4.7-4)$$

Ocorre que:

$$I_1^2 = I_2^2 + (i_3 + i_4)^2, \quad (4.7-5)$$

assim como:

$$\varepsilon = Z_1 I_1 + R_2 I_2, \Rightarrow \quad (4.7-6)$$

$$R_2 I_2 = \varepsilon - Z_1 I_1, \quad (4.7-7)$$

$$I_2 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{R_2}; \quad (4.7-8)$$

$$I_3 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{\left| \dot{X}_C \right|}, \quad (4.7-9)$$

$$I_3 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{X_C}, \quad (4.7-10)$$

$$I_3 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{\frac{1}{\omega C}}, \quad (4.7-11)$$

$$I_3 = \omega C(\varepsilon - Z_1 I_1); \quad (4.7-12)$$

$$I_4 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{\left| X_{kR_2 I_2} \right|}, \quad (4.7-13)$$

$$I_4 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{X_{kR_2 I_2}}, \quad (4.7-14)$$

$$I_4 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{\frac{1}{\omega kR_2 I_2}}, \quad (4.7-15)$$

$$I_4 = \omega kR_2 I_2 (\varepsilon - Z_1 I_1). \quad (4.7-16)$$

O que implica:

$$I_1^2 = \left( \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{R_2} \right)^2 + [\omega C(\varepsilon - Z_1 I_1) + \omega kR_2 I_2 (\varepsilon - Z_1 I_1)]^2, \quad (4.7-17)$$

$$I_1^2 = \left( \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{R_2} \right)^2 + \omega^2 (\varepsilon - Z_1 I_1)^2 (C + kR_2 I_2)^2, \quad (4.7-18)$$

$$I_1^2 = (\varepsilon - Z_1 I_1)^2 \left[ \frac{1}{R_2^2} + \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2 \right], \quad (4.7-19)$$

$$I_1 = \pm \sqrt{(\varepsilon - Z_1 I_1)^2 \left[ \frac{1}{R_2^2} + \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2 \right]}, \quad (4.7-20)$$

$$I_1 = \pm (\varepsilon - Z_1 I_1) \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2}. \quad (4.7-21)$$

Considerando-se, por livre arbítrio que  $I_1 > 0$ , verifica-se que:

$$I_1 = (\varepsilon - Z_1 I_1) \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-22)$$

$$I_1 = \varepsilon \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} - Z_1 I_1 \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-23)$$

$$I_1 + Z_1 I_1 \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} = \varepsilon \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-24)$$

$$I_1 \left( 1 + Z_1 \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} \right) = \varepsilon \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-25)$$

$$I_1 = \frac{\varepsilon \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}}{1 + Z_1 \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}}, \quad (4.7-26)$$

Ocorre que:

$$Z_1 = \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2}, \quad (4.7-27)$$

portanto:

$$I_1 = \frac{\varepsilon \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}}{1 + \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}}, \quad (4.7-28)$$

Considerando-se que:

$$I_2 = \frac{\varepsilon - Z_1 I_1}{R_2}, \quad (4.7-29)$$

verifica-se que:

$$I_1 = \frac{\varepsilon - R_2 I_2}{Z_1}, \quad (4.7-30)$$

$$I_1 = \frac{\varepsilon - R_2 I_2}{\sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2}}. \quad (4.7-31)$$

Desta forma constata-se que:

$$\frac{\varepsilon - R_2 I_2}{\sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2}} = \frac{\varepsilon \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}}{1 + \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2}}, \quad (4.7-32)$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon - R_2 I_2) \left( 1 + \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} \right) = \\
& \varepsilon \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2},
\end{aligned} \tag{4.7-33}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon - R_2 I_2) + \varepsilon \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} - R_2 I_2 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} = \\
& \varepsilon \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2},
\end{aligned} \tag{4.7-34}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon - R_2 I_2) - R_2 I_2 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} = \\
& \varepsilon \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} - \varepsilon \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2},
\end{aligned} \tag{4.7-35}$$

$$(\varepsilon - R_2 I_2) - R_2 I_2 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} = 0, \tag{4.7-36}$$

$$(\varepsilon - R_2 I_2)^2 = \left( R_2 I_2 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \sqrt{\frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2} \right)^2, \tag{4.7-37}$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 = R_2^2 I_2^2 (R_1^2 + (\varpi L)^2) \left( \frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2 \right), \tag{4.7-38}$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 = (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\varpi L)^2) \left( \frac{1}{R_2^2} + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2 \right), \tag{4.7-39}$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 = \frac{1}{R_2^2} (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\varpi L)^2) + \varpi^2 (C + kR_2 I_2)^2 (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\varpi L)^2), \tag{4.7-40}$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 = \left\{ \frac{1}{R_2^2} R_1^2 R_2^2 I_2^2 + \frac{1}{R_2^2} R_2^2 I_2^2 (\varpi L)^2 + \right. \\
\left. + \varpi^2 (C^2 + 2CkR_2 I_2 + k^2 R_2^2 I_2^2) (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\varpi L)^2) \right\}, \tag{4.7-41}$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 = \left\{ R_1^2 I_2^2 + I_2^2 (\varpi L)^2 + \right. \\
\left. + (\varpi^2 C^2 + 2\varpi^2 CkR_2 I_2 + \varpi^2 k^2 R_2^2 I_2^2) (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\varpi L)^2) \right\}, \tag{4.7-42}$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 - R_1^2 I_2^2 = \left[ \begin{array}{l} I_2^2 (\omega L)^2 + \\ + \omega^2 C^2 (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\omega L)^2) + \\ + 2\omega^2 C k R_2 I_2 (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\omega L)^2) + \\ + \omega^2 k^2 R_2^2 I_2^2 (R_1^2 R_2^2 I_2^2 + R_2^2 I_2^2 (\omega L)^2) \end{array} \right], \quad (4.7-43)$$

$$\varepsilon^2 - 2\varepsilon R_2 I_2 + R_2^2 I_2^2 - R_1^2 I_2^2 = \left[ \begin{array}{l} I_2^2 (\omega L)^2 + \\ + \omega^2 C^2 R_1^2 R_2^2 I_2^2 + \omega^2 C^2 R_2^2 I_2^2 \omega^2 L^2 + \\ + 2\omega^2 C k R_2 I_2 R_1^2 R_2^2 I_2^2 + 2\omega^2 C k R_2 I_2 R_2^2 I_2^2 \omega^2 L^2 + \\ + \omega^2 k^2 R_2^2 I_2^2 R_1^2 R_2^2 I_2^2 + \omega^2 k^2 R_2^2 I_2^2 R_2^2 I_2^2 \omega^2 L^2 \end{array} \right], \quad (4.7-44)$$

$$\varepsilon^2 - 2I_2 \varepsilon R_2 = \left[ \begin{array}{l} I_2^2 \omega^2 (L^2 + R_1^2 R_2^2 C^2 + \omega^2 R_2^2 L^2 C^2) + \\ + 2I_2^3 \omega^2 k R_2^3 C (R_1^2 + \omega^2 L^2) + \\ + I_2^4 \omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2) \end{array} \right], \quad (4.7-45)$$

$$I_2^4 \omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2) + 2I_2^3 \omega^2 k R_2^3 C (R_1^2 + \omega^2 L^2) + I_2^2 \omega^2 [L^2 + R_2^2 C^2 (R_1^2 + \omega^2 L^2)] + 2I_2 \varepsilon R_2 - \varepsilon^2 = 0, \quad (4.7-46)$$

$$I_2^4 + 2I_2^3 \frac{\omega^2 k R_2^3 C (R_1^2 + \omega^2 L^2)}{\omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2)} + I_2^2 \frac{\omega^2 [L^2 + R_2^2 C^2 (R_1^2 + \omega^2 L^2)]}{\omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2)} + \frac{2I_2 \varepsilon R_2}{\omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2)} - \frac{\varepsilon^2}{\omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2)} = 0, \quad (4.7-47)$$

$$I_2^4 + \frac{2C}{k R_2} I_2^3 + \frac{L^2 + R_2^2 C^2}{k^2 R_2^4} I_2^2 + \frac{2\varepsilon}{\omega^2 k^2 R_2^3 (R_1^2 + \omega^2 L^2)} I_2 - \frac{\varepsilon^2}{\omega^2 k^2 R_2^4 (R_1^2 + \omega^2 L^2)} = 0. \quad (4.7-48)$$

**Observação:** O significado dos termos da equação (4.7-48) são apresentados na página 198.

Nas equações apresentadas anteriormente, tem-se que a frequência angular  $\omega$  é igual a  $2\pi f$ .

As raízes da equação de quarto grau apresentada por meio de (4.7-48) podem ser obtidas, por exemplo, pelo método de Ferrari, ou então por meio de uma tabela geratriz, já que neste caso há interesse apenas nos valores reais e positivos das mesmas, nas quais os valores dos parâmetros  $R_1$  (ESR),  $R_2$  (EPR),  $L$ ,  $C$ ,  $\pi$ ,  $\varepsilon$  e  $k$  são mantidos constantes para cada um dos valores de frequência angular  $\omega$  avaliados, enquanto que o valor de  $I_2$  é alterado de zero até um determinado valor positivo que faz com que o termo à esquerda da equação (4.7-48) resulte em zero (ou tenda a zero).

A seguir será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular do conjunto formado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  apresentado por meio das Figuras 4.7-1 e 4.7-2 e a fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , sendo que por meio da mesma será obtida a equação



que possibilita simular o diagrama de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação anteriormente citada, a mesma é apresentada por meio de (4.7-75) na página 193.

Inicialmente obtém-se a expressão retangular para a impedância imaginária  $\dot{Z}_a$ , que é a impedância imaginária formada pelas reatâncias capacitivas  $jX_C$  e  $jX_{kR_2I_2}$ , as quais estão dispostas em paralelo.

Desta forma, constata-se que:

$$\frac{1}{\dot{Z}_a} = \frac{1}{\dot{X}_C} + \frac{1}{\dot{X}_{kR_2I_2}}, \quad (4.7-49)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}_a} = \frac{1}{-\frac{j}{\omega C}} + \frac{1}{-\frac{j}{\omega kR_2I_2}}, \quad (4.7-50)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}_a} = -\frac{\omega C}{j} - \frac{\omega kR_2I_2}{j}, \quad (4.7-51)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}_a} = -\frac{\omega}{j}(C + kR_2I_2), \quad (4.7-52)$$

$$\dot{Z}_a = -\frac{j}{\omega(C + kR_2I_2)}. \quad (4.7-53)$$

A seguir deduz-se a equação por meio da qual é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}_b$ , a qual é formada pela impedância imaginária  $Z_a$  e pela resistência elétrica  $R_2$ , as quais estão dispostas em paralelo, como demonstrado a seguir:

$$\frac{1}{\dot{Z}_b} = \frac{1}{\dot{Z}_a} + \frac{1}{R_2}, \quad (4.7-54)$$

$$\frac{1}{\dot{Z}_b} = \frac{R_2 + \dot{Z}_a}{R_2 \dot{Z}_a}, \quad (4.7-55)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{R_2 \dot{Z}_a}{R_2 + \dot{Z}_a}, \quad (4.7-56)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{R_2 \left( -\frac{j}{\varpi(C + kR_2 I_2)} \right)}{R_2 - \frac{j}{\varpi(C + kR_2 I_2)}}, \quad (4.7-57)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{-\frac{jR_2}{\varpi(C + kR_2 I_2)}}{\frac{\varpi R_2(C + kR_2 I_2) - j}{\varpi(C + kR_2 I_2)}}, \quad (4.7-58)$$

$$\dot{Z}_b = -\frac{jR_2}{\varpi R_2(C + kR_2 I_2) - j}, \quad (4.7-59)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{jR_2}{j - \varpi R_2(C + kR_2 I_2)}, \quad (4.7-60)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{jR_2}{j - \varpi R_2(C + kR_2 I_2)} \frac{j + \varpi R_2(C + kR_2 I_2)}{j + \varpi R_2(C + kR_2 I_2)}, \quad (4.7-61)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{jR_2 [j + \varpi R_2(C + kR_2 I_2)]}{j [j + \varpi R_2(C + kR_2 I_2)] - \varpi R_2(C + kR_2 I_2) [j + \varpi R_2(C + kR_2 I_2)]}, \quad (4.7-62)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{jjR_2 + j\varpi R_2 R_2(C + kR_2 I_2)}{jj + j\varpi R_2(C + kR_2 I_2) - j\varpi R_2(C + kR_2 I_2) - \varpi R_2(C + kR_2 I_2)\varpi R_2(C + kR_2 I_2)}, \quad (4.7-63)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{-R_2 + j\varpi R_2^2(C + kR_2 I_2)}{-1 - \varpi^2 R_2^2(C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-64)$$

$$\dot{Z}_b = \frac{R_2 - j\varpi R_2^2(C + kR_2 I_2)}{1 + \varpi^2 R_2^2(C + kR_2 I_2)^2}. \quad (4.7-65)$$

E por fim, obtém-se a equação por meio da qual é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  do circuito elétrico alimentado por uma fonte senoidal apresentado por meio da Figura 4.7-2, a qual é oriunda da soma na forma retangular entre a impedância complexa  $\dot{Z}_b$  e a impedância complexa  $\dot{Z}_1$ , como exposto a seguir:

$$\dot{Z} = \dot{Z}_1 + \dot{Z}_b, \quad (4.7-66)$$

$$\dot{Z} = R_1 + j\varpi L + \frac{R_2 - j\varpi R_2^2(C + kR_2 I_2)}{1 + \varpi^2 R_2^2(C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-67)$$

$$\dot{Z} = \frac{R_1(1 + \omega^2 R_2^2 (C + kR_2 I_2)^2) + j\omega L(1 + \omega^2 R_2^2 (C + kR_2 I_2)^2) + R_2 - j\omega R_2^2 (C + kR_2 I_2)}{1 + \omega^2 R_2^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-68)$$

$$\dot{Z} = \frac{R_1(1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2) + R_2 + j\omega L(1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2) - jR_2^2 \omega (C + kR_2 I_2)}{1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-69)$$

$$\dot{Z} = \frac{R_1(1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2) + R_2 + j[\omega L(1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2) - R_2^2 \omega (C + kR_2 I_2)]}{1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2}, \quad (4.7-70)$$

$$\dot{Z} = \frac{R_1(1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2) + R_2}{1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2} + j \frac{\omega L(1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2) - R_2^2 \omega (C + kR_2 I_2)}{1 + R_2^2 \omega^2 (C + kR_2 I_2)^2}. \quad (4.7-71)$$

Dado o fato de que não é possível medir o valor da intensidade da corrente elétrica  $I_2$ , pois não há como verificá-la em um supercapacitor eletroquímico simétrico (ou qualquer outro tipo de supercapacitor), contudo é perfeitamente possível avaliar a intensidade da corrente elétrica  $I_1$ , que é a corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, basta substituir a expressão de  $I_2$  pela de  $I_1$  nas equações anteriores, bastando considerar que:

$$I_2 = \frac{\varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}}{R_2}. \quad (4.7-72)$$

Substituindo-se o termo à direita da equação (4.7-72) na equação (4.7-71) verifica-se que:

$$\dot{Z} = \left\{ \frac{R_1 \left[ 1 + R_2^2 \omega^2 \left( C + kR_2 \frac{\varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}}{R_2} \right)^2 \right] + R_2}{1 + R_2^2 \omega^2 \left( C + kR_2 \frac{\varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}}{R_2} \right)^2} + \right. \\ \left. + j \frac{\omega L \left[ 1 + R_2^2 \omega^2 \left( C + kR_2 \frac{\varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}}{R_2} \right)^2 \right] - R_2^2 \omega \left( C + kR_2 \frac{\varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}}{R_2} \right)}{1 + R_2^2 \omega^2 \left( C + kR_2 \frac{\varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2}}{R_2} \right)^2} \right\}. \quad (4.7-73)$$

$$\dot{Z} = \left\{ \begin{array}{l} R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2 \\ \frac{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2}{+} \\ \varpi \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] - 1 \right\} \\ + j \frac{}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2} \end{array} \right\} \quad (4.7-74)$$

$$\dot{Z} = \frac{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2}{1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2} + j \frac{\omega \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2}. \quad (4.7-75)$$

Por meio da equação (4.7-75) é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma retangular de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo.

Por meio da equação (4.7-75) é possível gerar o diagrama de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que:

$$Z_{re} = \frac{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2}{1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2}, \quad (4.7-76)$$

assim como:

$$Z_j = \frac{\omega \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2}. \quad (4.7-77)$$

**Observação:** O significado dos termos das equações (4.7-75), (4.7-76) e (4.7-77) são apresentados na página 198.

A seguir será deduzida a equação por meio da qual é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma polar de um supercapacitor eletroquímico avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o conjunto pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo, e, por meio de tal equação serão obtidas as equações que possibilitam simular os diagramas de Bode do módulo da impedância complexa  $\dot{Z}$  e o diagrama de Bode no negativo do ângulo de defasagem existente entre a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e o potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existentes nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

**Observação:** Caso não haja interesse em acompanhar a dedução da equação anteriormente citada, a mesma é apresentada por meio de (4.7-86) na página 197.

A impedância complexa na forma polar é representada da seguinte maneira:

$$\dot{Z} = \left| \dot{Z} \right| \angle \theta. \quad (4.7-78)$$

Desta forma, em acordo com a equação (4.7-75), tem-se que:

$$\left| \dot{Z} \right|^2 = \left\{ \left[ \frac{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2}{1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2} \right]^2 + \left[ \frac{\omega \left\{ L + R_2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2} \right]^2 \right\}, \quad (4.7-79)$$

$$|\dot{Z}| = \left\{ \left[ \frac{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2} \right]^2 + \left[ \frac{\varpi \left\{ L + R_2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.7-80)$$

$$|Z| = \frac{\sqrt{\left\{ R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2 \right\}^2 + \left\{ \varpi \left\{ L + R_2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] - 1 \right\} \right\}^2}}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2}, \quad (4.7-81)$$

Por meio da equação (4.7-81) é possível gerar o diagrama de Bode do módulo de  $\dot{Z}$  (o mesmo que diagrama de Bode de  $|Z|$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o caso no qual considera-se que o supercapacitor pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo.

Considerando-se que:

$$\tan(\theta) = \frac{\text{sen}(\theta)}{\text{cos}(\theta)}, \quad (4.7-82)$$

verifica-se, em acordo com a equação (4.7-75), que:

$$\tan(\theta) = \frac{\frac{\varpi \left\{ L + R_2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2}}{\frac{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2}}, \quad (4.7-83)$$

$$\tan(\theta) = \frac{\omega \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2}, \quad (4.7-84)$$

$$\theta = \arctan \left\{ \frac{\omega \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \omega^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\omega L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2} \right\}. \quad (4.7-85)$$

Por meio da equação (4.7-85) é possível gerar o diagrama de Bode do negativo do ângulo  $\theta$  (o mesmo que diagrama de Bode de  $-\theta$ ) da defasagem existente entre a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e o potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existentes nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para o caso no qual considera-se que o supercapacitor pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_c(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{ sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo.



Desta forma, a representação polar da impedância complexa  $\dot{Z}$  do circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$  com diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo, considerando-se a corrente elétrica  $I_2$ , é dada por:

$$\dot{Z} = \frac{\sqrt{\left\{ R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2 \right\}^2 + \left\{ \varpi \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] - 1 \right\} \right\}^2}}{1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2} \arctan \left\{ \frac{\varpi \left\{ L + R_2^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] \right\} \left\{ L \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right] - 1 \right\}}{R_1 \left\{ 1 + R_2^2 \varpi^2 \left[ C + k \left( \varepsilon - I_1 \sqrt{R_1^2 + (\varpi L)^2} \right) \right]^2 \right\} + R_2} \right\}.$$

(4.7-86)

Por meio da equação (4.7-86) é possível calcular a impedância complexa  $\dot{Z}$  na forma polar de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $\varepsilon \text{sen}(\omega t)$ .

Referente às equações (4.7-48), (4.7-75), (4.7-76), (4.7-77), (4.7-81), (4.7-85) e (4.7-86):

- $C$  é a capacitância fixa de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad ( $F$ );
- $I_1$  é a intensidade da corrente elétrica presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica; unidade: ampère ( $A$ );
- $j$  o mesmo que  $(-1)^{1/2}$ ;
- $k$  é o índice de capacitância dependente do potencial elétrico de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: farad por volt ( $FV^{-1}$ );
- $L$  é a indutância de entrada de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: henry ( $H$ );
- $R_1$  representa a resistência em série equivalente ( $ESR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $R_2$  representa a resistência em paralelo equivalente ( $EPR$ ) de um supercapacitor eletroquímico simétrico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $\varepsilon$  é o máximo potencial elétrico existente entre os terminais da fonte senoidal; unidade: volt ( $V$ );
- $\omega$  é a frequência angular da fonte senoidal; unidade: radiano por segundo ( $rad.s^{-1}$ );
- $\dot{Z}$  é a impedância complexa do conjunto formado pela fonte senoidal e um supercapacitor eletroquímico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $|\dot{Z}|$  é o módulo da impedância complexa  $\dot{Z}$  do conjunto formado pela fonte senoidal e um supercapacitor eletroquímico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $Z_{Re}$  é a parte real da impedância complexa  $\dot{Z}$  do conjunto formado pela fonte senoidal e um supercapacitor eletroquímico; unidade: ohm ( $\Omega$ );
- $Z_j$  é a parte imaginária da impedância complexa  $\dot{Z}$  do conjunto formado pela fonte senoidal e um supercapacitor eletroquímico; unidade: ohm ( $\Omega$ ); e
- $\theta$  é o ângulo da defasagem existente entre a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e o potencial elétrico  $\varepsilon(t)$  existentes nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

## 5 - RESULTADOS.

### 5.1 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo $\varepsilon$ e descarregado por meio dos resistores $R_{C0}$ e $R_A$ .

Os valores experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  e os respectivos valores experimentais de  $t$  apresentados neste subcapítulo foram obtidos pela análise de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico da marca Kamcap com 1 F de capacitância nominal por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores.

Foram tomados todos os cuidados necessários para que o valor máximo da corrente elétrica experimental  $i_1(t)$  não ultrapassasse o fundo de escala do amperímetro empregado para avaliar tal parâmetro elétrico, assim como foi empregado na fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  potencial elétrico igual a 5,5 V a fim de carregar o supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com 1 F de capacitância nominal, sendo o valor aqui citado um pouco inferior ao valor recomendado pelo fabricante do componente.

O processo de carga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap foi encerrado assim que a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  atingiu 5% do valor verificado ao início do processo de carga.

Assim que o processo de carga foi finalizado deu-se início ao processo de descarga do supercapacitor Kamcap com 1 F de capacitância nominal, sendo constatado que a intensidade da corrente elétrica ao início do processo de descarga foi um pouco menor que a verificada ao final do processo de carga, o que já era esperado.

O processo de descarga foi finalizado assim que a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  atingiu valor igual a 5% do verificado ao início do processo de carga.

A interrupção do processo de carga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com 1 F de capacitância nominal tendo como base o valor de 5% da intensidade da corrente elétrica ao início do processo de carga, foi assim determinada por fornecer valores experimentais de  $i_1(t)$  e de  $t$  adequados aos propósitos de geração das curvas teóricas, pois foi constatado por meio de testes que curvas experimentais geradas com tempos de descarga muito longos para o referido supercapacitor, sendo estas de aproximadamente 12 horas, apresentaram grande semelhança às obtidas com uma hora de duração considerando-se a região não assintótica das mesmas. Isto pois não houve interesse na simulação da parte assintótica das curvas experimentais geradas por tal técnica.

Apresenta-se a seguir, por meio da Tabela 5.1-1, os valores de  $t$  e de  $i_1(t)$  coletados durante os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de 1 F, o qual foi carregado com um potencial elétrico constante no tempo de 5,5 V proveniente da uma fonte  $\varepsilon$  em série com a resistência  $R_{Co}$  de 750  $\Omega$ , obtida pelo ajuste do potenciômetro de 10 k $\Omega$ , e com a resistência  $R_A$  de 6,84  $\Omega$  do amperímetro ajustado para a escala de microampère. Sendo o referido supercapacitor eletroquímico simétrico descarregado por meio das referidas elétricas.

Tabela 5.1-1 – Valores de  $t$  e de  $i_1(t)$  coletados durante os processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de 1 F.

<i>Processo de carga</i>				<i>Processo de descarga</i>			
$t$ (s)	$i_1(t)$ (A)	$t$ (s)	$i_1(t)$ (A)	$t$ (s)	$i_1(t)$ (A)	$t$ (s)	$i_1(t)$ (A)
0	0,00712	900	0,00228	3619	-0,00679	4519	-0,00239
60	0,00629	1200	0,0017	3679	-0,0061	4819	-0,00161
120	0,00574	1500	0,0013	3739	-0,00572	5119	-0,00108
180	0,00527	1800	0,00101	3799	-0,00537	5419	-0,00071
240	0,00485	2100	0,00081	3859	-0,00505	5719	-0,00047
300	0,00448	2400	0,00065	3919	-0,00475	6019	-0,00031
360	0,00415	2700	0,00054	3979	-0,00446	6319	-0,00021
420	0,00385	3000	0,00046	4039	-0,00417	6619	-0,00014
480	0,00359	3300	0,00039	4099	-0,00391	7219	-0,00007
540	0,00335	3600	0,00034	4159	-0,00366		
600	0,00316	3619	0,00033	4219	-0,00342		

Com base na Tabela 5.1-1 foram geradas as curvas de  $i_1(t)$  em função de  $t$  para os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de 1 F avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores, conforme exemplificado por meio da Figura 5.1-1.

Figura 5.1-1 – Curvas de  $i_1(t)$  em função de  $t$  geradas durante os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $1 F$  avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e de descarga através de resistores.

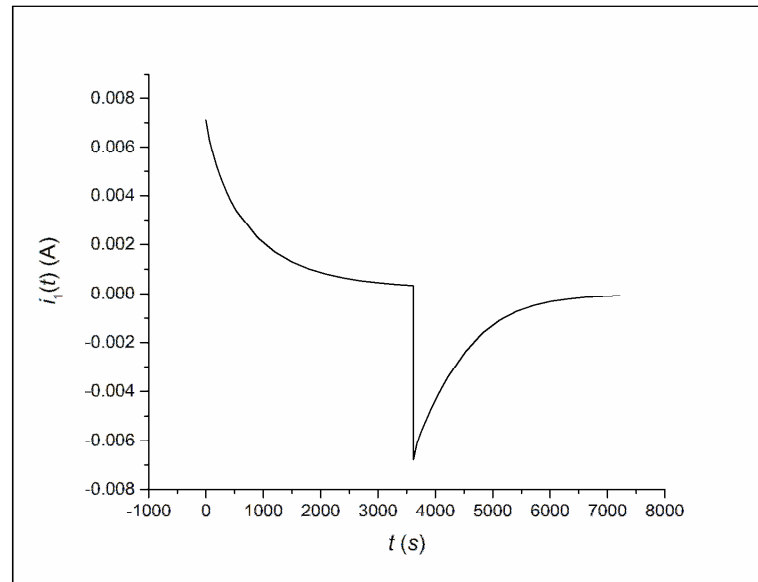


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

A seguir foi calculado o valor de  $R_1$  ( $ESR$ ) por meio da equação (4.3.1-1) considerando-se que  $\varepsilon$  é igual a  $5,5 V$ ,  $i_1(t_{iPC})$  é igual a  $0,00712 A$  (vide Tabela 5.1-1),  $R_{Co}$  é igual a  $750 \Omega$  e  $R_A$  é igual a  $6,84 \Omega$ .

$$R_1 = \frac{5,5V}{0,00712 A} - (750\Omega + 6,84\Omega), \quad (5.1-1)$$

$$R_1 = ESR \cong 15,63\Omega. \quad (5.1-2)$$

O valor de  $R_1$  ( $ESR$ ) também foi calculado utilizando-se a equação (4.3.1-12), empregando-se na mesma os valores de  $\varepsilon$  igual a  $5,5 V$ ,  $i_1(t_{iPC})$  igual a  $0,00033 A$  (vide Tabela 5.1-1),  $i_1(t_{iPD})$  igual a  $-0,00679 A$  (vide Tabela 5.1-1),  $R_{Co}$  igual a  $750 \Omega$  e  $R_A$  igual a  $6,84 \Omega$ .

$$R_1 = \frac{5,5V + (750\Omega + 6,84\Omega)(-0,00679 A - 0,00033 A)}{0,00033 A - (-0,00679 A)}, \quad (5.1-3)$$

$$R_1 = ESR \cong 15,63\Omega. \quad (5.1-4)$$

A seguir foram aplicados os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $15,63 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $694,00 k\Omega$ , obtido por meio da técnica de auto descarga para um total de 80 horas,  $C$  igual a  $1,12 F$ , obtido por meio da técnica da descarga em corrente contínua  $I$  e  $k$  é igual a  $0 FV^{-1}$  às equações (4.3-49) e (4.3-86), produzindo-se por meio destas as curvas teóricas invertidas de carga e descarga em acordo com os valores teóricos de  $t$  e dos respectivos valores experimentais de  $i_1(t)$ , conforme exemplificado por meio da Figura 5.1-2.

**Observação:** O valor do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  foi considerado inicialmente nulo, pois tal parâmetro elétrico não foi obtido por meio de outras técnicas de análise aplicadas à avaliação dos principais parâmetros elétricos de supercapacitores eletroquímicos.

Figura 5.1-2 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função de  $t$  considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros  $\varepsilon$  igual a 5,5 V,  $R_{Co}$  igual a 750  $\Omega$ ,  $R_A$  igual a 6,84  $\Omega$ ,  $R_1$  (ESR) igual a 15,63  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 694 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 1,12 F e  $k$  igual a 0  $FV^{-1}$ .

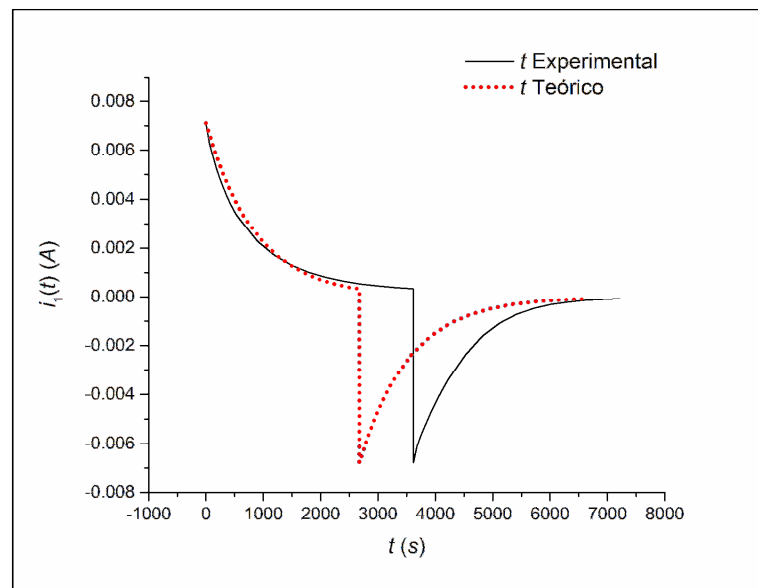


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Como pode ser observado por meio da Figura 5.1-2, os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a 15,63  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 694 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 1,12 F e  $k$  igual a 0  $FV^{-1}$  aplicados às equações (4.3-49) e (4.3-86) acabaram por produzir curvas teóricas diferentes das experimentais provenientes da análise do supercapacitor da marca Kamcap com capacitância nominal de 1 F, indicando que tais parâmetros elétrico precisam ser ajustados a fim de que seja obtido o menor valor possível da soma entre os módulos das diferenças dos valores teóricos e experimentais de  $t$ .

O valor da soma entre os módulos das diferenças dos valores teóricos e experimentais de  $t$  das curvas apresentadas por meio da Figura 5.1-2 foi de aproximadamente 22498 s.

Por meio da Figura 5.1-3 apresenta-se a comparativa entre as curvas experimentais de  $i_1(t)$  em função de  $t$  e teóricas invertidas de  $t$  em função de  $i_1(t)$ , sendo que as curvas teóricas invertidas foram produzidas pela inserção dos valores  $R_1$  (ESR) igual a 15,63  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 18 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 1,00 F e  $k$  igual a 0  $FV^{-1}$  nas equações (4.3-49) e (4.3-86).

Figura 5.1-3 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função de  $t$  considerando-se que as curvas teóricas foram geradas em acordo com os parâmetros  $\varepsilon$  igual a 5,5 V,  $R_{C0}$  igual a 750  $\Omega$ ,  $R_A$  igual a 6,84  $\Omega$ ,  $R_1$  (ESR) igual a 15,63  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 18 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 1,00 F e  $k$  igual a 0  $FV^{-1}$ .

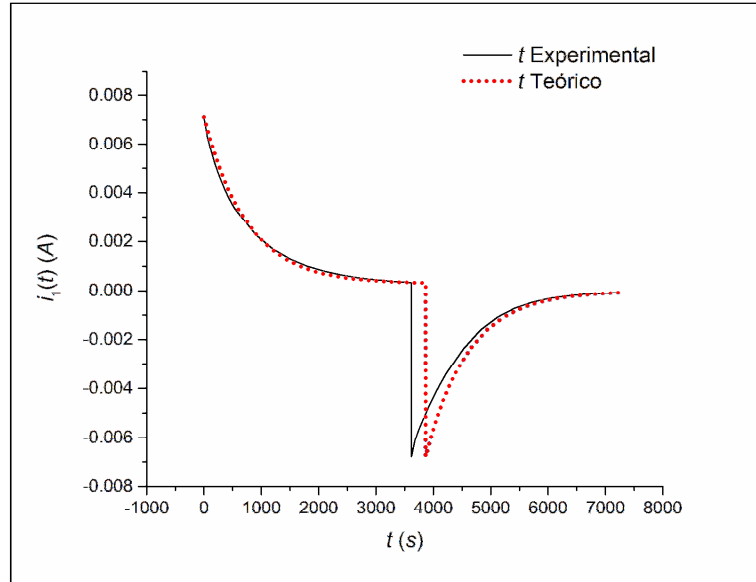


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Como pode ser verificado por meio da Figura 5.1-3, houve significativa melhora em termos de similaridade entre as curvas teóricas e experimentais de  $i_1(t)$  em função de  $t$ , sendo que o valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$  foi de aproximadamente 5471 s, demonstrando que os valores de  $R_1$  (ESR) e  $C$  agora empregados foram mais adequados que os anteriores.

Posteriormente, por substituições consecutivas, foram aplicados os valores  $R_1$  (ESR) igual a 15,63  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 40 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 0,95 F e  $k$  igual a 0,10  $FV^{-1}$  nas equações (4.3-49) e (4.3-86), mantidos os valores de  $\varepsilon$ ,  $R_{C0}$  e  $R_A$  nas referidas equações.

O resultado do novo valor de  $k$  igual a 0,10  $FV^{-1}$  nas equações (4.3-49) e (4.3-86) pode ser visto nas curvas teóricas invertidas de  $t$  em função de  $i_1(t)$  apresentadas por meio da Figura 5.1-4.

Figura 5.1-4 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função de  $t$ , considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $15,63 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $40 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $0,95 F$ ,  $k$  igual a  $0,1 FV^{-1}$ ,  $\varepsilon$  igual a  $5,5 V$ ,  $R_{Co}$  igual a  $750 \Omega$  e  $R_A$  igual a  $6,84 \Omega$ .

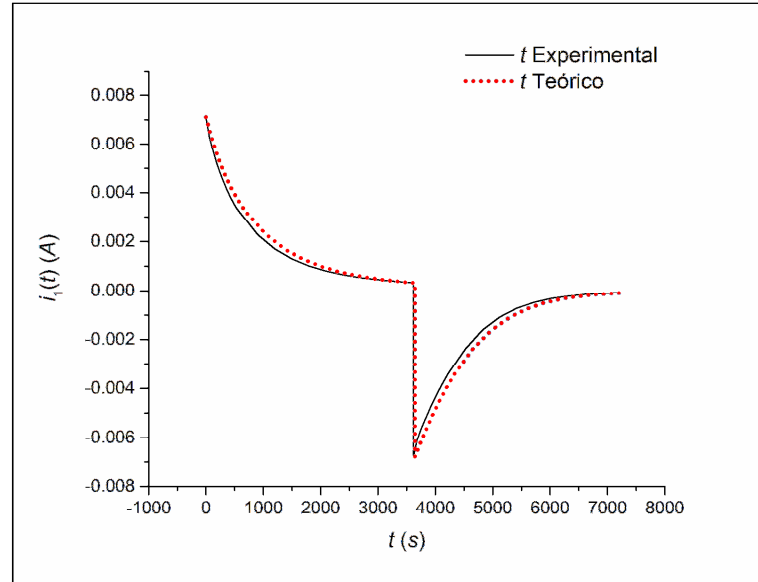


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Nota-se por meio da Figura 5.1-4 que houve significativo aumento de similaridade entre as curvas teóricas e experimentais, o que pode ser provado quantitativamente, pois o valor da soma entre os módulos das diferenças dos valores teóricos e experimentais de  $t$  passou de aproximadamente  $5471 s$  para aproximadamente  $4792 s$ .

Após realizar vários testes, foram obtidos os valores dos parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $6 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $30 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $0,97 F$  e  $k$  igual a  $0,07 FV^{-1}$  que fizeram com que a soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$  fosse de aproximadamente  $2390 s$  para um total de 42 pontos tomados como base, sendo o resultado da inserção de tais parâmetros nas equações (4.3-49) e (4.3-86) apresentado por meio da Figura 5.1-5.



Figura 5.1-5 – Comparativa entre curvas teóricas e experimentais da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função de  $t$  considerando-se que as curvas teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros  $ESR (R_1)$  igual a  $6 \Omega$ ,  $EPR (R_2)$  igual a  $30 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $0,97 F$ ,  $k$  igual a  $0,07 FV^{-1}$ ,  $\varepsilon$  igual a  $5,5 V$ ,  $R_{Co}$  igual a  $750 \Omega$  e  $R_A$  igual a  $6,84 \Omega$ .

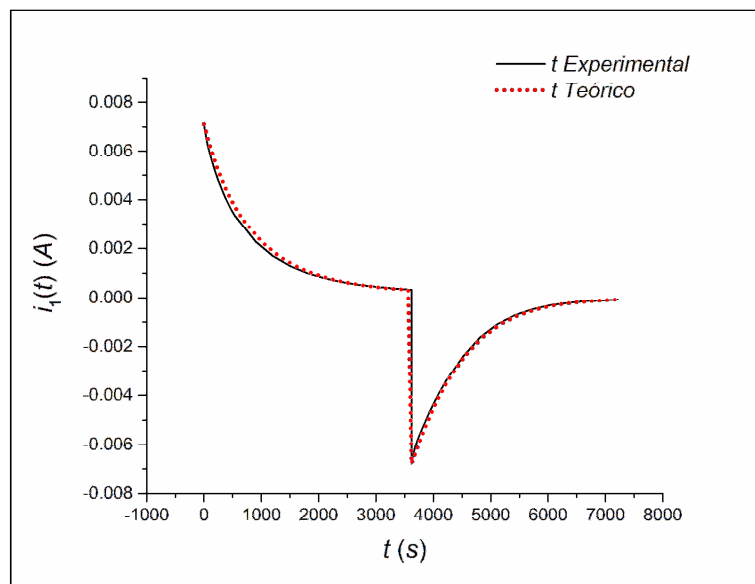


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Com base na Figura 5.1-5, e, considerando-se que foi obtido o menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$ , é possível afirmar que o supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $1 F$  avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores, sendo o mesmo representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado em potencial elétrico constante no tempo e descarregado por meio dos resistores  $R_{Co}$  e  $R_A$ , possui  $R_1$  ( $ESR$ ) de aproximadamente  $6 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) de aproximadamente  $30 k\Omega$ , capacitância fixa  $C$  de aproximadamente  $0,97 F$  e índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  de aproximadamente  $0,07 FV^{-1}$  para a condição na qual o potencial elétrico máximo de carga foi de  $5,5 V$ ,  $R_{Co}$  igual a  $750 \Omega$  e  $R_A$  igual a  $6,84 \Omega$ .

Foi constatado que caso a curva teórica de descarga não seja utilizada, serão obtidos inúmeros valores de  $R_2$  ( $EPR$ ), tornando impossível afirmar qual é o valor adequado de tal parâmetro a fim de se obter o menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$ .

A seguir, com base nos valores teóricos de  $t$  e experimentais de  $i_1(t)$  utilizados para plotar as curvas de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $1 F$  apresentadas por meio da Figura 5.1-5, obteve-se o valor da capacitância total  $C_T$  do referido supercapacitor eletroquímico.

Tabela 5.1-2 – Valores teóricos de  $t$  obtidos em função dos valores experimentais de  $i_1(t)$  gerados à partir da inserção dos valores  $R_1$  (ESR) de  $6 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) de  $30 k\Omega$ ,  $C$  de  $0,97 F$ ,  $k$  de  $0,07 FV^{-1}$ ,  $\varepsilon$  de  $5,5 V$ ,  $R_{Co}$  de  $750 \Omega$  e  $R_A$  de  $6,84 \Omega$  nas equações (4.3-49) e (4.3-86).

$i_1(t)$ (A)	$t$ (s)	$i_1(t)$ (A)	$t$ (s)
0,00712	0	0,00228	1003,79
0,00629	94,50	0,0017	1304,05
0,00574	167,04	0,0013	1593,53
0,00527	236,75	0,00101	1881,57
0,00485	306,24	0,00081	2149,12
0,00448	374,14	0,00065	2435,36
0,00415	440,93	0,00054	2697,08
0,00385	507,64	0,00046	2944,48
0,00359	570,83	0,00039	3228,21
0,00335	634,32	0,00034	3496,61
0,00316	688,61	0,00033	3560,31

O valor da capacitância total para o processo de carga do capacitor de capacitância fixa  $C$  contido no circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  é obtido por meio da aplicação dos valores da Tabela 5.1.2 na equação (4.3.2-6), como exemplificado a seguir:

$$C_T \approx 0,97F - 0,07FV^{-1}(750\Omega + 6,84\Omega + 6\Omega) \left[ \begin{array}{l} 0,00629 - 0,00712 + 0,00574 - 0,00629 + \\ + 0,00527 - 0,00629 + \dots + \\ + 0,00034 - 0,00039 + 0,00033 - 0,00034 \end{array} \right] A, \quad (5.1-5)$$

$$C_T \approx 0,97F - 0,07FV^{-1} \times 762,48\Omega [-0,00712 + 0,00033]A, \quad (5.1-6)$$

$$C_T \approx 0,97F + 53,3736FV^{-1}\Omega \times 0,00382A, \quad (5.1-7)$$

$$C_T \approx 0,97F + 53,3736FV^{-1}\Omega \times 0,00382V\Omega^{-1}, \quad (5.1-8)$$

$$C_T \approx 0,97F + 0,204F, \quad (5.1-10)$$

$$C_T \approx 1,17F. \quad (5.1-11)$$

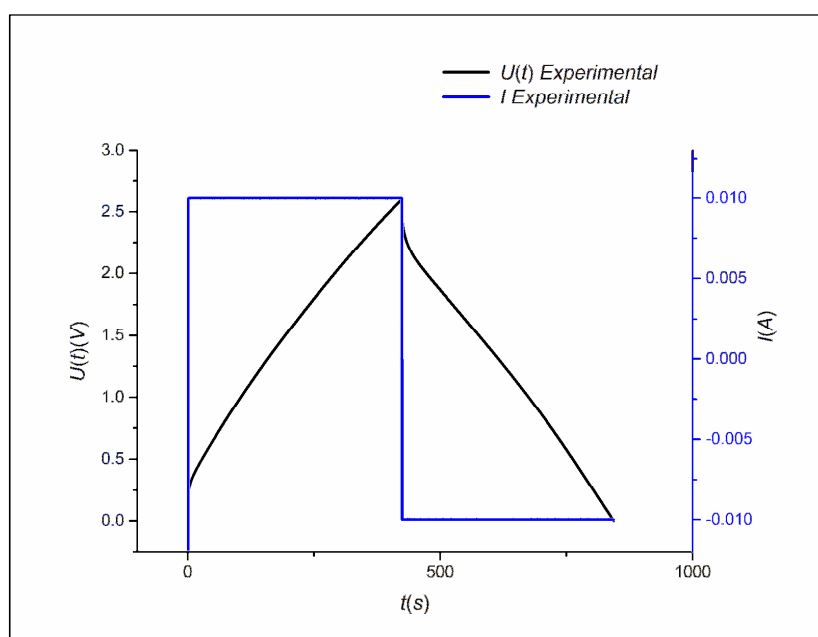
Constata-se que o supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $1 F$  avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores, sendo o mesmo representando pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico  $\varepsilon$  de  $5,5 V$  em série com um resistor de controle de  $750 \Omega$  e com um amperímetro com resistência interna de  $6,84 \Omega$  e descarregado pelo resistor de controle e pelo amperímetro, possui capacitância total de aproximadamente  $1,17 F$ , sendo esta formada por aproximadamente  $0,97 F$  de capacitância fixa e  $0,2 F$  de capacitância dependente do potencial elétrico.

## 5.2 – Simulação das curvas do potencial elétrico $U(t)$ existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ .

Por meio da Figura 5.2-1 apresentam-se as curvas experimentais de  $U(t)$  em função de  $t$  geradas pelos processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com  $2 F$  de capacitância nominal avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático.

A intensidade da corrente contínua  $I$  aplicada pelo galvanostato ao supercapacitor da marca Kamcap com  $2 F$  de capacitância nominal foi de  $10 mA$ , sendo a mesma mantida até que o potencial elétrico existente entre os terminais do supercapacitor atingisse o valor de  $2,6 V$ , ocorrendo a inversão instantânea do sentido de deslocamento das cargas elétricas presentes na referida corrente elétrica, permanecendo tal condição até o momento no qual o potencial elétrico existente entre os terminais do supercapacitor passou a ser de  $0 V$ , iniciando-se um novo processo de carga, conforme exemplificado por meio da Figura 5.2-1.

Figura 5.2-1 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $2 F$  e potencial elétrico máximo de carga de  $2,6 V$  carregado e descarregado por uma corrente contínua  $I$  de  $10 mA$ .



Fazendo-se uso da equação (4.4.1-8) e tomando-se como referência os valores da variação abrupta do potencial elétrico de  $2,60\text{ V}$  ( $U(t_{iPC})$ ) para  $2,23\text{ V}$  ( $U(t_{iPD})$ ), a qual ocorreu quando da mudança do processo de carga para o de descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com  $2\text{ F}$  de capacitância nominal avaliado pela técnica do ciclo galvanostático com uma corrente elétrica de  $10\text{ mA}$ , conforme demonstrado por meio da Figura 5.2-2 (a qual trata-se da ampliação do pico comum das curvas apresentadas por meio da Figura 5.2-1), obteve-se o valor da  $ESR$  ( $R_1$ ) de aproximadamente  $18,50\ \Omega$ , como demonstrado a seguir:

$$ESR = \frac{2,60\text{V} - 2,23\text{V}}{2 \times 10 \times 10^{-3}\text{ A}}, \quad (5.2-1)$$

$$ESR = 18,50\ \Omega. \quad (5.2-2)$$

Figura 5.2-2 – Detalhe da curva galvanostática gerada pela análise do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $2\text{ F}$  quando da alteração do sentido de deslocamento das cargas elétricas contidas na corrente contínua  $I$  de  $10\text{ mA}$  e consequente variação abrupta do potencial elétrico existente entre os terminais do referido supercapacitor.

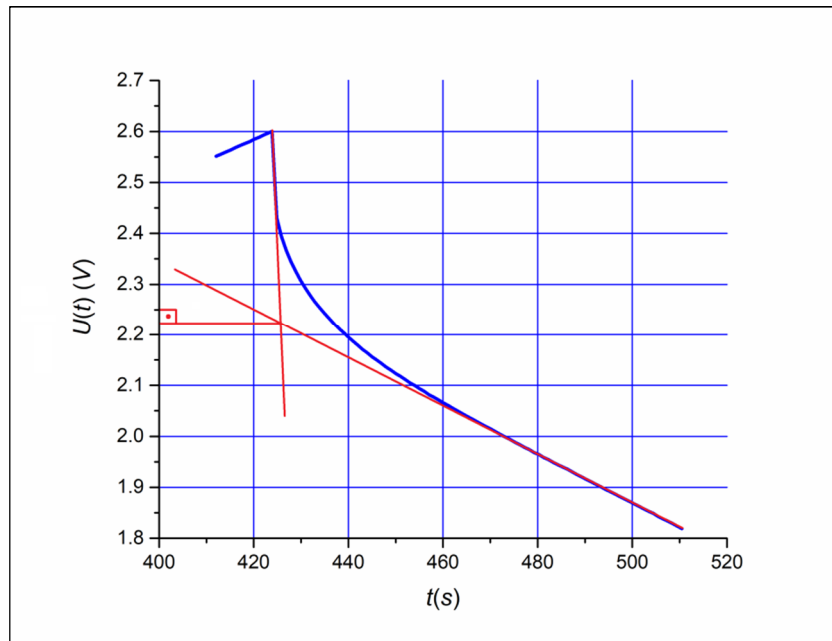


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Os valores da variação abrupta do potencial elétrico de  $2,60\text{ V}$  para  $2,23\text{ V}$  foram coletados, respectivamente, ao final do processo de carga e ao início do processo de descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $2\text{ F}$ .

Posteriormente, inserindo-se nas equações (4.4-55) e (4.4-103) os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50\ \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $243\ \Omega$ ,  $C$  igual a  $2\text{ F}$ ,  $k$  igual a  $0\text{ FV}^{-1}$ ,  $I$  igual a  $10\text{ mA}$ ,  $t_{iPC}$  igual a  $1,07\text{ s}$ ,  $U(t_{iPC})$  igual a  $0,23\text{ V}$ ,  $t_{iPD}$  igual a  $424,85\text{ s}$  e  $U(t_{iPD})$  igual a  $2,23\text{ V}$ , assim como os demais valores experimentais de  $U(t)$ , foram obtidos os valores teóricos de  $t$ , e, por meio destes, geradas as curvas galvanostáticas teóricas.

Por meio da Figura 5.2-3 faz-se a comparativa entre as curvas experimentais (carga e descarga) de  $U(t)$  em função de  $t$  geradas pela análise do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com  $2 F$  de capacitância nominal por meio da técnica do ciclo galvanostático, as quais já foram apresentadas por meio da Figura 5.2-1, e as curvas teóricas invertidas de  $t$  em função de  $U(t)$  geradas pela inserção dos parâmetros apresentados no parágrafo anterior nas equações (4.4-55) e (4.4-103).

O valor de  $243 \Omega$  do parâmetro  $R_2$  (EPR) foi assim determinado, pois é o menor valor que pode ser inserido nas equações (4.4-55) e (4.4-103) em acordo com os demais parâmetros apresentados no parágrafo anterior sem que ocorram erros nas mesmas. Já o parâmetro  $C$  foi tomado como sendo igual a  $2 F$ , pois este é o valor da capacitância nominal do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap utilizado para plotar as curvas experimentais tomadas como referência, e o parâmetro  $k$  foi tido inicialmente como sendo nulo, já que, como justificado anteriormente, tal parâmetro elétrico não foi avaliado por outra técnica.

Figura 5.2-3 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $243 \Omega$ ,  $C$  igual a  $2 F$ ,  $k$  igual a  $0 FV^{-1}$ ,  $I$  igual a  $10 mA$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $1,07 s$ ,  $U(t_{(iPC)})$  igual a  $0,23 V$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $424,85 s$  e  $U(t_{(iPD)})$  igual a  $2,23 V$ .

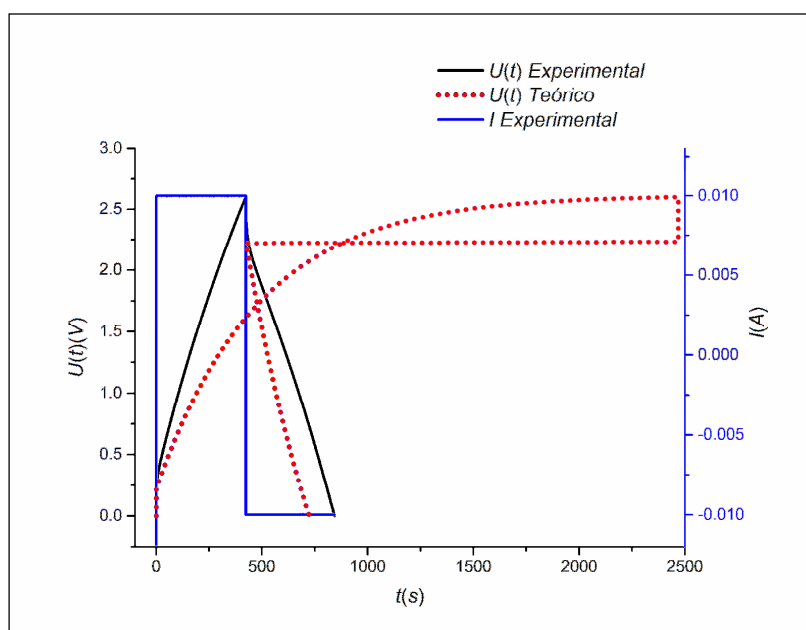


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Na Figura 5.2-3 o potencial elétrico  $U(t)$  parece “viajar no tempo”, pois nas equações (4.4-55) e (4.4-103), como anteriormente informado, não há como isolar  $U(t)$ . Desta forma os valores de  $t$  são obtidos com base nos valores experimentais de  $U(t)$ , sendo o gráfico teórico de  $U(t)$  em função de  $t$  gerado pela inversão entre os eixos dos valores de  $t$  e  $U(t)$ , dando a impressão que os valores do potencial elétrico  $U(t)$  avançam no tempo e depois retrocedem ao passado, contudo o que realmente ocorreu é que o potencial elétrico experimental  $U(t)$  sofreu uma mudança abrupta de intensidade.

Tomando-se como referência os valores teóricos e experimentais de  $t$  utilizados para plotar as curvas apresentadas por meio da Figura 5.2-3, verificou-se que a soma dos módulos das diferenças entre tais valores foi de aproximadamente 203286 s.

A seguir, por livre arbítrio, foram inseridos os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a 18,50  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 60 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 2,00 F,  $k$  igual a 0 FV<sup>-1</sup>,  $I$  igual a 10 mA,  $t_{(iPC)}$  igual a 1,07 s,  $U(t_{(iPC)})$  igual a 0,23 V,  $t_{(iPD)}$  igual a 424,85 s e  $U(t_{(iPD)})$  igual a 2,23 V nas equações (4.4-55) e (4.4-103), sendo o resultado comparativo entre as curvas experimentais de  $U(t)$  em função de  $t$  e teóricas invertidas de  $t$  em função de  $U(t)$  apresentado por meio da Figura 5.2-4.

Figura 5.2-4 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a 18,50  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 60 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 2,00 F,  $k$  igual a 0 FV<sup>-1</sup>,  $I$  igual a 10 mA,  $t_{(iPC)}$  igual a 1,07 s,  $U(t_{(iPC)})$  igual a 0,23 V,  $t_{(iPD)}$  igual a 424,85 s e  $U(t_{(iPD)})$  igual a 2,23 V.

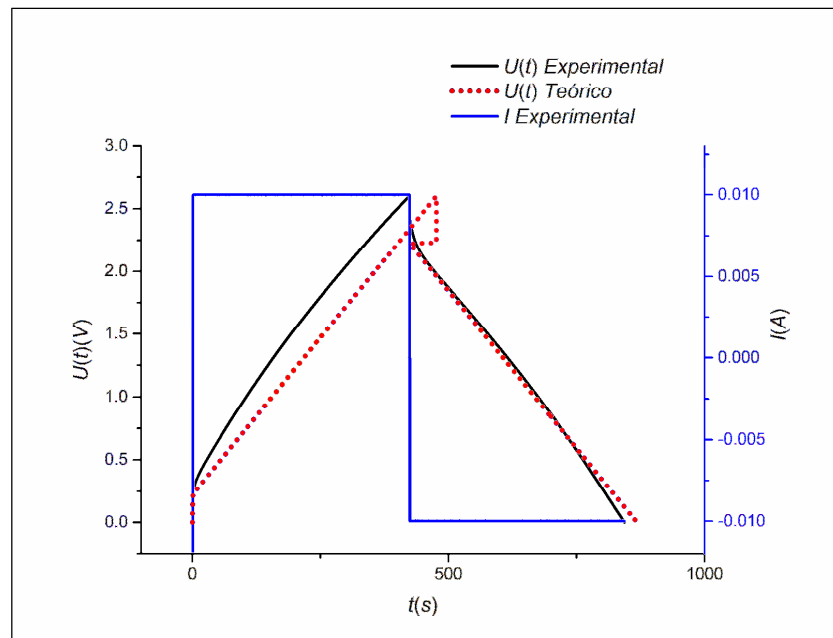


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com os valores teóricos de  $t$  contidos na Figura 5.2-4, verificou-se que a soma dos módulos das diferenças entre tais valores e os respectivos valores experimentais foi de aproximadamente 26591 s, indicando uma redução de aproximadamente 176692 s em relação ao valor apurado anteriormente.

Por meio da Figura 5.2-5 apresentam-se as curvas galvanostáticas teóricas geradas em virtude da inserção dos parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a 18,50  $\Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a 60 k $\Omega$ ,  $C$  igual a 1,80 F,  $k$  igual a 0 FV<sup>-1</sup>,  $I$  igual a 10 mA,  $t_{(iPC)}$  igual a 1,07 s,  $U(t_{(iPC)})$  igual a 0,23 V,  $t_{(iPD)}$  igual a 424,85 s e  $U(t_{(iPD)})$  igual a 2,23 V nas equações por meio das quais é possível calcular os valores teóricos de  $t$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$  para os processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático.

Figura 5.2-5 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as teóricas foram plotando com os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $60 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,80 F$ ,  $k$  igual a  $0 FV^{-1}$ ,  $I$  igual a  $10 mA$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $1,07 s$ ,  $U(t_{(iPC)})$  igual a  $0,23 V$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $424,85 s$  e  $U(t_{(iPD)})$  igual a  $2,23 V$ .

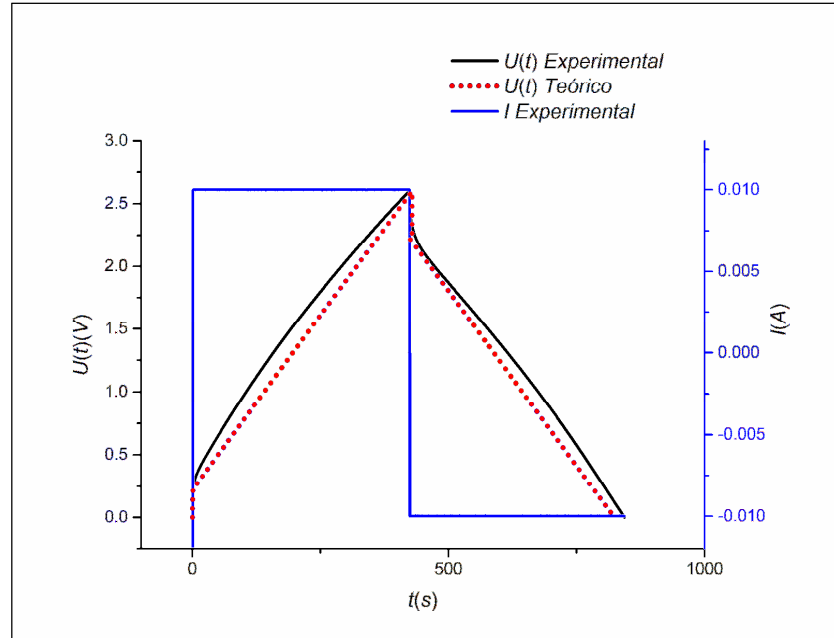


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Foi constatado, em acordo com os valores de  $t$  utilizados para plotar a curva galvanostática teórica apresentada por meio da Figura 5.2-5, que a soma dos módulos das diferenças entre tais valores e os respectivos valores experimentais foi de aproximadamente  $21020 s$ , indicando, mais uma vez, que o valor da soma entre os módulos das diferenças dos valores teóricos e experimentais de  $t$  foi reduzido graças a alteração adequada de um dos parâmetros elétricos fundamentais.

Em seguida, inserindo-se os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $80 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,45 F$ ,  $k$  igual a  $0,25 FV^{-1}$ ,  $I$  igual a  $10 mA$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $1,07 s$ ,  $U(t_{(iPC)})$  igual a  $0,23 V$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $424,85 s$  e  $U(t_{(iPD)})$  igual a  $2,23 V$  nas equações (4.4-55) e (4.4-103) foram geradas as curvas galvanostáticas teóricas exemplificadas por meio da Figura 5.2-6.



Figura 5.2-6 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as teóricas foram plotando em acordo com os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $80 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,45 F$ ,  $k$  igual a  $0,25 FV^{-1}$ ,  $I$  igual a  $10 mA$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $1,07 s$ ,  $U(t_{(iPC)})$  igual a  $0,23 V$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $424,85 s$  e  $U(t_{(iPD)})$  igual a  $2,23 V$ .

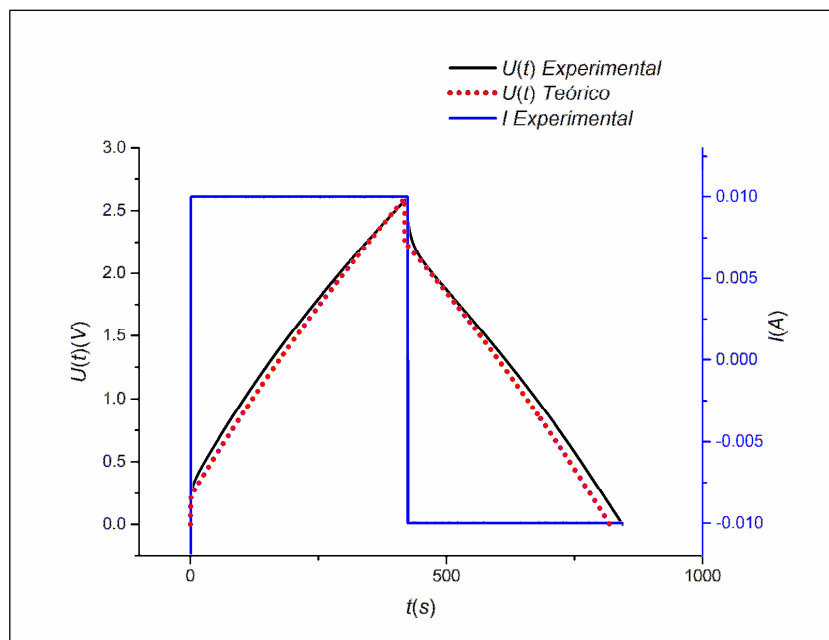


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Em acordo com os parâmetros descritos no parágrafo anterior, foram obtidas curvas teóricas em que a soma do módulo das diferenças entre os valores de tempo empregados para plotá-las e os experimentais foi de aproximadamente  $10721 s$ .

Como pode ser observado por meio da Figura 5.2-6, os valores de  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $EPR$  ( $R_2$ ) igual a  $100 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,45 F$  e de  $k$  igual a  $0,25 FV^{-1}$  acabaram por gerar curvas teóricas mais próximas às experimentais.

Após algumas aproximações sucessivas constatou-se que os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $80 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,33 F$  e  $k$  igual a  $0,39 FV^{-1}$  foram os que produziram as curvas teóricas mais semelhantes às experimentais, isto é, considerando-se que  $I$  é igual a  $10 mA$ ,  $t_{(iPC)}$  é igual a  $1,07 s$ ,  $U(t_{(iPC)})$  é igual a  $0,23 V$ ,  $t_{(iPD)}$  é igual a  $424,85 s$  e  $U(t_{(iPD)})$  é igual a  $2,23 V$ .

Por meio da Figura 5.2-7 apresenta-se a comparativa entre as curvas galvanostáticas teóricas e experimentais em acordo com os parâmetros apontados no parágrafo anterior.

Figura 5.2-7 – Comparativa entre curvas galvanostáticas experimentais e teóricas considerando-se que as teóricas foram plotadas em acordo com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $80 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,33 F$ ,  $k$  igual a  $0,39 FV^{-1}$ ,  $I$  igual a  $10 mA$  e  $U(t)$  igual a  $2,6 V$ .

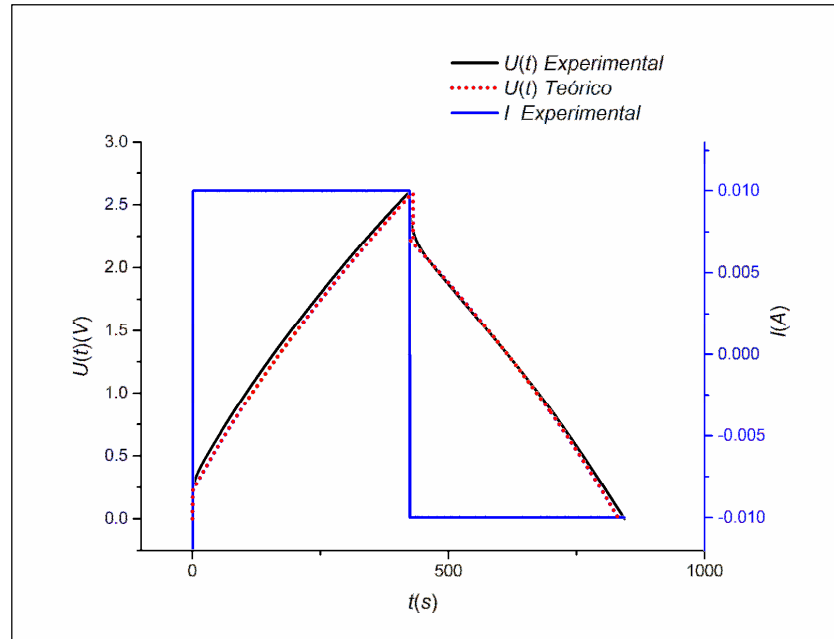


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Com base na Figura 5.2-7, e, considerando-se que foi obtido o menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$ , é possível afirmar que o supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $2 F$  avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático, sendo o mesmo representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado e descarregado por uma fonte de corrente contínua de  $10 mA$ , possui  $R_1$  (ESR) de aproximadamente  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) de aproximadamente  $80 k\Omega$ , capacitância fixa  $C$  de aproximadamente  $1,33 F$  e índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  de aproximadamente  $0,39 FV^{-1}$  para a condição na qual  $I$  é de  $10 mA$  e o potencial elétrico máximo de carga é de  $2,6 V$ .

### 5.3 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .

Por meio da Figura 5.3-1 apresenta-se o voltamograma experimental de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10\text{ F}$ , sendo o mesmo obtido por meio da técnica de voltametria cíclica com uma taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo ( $\beta$ ) de  $50\text{ mVs}^{-1}$  e janela de potencial elétrico ( $J_p$ ) entre  $0$  e  $2,5\text{ V}$ .

Figura 5.3-1 – Voltamograma experimental de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10\text{ F}$  obtido por meio de um potenciostato que operou com  $\beta$  igual a  $50\text{ mVs}^{-1}$  e  $J_p$  de  $0$  a  $2,5\text{ V}$ .

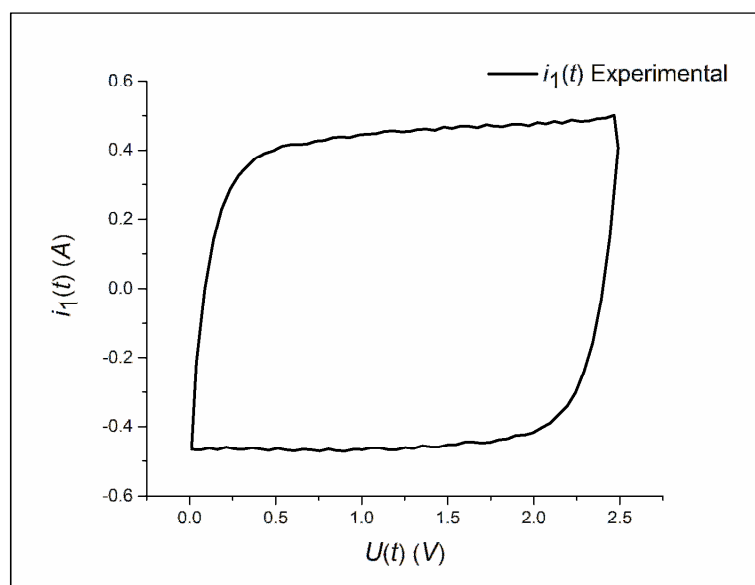


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

A seguir, por meio da Figura 5.3-2, realiza-se a comparativa entre o voltamograma experimental do supercapacitor Hy-Cap com capacitância nominal de  $10\text{ F}$  (linha contínua preta), demonstrado anteriormente por meio da Figura 5.3-1, e o voltamograma teórico (pontilhado vermelho) gerado por meio das equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159).

Nas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159) foram empregados inicialmente os seguintes valores:

- $C$  igual a  $8,1 F$ , obtido por meio da área do voltamograma experimental durante a avaliação do supercapacitor Hy-Cap por meio da técnica de voltametria cíclica à uma taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo de  $50 mVs^{-1}$  com uma janela do potencial elétrico variando entre 0 e  $2,5 V$ ;
- $i_1(t_{iPC})$  igual a  $-0,461 A$  coletado diretamente dos dados experimentais;
- $i_1(t_{iPD})$  igual a  $0,501 A$  coletado diretamente dos dados experimentais;
- $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $0,8 \Omega$ , sendo o mesmo obtido por meio da avaliação do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$  utilizando-se a técnica do ciclo galvanostático com uma corrente contínua  $I$  de  $100 mA$ ;
- $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $386 k\Omega$ , sendo o mesmo obtido pela avaliação do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap por meio da técnica de autodescarga para um total de 606 horas;
- $t_{iPC}$  igual a  $0,225 s$  coletado diretamente dos dados experimentais; e
- $t_{iPD}$  igual a  $49,809 s$  coletado diretamente dos dados experimentais.

Figura 5.3-2 – Comparativa entre voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o teórico foi gerado em acordo com os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $0,8 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $386 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $8,1 F$ ,  $\beta$  igual a  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{iSC}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{iPC}$  igual a  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{iPC})$  igual a  $-0,461 A$ ,  $t_{iPD}$  igual a  $49,809 s$  e  $i_1(t_{iPC})$  igual a  $0,501 A$ .

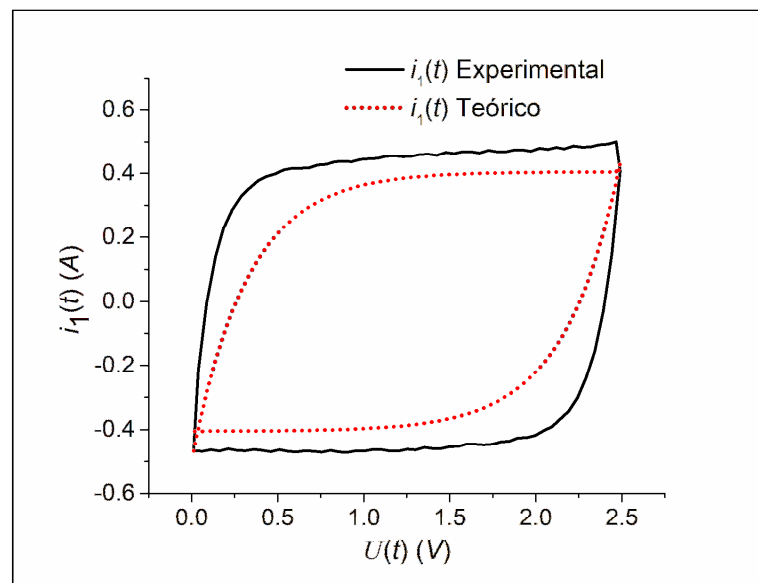


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Verifica-se por meio da Figura 5.3-2 que os parâmetros  $R_1$  (*ESR*) igual a  $0,8 \Omega$ ,  $R_2$  (*EPR*) igual a  $386 \Omega$ , e  $C$  igual a  $8,1 F$  (neste caso considera-se que  $k$  é igual a  $0 FV^{-1}$ ) produziram um voltamograma teórico com pouca similaridade ao experimental, o que pode ser afirmado quantitativamente pelo fato de que a soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  foi de aproximadamente  $24,06 A$ .

A fim de aumentar a similaridade entre os voltamogramas teórico e experimental, foram empregados os seguintes parâmetros nas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159):  $R_1$  (*ESR*) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (*EPR*) igual a  $386 k\Omega$  e  $C$  igual a  $8,1 F$ , sendo o resultado da alteração do valor da *ESR* de  $0,8 \Omega$  para  $0,3 \Omega$  apresentado por meio da Figura 5.3-3.

Figura 5.3-3 – Comparativa entre voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o teórico foi gerado com os parâmetros  $R_1$  (*ESR*) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (*EPR*) igual a  $386 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $8,1 F$ ,  $\beta$  igual a  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 A$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 s$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 A$ .

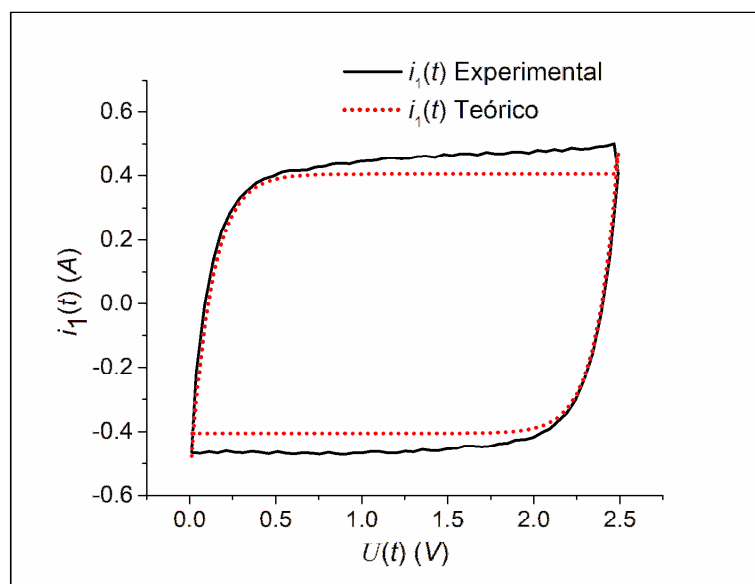


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Nota-se por meio da Figura 5.3-3 que a similaridade entre os voltamogramas teórico e experimental aumentou em relação a Figura 5.3-2, pois o valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores experimentais e teóricos de  $i_1(t)$  foi reduzido de  $24,06 A$  para  $17,26 A$ .

Por meio da Figura 5.3-4 apresenta-se a comparativa entre os voltamogramas teórico e experimental, sendo o teórico gerado pela inserção dos parâmetros  $R_1$  (*ESR*) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (*EPR*) igual a  $386 k\Omega$  e  $C$  igual a  $8,7 F$  nas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159).

Figura 5.3-4 – Comparativa entre voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o teórico foi gerado com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $386 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $8,7 \text{ F}$ ,  $\beta$  igual a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 \text{ s}$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 \text{ s}$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 \text{ A}$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 \text{ s}$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 \text{ A}$ .

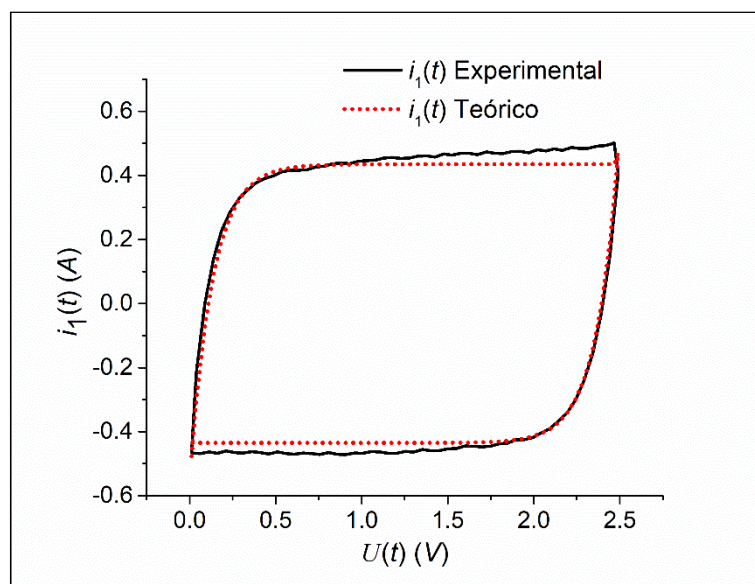


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Como pode ser observado por meio da Figura 5.3-4, a similaridade entre os voltamogramas teórico e experimental aumentou, já que a soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  passou de  $17,26 \text{ A}$  para  $14,89 \text{ A}$ .

Nota-se, contudo, por meio da Figura 5.3-4 que é necessário ajustar a inclinação das linhas do voltamograma teórico que são paralelas ao eixo dos valores de  $U(t)$ . Desta forma o valor de  $R_2$  (EPR) foi alterado de  $386 \text{ k}\Omega$  para  $100 \Omega$ , sendo o resultado de tal mudança apresentado por meio da Figura 5.3-5.

Figura 5.3-5 – Comparativa entre voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o teórico foi gerado com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $100 \Omega$ ,  $C$  igual a  $8,7 F$ ,  $\beta$  igual a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 \text{ s}$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 \text{ s}$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 \text{ A}$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 \text{ s}$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 \text{ A}$ .

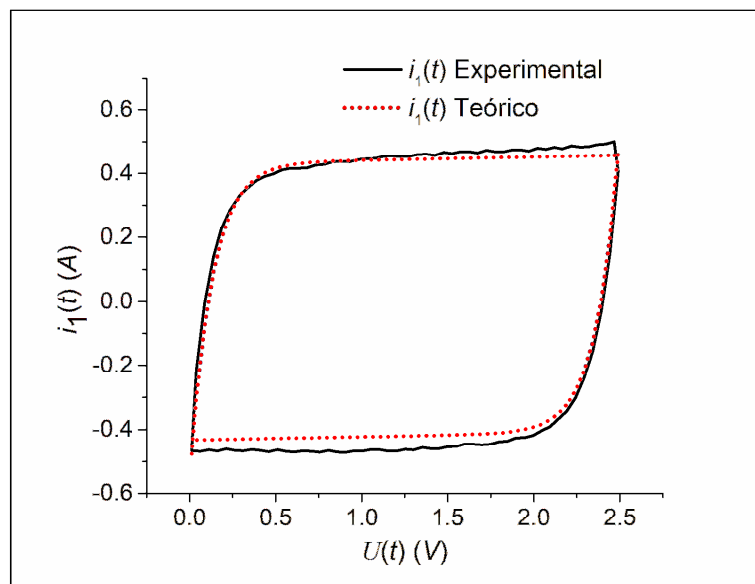


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Foi constatado que os novos valores de  $R_1$  (ESR),  $R_2$  (EPR) e  $C$  fizeram com que a soma dos módulos das diferenças entre os valores experimentais e teóricos de  $i_1(t)$  fosse alterado de  $14,89 \text{ A}$  para  $14,03 \text{ A}$ .

Após alguns ajustes sucessivos foram encontrados os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $300 \Omega$  e  $C$  igual a  $9,3 F$ , os quais proveram o menor valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores experimentais e teóricos de  $i_1(t)$  para os processos de carga e descarga do capacitor Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$  considerando que o mesmo pode ser representado pelo circuito  $2RC$ , sendo este de aproximadamente  $13,77 \text{ A}$ .

Por meio da Figura 5.3-6, faz-se a comparativa entre os voltamogramas experimental gerado pelo supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$  e o teórico gerado pelas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159) em acordo com os parâmetros de  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  igual a  $9,3 F$ ,  $\beta$  igual a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 \text{ s}$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 \text{ s}$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 \text{ A}$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 \text{ s}$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 \text{ A}$ .

Figura 5.3-6 – Comparativa entre voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o teórico foi gerado em acordo com os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  igual a  $9,3 F$ ,  $\beta$  igual a  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 A$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 s$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 A$ .

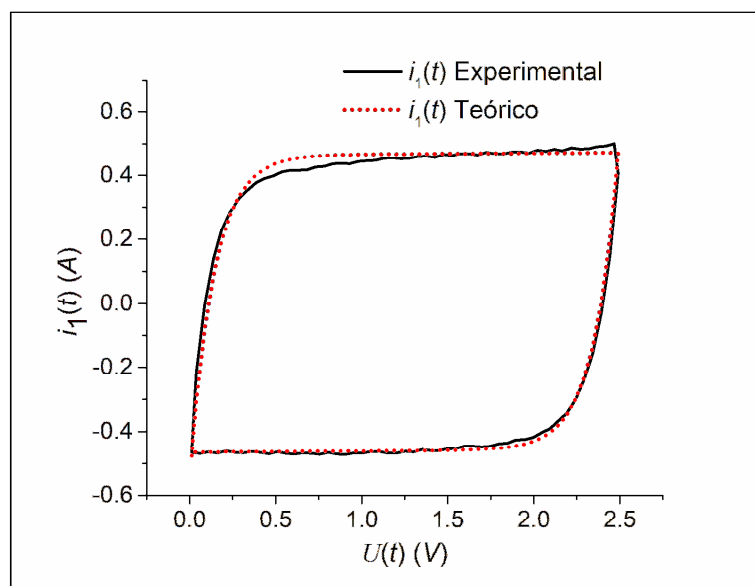


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Considerando-se que o menor valor possível da soma entre os módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  foi obtido por meio das equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159), pois foi considerado inicialmente que o supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$  não possuía capacitância dependente do potencial elétrico, parte-se para o uso das equações (4.5.3-158) e (4.5.3-306), as quais possibilitam simular o principal efeito da capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  em um voltamograma teórico, que é o aumento progressivo dos valores em módulo da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em acordo com os respectivos valores de  $U(t)$ . Desta forma, por exemplo, quanto maior for o índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  de um supercapacitor eletroquímico, maior será o alargamento do lado direito de seu voltamograma.

Observação: A equação (4.5.3-317) não foi empregada para simular a curva do voltamograma pertinente ao processo de descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$ , pois os valores empregados nos parâmetros  $R_1$  (ESR),  $R_2$  (EPR),  $C$ ,  $k$ ,  $\beta$  e  $t_{(SC)}$ , fizeram com que ocorresse a condição na qual  $4ag - b^2 < 0$ .

Após alguns testes verificou-se que os parâmetros elétricos  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  igual a  $8,7 F$  e  $k$  igual a  $0,4 FV^{-1}$  forneceram o melhor resultado de similaridade entre as curvas voltamétricas teórica e experimental, pois ao serem aplicados nas equações (4.5.3-158) e (4.5.3-306), mantidos os parâmetros  $\beta$  igual a  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 A$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 s$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 A$ , fizeram com que a



soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  fosse alterada de aproximadamente 13,77 A para 13,72 A para um total de 102 pontos de análise.

Figura 5.3-7 – Comparativa entre voltamogramas experimental e teórico considerando-se que o voltamograma teórico foi gerado por meio dos parâmetros  $ESR (R_1)$  igual a  $0,3 \Omega$ ,  $EPR (R_2)$  igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  igual a  $8,7 F$ ,  $k$  igual a  $0,4 FV^{-1}$ ,  $\beta$  igual a  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{iPC})$  igual a  $-0,461 A$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 s$  e  $i_1(t_{iPC})$  igual a  $0,501 A$ .

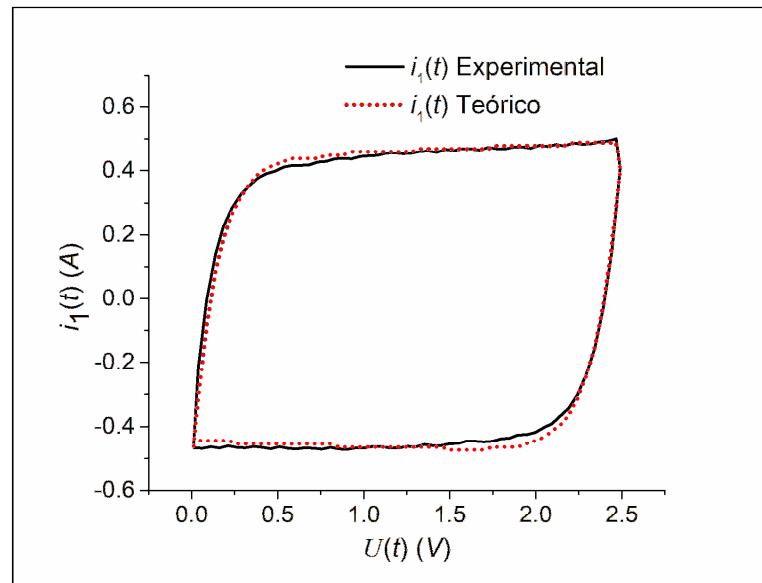


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

As tabelas apresentadas a seguir foram utilizadas para plotar o voltamograma teórico apresentado por meio da Figura 5.3-7, sendo as mesmas compostas por valores experimentais de  $U(t)$  obtidos pelo produto entre a taxa de varredura de  $50 mVs^{-1}$  e os valores experimentais de  $t$  coletados durante a avaliação por meio da técnica de voltametria cíclica do supercapacitor eletroquímico simétrico marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$ , assim como pelos valores teóricos de  $i_1(t)$  gerados pela inserção nas equações (4.5.3-158) e (4.5.3-306) dos valores experimentais de  $t$  anteriormente citados e dos parâmetros descritos no título da Figura 5.3-7.

Tabela 5.3-1 - Valores teóricos de  $i_1(t)$  e experimentais de  $U(t)$  que fazem com que a equação (4.5.3-158) seja igual a zero, ou tenda a zero, considerando-se que foram aplicados os seguintes parâmetros na mesma:  $R_1$  (ESR) igual a  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $300 \Omega$ ,  $C$  igual a  $8,9 F$ ,  $k$  igual a  $0,4 FV^{-1}$ ,  $\beta$  igual a  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $50 s$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,461 A$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $49,809 s$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $0,501 A$ .

$U(t)$ (V)	$i_1(t)$ (A)	$U(t)$ (V)	$i_1(t)$ (A)	$U(t)$ (V)	$i_1(t)$ (A)
0,01125	-0,4614	0,88282	0,4555	1,77246	0,47459
0,03898	-0,2924	0,92986	0,4569	1,8223	0,47558
0,0885	-0,0644	0,9863	0,4583	1,87245	0,47657
0,13897	0,0956	1,03078	0,4594	1,92322	0,47757
0,18569	0,1996	1,08031	0,4605	1,96995	0,4785
0,23584	0,2766	1,13077	0,4616	2,02228	0,47954
0,28568	0,3296	1,18061	0,4627	2,06994	0,48048
0,33552	0,3666	1,22827	0,4637	2,12009	0,48147
0,3863	0,3926	1,27842	0,4647	2,16463	0,48235
0,43582	0,4096	1,32795	0,46573	2,21977	0,48345
0,48597	0,4226	1,3781	0,46674	2,26774	0,4844
0,5355	0,4316	1,42483	0,46768	2,31726	0,48538
0,58565	0,4396	1,47778	0,46874	2,3671	0,48636
0,63394	0,4516	1,52482	0,46967	2,41725	0,48735
0,68346	0,4526	1,57528	0,47068	2,46741	0,48835
0,73299	0,4496	1,62481	0,47166	2,49046	0,4888
0,78252	0,4516	1,67278	0,47261		
0,83267	0,4537	1,72511	0,47365		

Tabela 5.3-2 – Valores teóricos de  $i_1(t)$  e experimentais de  $U(t)$  que fazem com que a equação (4.5.3-306) seja igual a zero, ou tenda a zero, considerando-se que foram aplicados os seguintes parâmetros na mesma:  $R_1$  (ESR) de  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) de  $300 \Omega$ ,  $C$  de  $8,9 F$ ,  $k$  de  $0,4 FV^{-1}$ ,  $\beta$  de  $50 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  de  $50 s$ ,  $t_{(iPC)}$  de  $0,225 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  de  $-0,461 A$ ,  $t_{(iPD)}$  de  $49,809 s$  e  $i_1(t_{(iPC)})$  de  $0,501 A$ .

$U(t)$ (V)	$i_1(t)$ (A)	$U(t)$ (V)	$i_1(t)$ (A)	$U(t)$ (V)	$i_1(t)$ (A)
2,44217	0,14934	1,60051	-0,47466	0,75604	-0,46366
2,39233	-0,03066	1,54974	-0,47359	0,70807	-0,46166
2,34218	-0,16066	1,49959	-0,47359	0,65854	-0,46066
2,29234	-0,26066	1,45037	-0,47366	0,60808	-0,46066
2,2425	-0,31066	1,40022	-0,47266	0,55855	-0,45866
2,19204	-0,36066	1,35318	-0,47266	0,51121	-0,45866
2,14469	-0,39066	1,30054	-0,47166	0,45887	-0,45766
2,09454	-0,42066	1,25319	-0,47066	0,41059	-0,45666
2,04502	-0,44066	1,20304	-0,46966	0,36138	-0,45566
1,99486	-0,45166	1,15289	-0,46966	0,31091	-0,45566
1,94503	-0,46066	1,10554	-0,46866	0,26139	-0,45466
1,89737	-0,46566	1,0557	-0,46766	0,2131	-0,45466
1,84753	-0,46966	1,00524	-0,46666	0,16077	-0,45366
1,79738	-0,47166	0,9554	-0,46566	0,11342	-0,45266
1,74723	-0,47366	0,90494	-0,46566	0,06359	-0,45166
1,69739	-0,47466	0,85541	-0,46466	0,01343	-0,45166
1,64973	-0,47466	0,80806	-0,46366		

Tomando-se como referência a Figura 5.2-7, e, considerando-se que foi obtido o menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$ , é possível afirmar que o supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10 F$  avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica, considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado e descarregado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , possui  $R_1$  (ESR) de aproximadamente  $0,3 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) de aproximadamente  $300 \Omega$ , capacitância fixa  $C$  de aproximadamente  $8,9 F$  e índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  de

aproximadamente  $0,4 \text{ FV}^{-1}$  para a condição na qual  $\beta$  é igual a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e a janela de potencial elétrico varia entre 0 e 2,5 V.

Por meio da Figura 5.3-8 apresenta-se a curva da variação da capacitância do supercapacitor Hy-Cap com capacitância nominal de 10 F em função do potencial elétrico aplicado pelo potenciostato considerando-se  $k$  igual a  $0,4 \text{ FV}^{-1}$ , sendo possível verificar pela mesma que conforme o potencial elétrico aplicado aos terminais do referido supercapacitor é elevado até atingir o valor de 2,5 V, a capacitância se aproxima de 10 F, sendo esta a capacitância nominal informada pelo fabricante do mesmo.

Figura 5.3-8 – Capacitância em função do potencial elétrico do supercapacitor Hy-Cap com capacitância nominal de 10 F para  $k$  igual a  $0,4 \text{ FV}^{-1}$ .

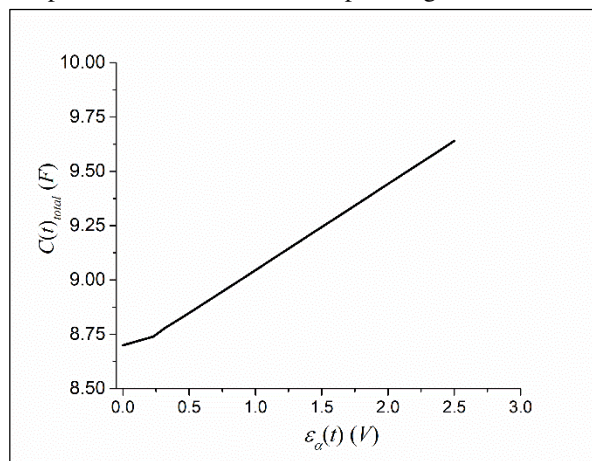


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

#### 5.4 – Estudo dos efeitos da indutância de entrada $L$ em um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o supercapacitor não possui capacitância dependente do potencial elétrico $kU_C(t)$ .

Por meio da Figura 5.4-3 apresenta-se o voltamograma teórico gerado pela inserção dos parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $500 \Omega$ ,  $C$  igual a  $1 F$ ,  $\beta$  igual a  $10 mVs^{-1}$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0 s$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $260 s$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $260 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,009 A$  e  $i_1(t_{(iPD)})$  igual a  $0,014 A$  nas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159), por meio das quais é possível calcular a intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função de  $t$ , respectivamente, para os processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

**Observação:** Considerando-se que os valores instantâneos do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica estão atrelados ao produto entre taxa de varredura  $\beta$  da fonte do potenciostato e o tempo  $t$  decorrido dos processos de carga e descarga do referido supercapacitor, é possível afirmar que as equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159), assim como quaisquer outras que visam simular voltamogramas, possibilitam calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $U(t)$ .

Figura 5.4-1 – Voltamograma teórico gerado pelos processos de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$  considerando-se que  $R_1$  ( $ESR$ ) é igual a  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) é igual a  $500 \Omega$ ,  $C$  é igual a  $1 F$ ,  $\beta$  é igual a  $10 mVs^{-1}$ ,  $t_{(iPC)}$  é igual a  $0 s$ ,  $t_{(iPD)}$  é igual a  $260 s$ ,  $t_{(SC)}$  é igual a  $260 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  é igual a  $-0,009 A$  e  $i_1(t_{(iPD)})$  é igual a  $0,014 A$ .

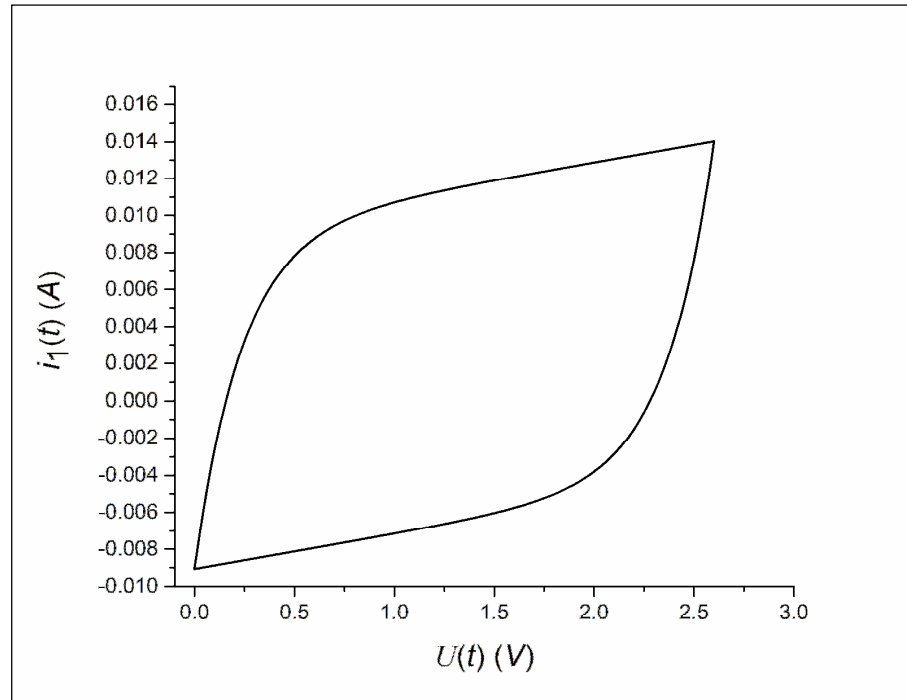


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio da Figura 5.4-2 exibe-se a comparativa entre o voltamograma teórico apresentado por meio da Figura 5.4-1 (linha preta contínua) e o voltamograma teórico (linha pontilhada vermelha) gerado pelas equações (4.6-179) e (4.6-199), sendo o teórico gerado pelos parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $500 \Omega$ ,  $C$  igual a  $1 F$ ,  $L$  igual a  $1 pH$ ,  $\beta$  igual a  $10 mVs^{-1}$ ,  $t_{(iPC)}$  igual a  $0 s$ ,  $t_{(iPD)}$  igual a  $260 s$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $260 s$ ,  $i_1(t_{(iPC)})$  igual a  $-0,009 A$  e  $i_1(t_{(iPD)})$  igual a  $0,014 A$  nas equações (4.6-179) e (4.6-199).

Figura 5.4-2 – Voltamogramas teóricos gerados pelos processos de carga e descarga de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , sendo aplicado nos mesmos, com exceção da indutância de entrada  $L$  que só faz sentido de existir no circuito elétrico  $2RLC$ , os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $500 \Omega$ ,  $C$  igual a  $1 F$ ,  $L$  igual a  $1 pH$ ,  $\beta$  igual a  $10 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $260 s$ ,  $i_1(t_{(IPC)})$  igual a  $-0,009 A$  e  $i_1(t_{(IPD)})$  igual a  $0,014 A$ .

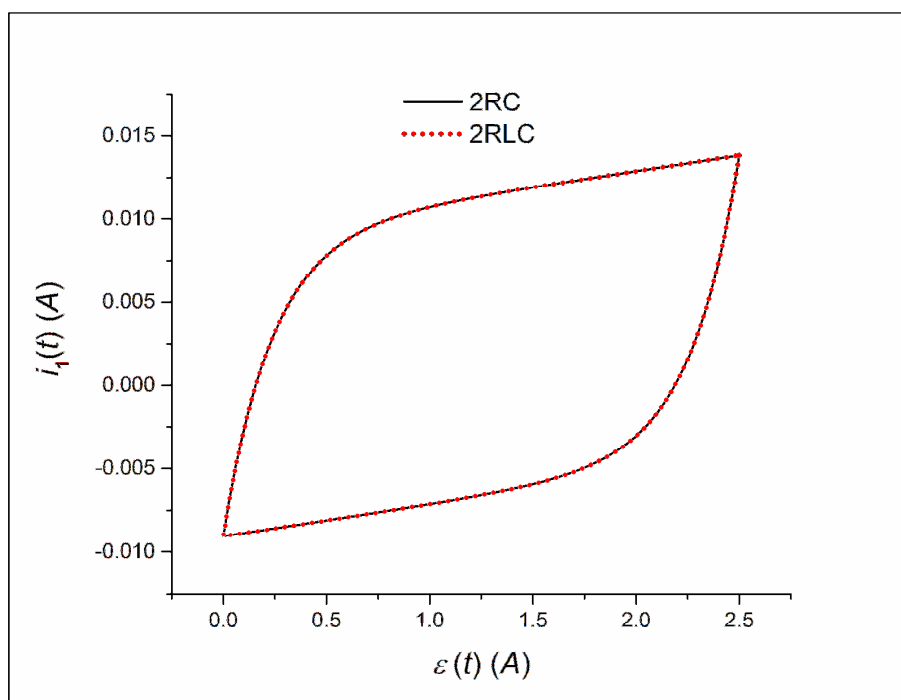


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Ao se aplicar os parâmetros citados no parágrafo anterior nas equações (4.6-179) e (4.6-199), verificou-se que a soma dos módulos das diferenças entre os valores de  $i_1(t)$  gerados pelas mesmas e pelas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159) foi de  $1,27 \mu A$  para um total de 520 pontos de análise, o que indica uma soma que tende a zero, permitindo afirmar que o valor da indutância de  $1 pH$  pouco afetou o comportamento da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$ .

A seguir, por meio da Figura 5.4-3, faz-se a comparativa entre os voltamogramas teórico e experimental considerando-se que o teórico foi gerado pelas equações (4.5.2-87) e (4.5.2-159) nas quais os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $500 \Omega$ ,  $C$  igual a  $1 F$  e  $L$  igual a  $152 H$  foram aplicados.

Figura 5.4-3 – Voltamogramas teóricos gerados pelos processos de carga e descarga de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $500 \Omega$ ,  $C$  igual a  $1 F$ ,  $L$  igual a  $152 H$ ,  $\beta$  igual a  $10 mVs^{-1}$ ,  $t_{(SC)}$  igual a  $260 s$ ,  $i_1(t_{(IPC)})$  igual a  $-0,009 A$  e  $i_1(t_{(IPD)})$  igual a  $0,014 A$ .

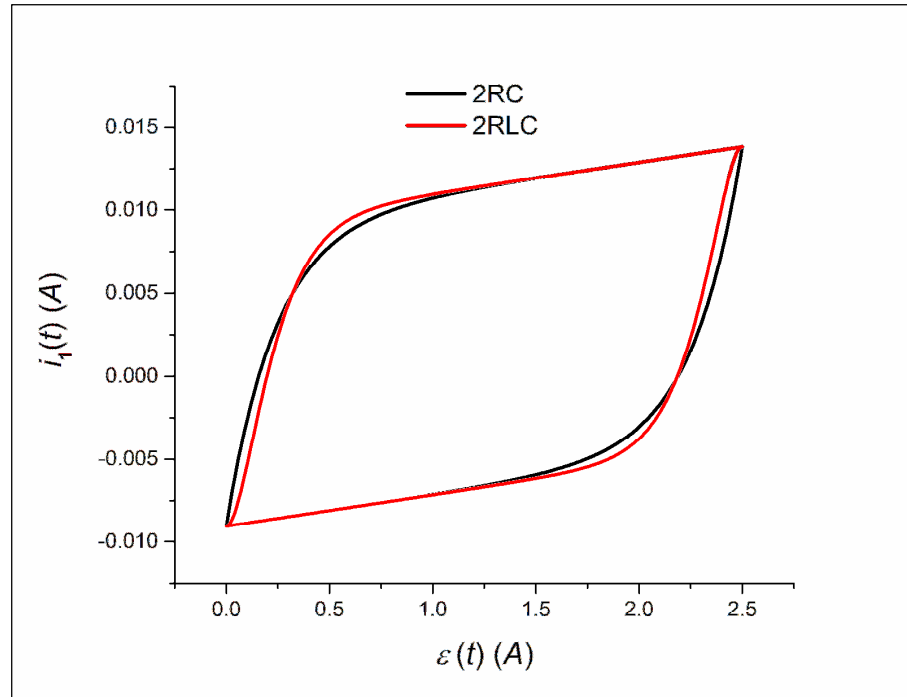


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

O valor exagerado da indutância de entrada de  $152 H$  pouco alterou o voltamograma do supercapacitor eletroquímico simétrico representado pelo circuito elétrico  $2RLC$ , pois a soma dos módulos das diferenças entre os valores simulados de  $i_1(t)$  gerados pelos circuitos  $2RLC$  e  $2RC$  foi de aproximadamente  $0,22 A$ .

O valor exagerado da indutância de entrada de  $152 H$  nunca será constatado na prática, já que supercapacitores eletroquímicos simétricos apresentam valores de indutância de entrada na ordem de dezenas de attohenrys até centenas de picohenrys, portanto, valores estes infinitamente menores que o empregado nesta simulação “forçada”.

Para uma indutância de entrada acima de  $152 H$ , mantidos os valores de  $R_1$  ( $ESR$ ) em  $25 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) em  $500 \Omega$ ,  $C$  em  $1 F$ , e  $\beta$  de  $10 mVs^{-1}$ , as equações por meio das quais é possível calcular os valores teóricos de  $i_1(t)$  em função dos experimentais de  $t$  para os processos de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico simétrico representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  deixam de ser válidas, pois ocorre a condição na qual  $\left(\frac{R_1 R_2 C + L}{2 R_2 LC}\right)^2 - \frac{R_1 + R_2}{2 R_2 LC} < 0$ , fazendo com que o sinal de  $i_1(t)$  em função de  $t$  se comporte de forma oscilatória.



Desta maneira, justifica-se aqui o motivo pelo qual a indutância de entrada  $L$  não foi considerada nas equações por meio das quais é possível calcular os valores teóricos da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  em função dos valores experimentais de  $t$  para a condição na qual considera-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , assim como para as demais equações que possibilitam simular as curvas de carga e descarga dos demais métodos de análise realizados no domínio anteriormente apresentados.

Dado o exposto, nota-se que as técnicas de avaliação dos principais parâmetros elétricos de supercapacitores eletroquímicos realizadas no domínio do tempo não são adequadas no sentido de evidenciar os efeitos da indutância de entrada  $L$  nas curvas de resposta de carga e descarga, sendo, portanto, necessário que técnicas de avaliação de supercapacitores realizadas no domínio do tempo sejam acompanhadas por técnicas de avaliação do domínio da frequência, como exposto por meio do subcapítulo 5.5.

## 5.5 – Estudo dos efeitos da indutância de entrada $L$ e da capacitância dependente do potencial elétrico $kU_C(t)$ nos diagramas de Bode de $|Z|$ , de Bode de $-\theta$ e de Nyquist de supercapacitores eletroquímicos simétricos.

Considerando-se, a título de exemplo inicial, que um capacitor eletrostático avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , conforme exemplificado por meio da Figura 5.5-1, e que a referida fonte gere o sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V), bem como apresente diferentes valores de frequência angular ao longo do tempo, os quais variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, e que o capacitor eletrostático possua valores de  $R_1$  igual a  $10\ \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100\ \Omega$  e  $C$  igual a  $20\ \mu\text{F}$ , foram gerados os diagramas de Bode de  $|Z|$  utilizando-se a equação (4.7-81), de Bode de  $-\theta$  por meio da equação (4.7-85) e de Nyquist utilizando-se as equações (4.7-76) e (4.7-77) do referido conjunto (capacitor eletrostático mais fonte do potenciostato), sendo tais diagramas apresentados por meio das Figuras 5.5-2, 5.5-3 e 5.5-4.

Figura 5.5-1 – Circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz (ou, equivalentemente, entre  $2\pi 10^{-7}$  e  $2\pi 10^7$  rad.s $^{-1}$ ).

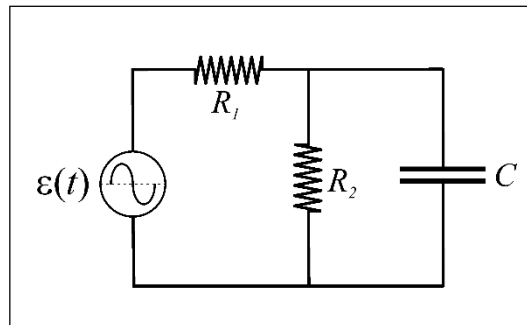


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-2 – Diagrama de Bode de  $|Z|$  de um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado por meio de um circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$  para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $10 \text{ } \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \text{ } \Omega$  e  $C$  igual a  $20 \text{ } \mu\text{F}$ .

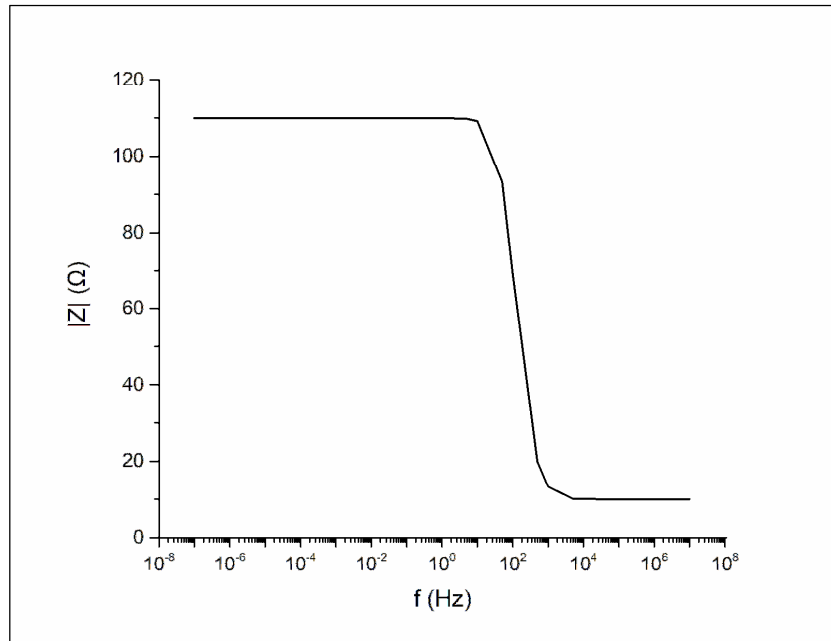


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-3 – Diagrama de Bode de  $-\theta$  de um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$  e  $C$  igual a  $20 \mu F$ .

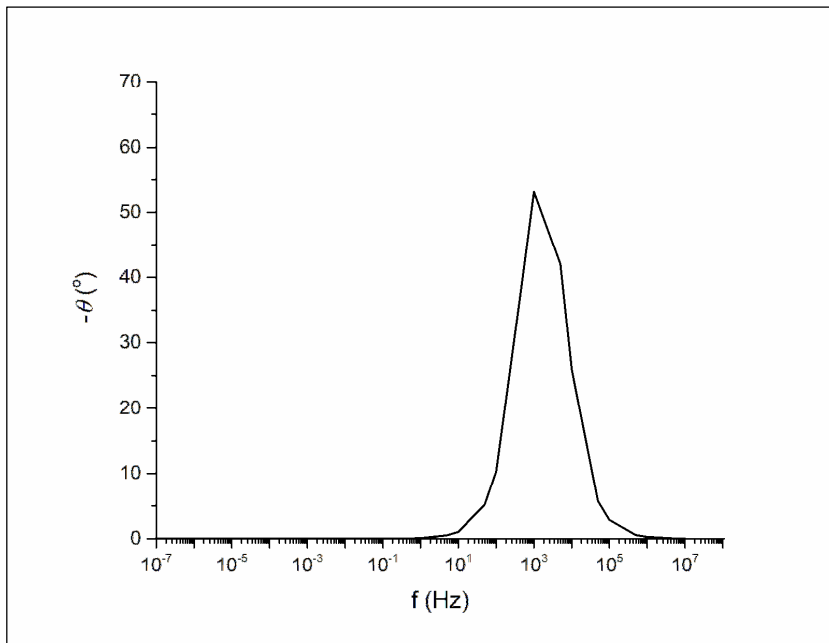


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-4 – Diagrama de Nyquist de um capacitor eletrostático avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$  e  $C$  igual a  $20 \mu F$ .

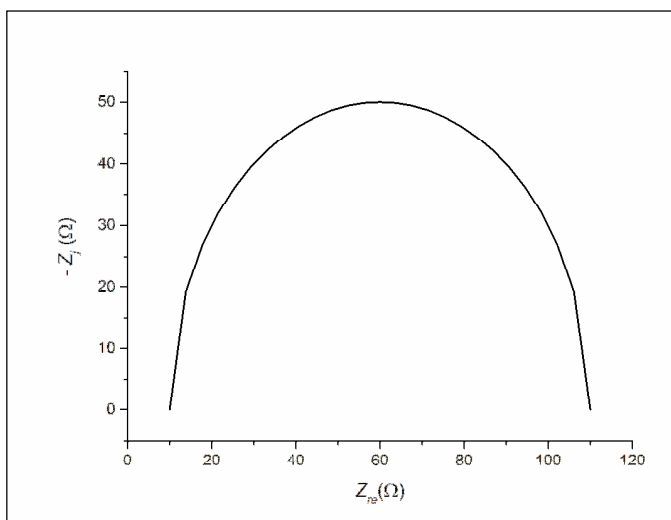


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Considerando-se que um capacitor eletrostático possui indutância de entrada  $L$  de  $100 \text{ aH}$  (cem attohenrys) e valores de  $R_1$ ,  $R_2$  e  $C$  iguais aos do capacitor eletrostático representado pelo circuito  $2RC$  anteriormente apresentado, assim como considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  apresentado por meio da Figura 5.5-5, faz-se a comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist gerados por tais capacitores eletrostáticos alimentados, cada qual, por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  de sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ .

Figura 5.5-5 – Circuito elétrico  $2RLC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ .

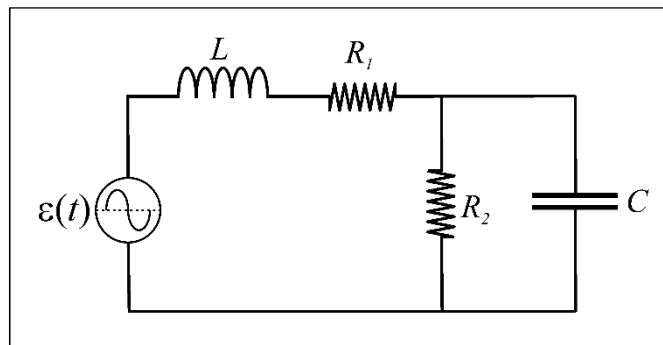


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-6 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$  de dois capacitores eletrostáticos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ , sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $10 \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100 \Omega$ ,  $C$  igual a  $20 \mu\text{F}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .

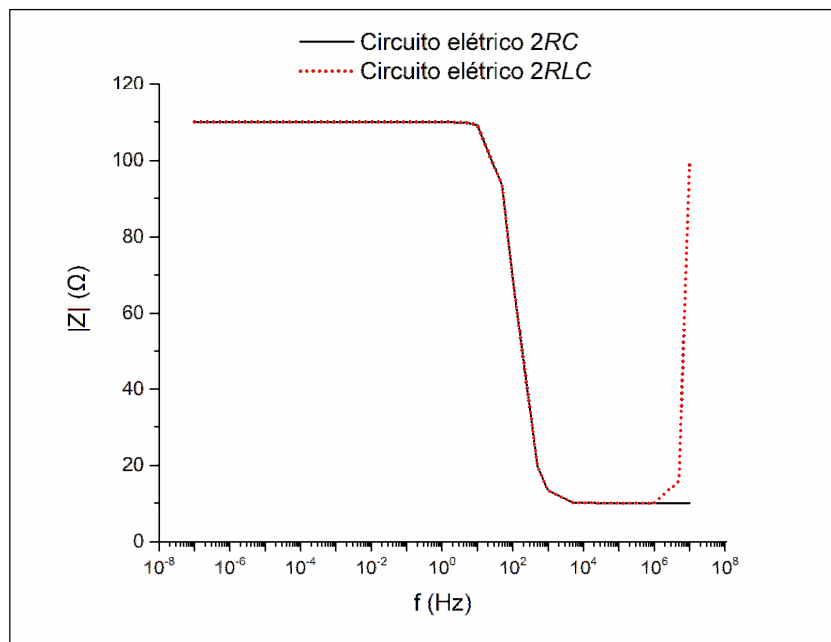


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-7 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $-\theta$  de dois capacitores eletrostáticos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $10\ \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100\ \Omega$ ,  $C$  igual a  $20\ \mu\text{F}$  e  $L$  igual a  $100\ \text{aH}$ .

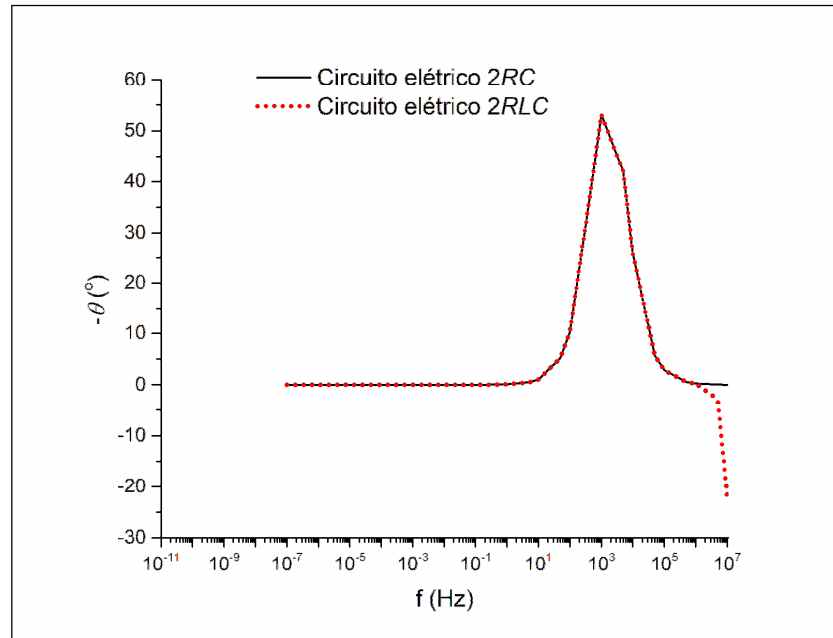


Ilustração de: Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-8 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de dois capacitores eletrostáticos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $1\text{sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  igual a  $10\ \Omega$ ,  $R_2$  igual a  $100\ \Omega$ ,  $C$  igual a  $20\ \mu\text{F}$  e  $L$  igual a  $100\ \text{aH}$ .

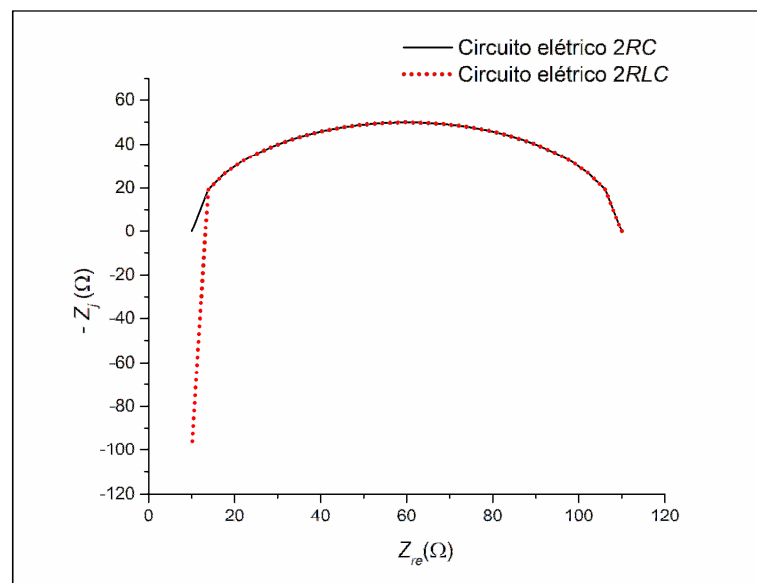


Ilustração de: Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , conforme exemplificado por meio da Figura 5.5-1, e, ponderando-se que a fonte gere o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ , assim como supercapacitor eletroquímico simétrico possui valores de  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e de capacitância fixa  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ , apresentam-se por meio das Figuras 5.5-9, 5.5-10 e 5.5-11 os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist do conjunto formado pelo referido supercapacitor e pela fonte senoidal.

Figura 5.5-9 – Diagrama de Bode de  $|Z|$  de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$  para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ .

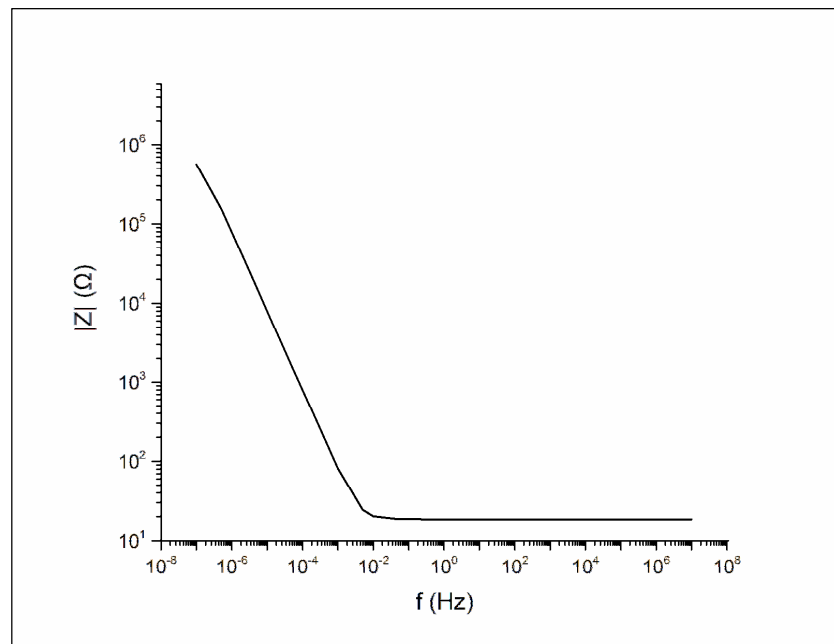


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-10 – Diagrama de Bode de  $-\theta$  de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$  para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ .

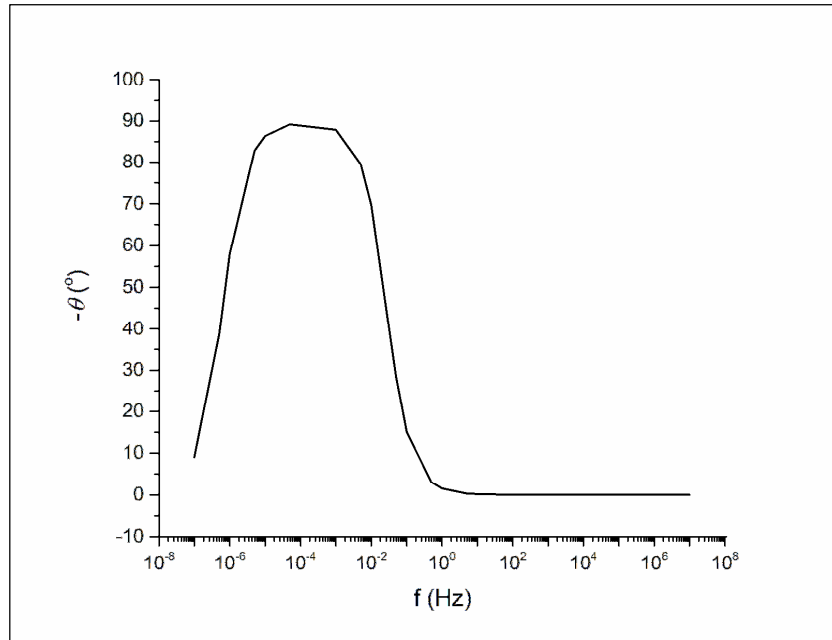


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-11 – Diagrama de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$  para a condição na qual o mesmo possui  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$  e  $C$  igual a  $2 \text{ F}$ .

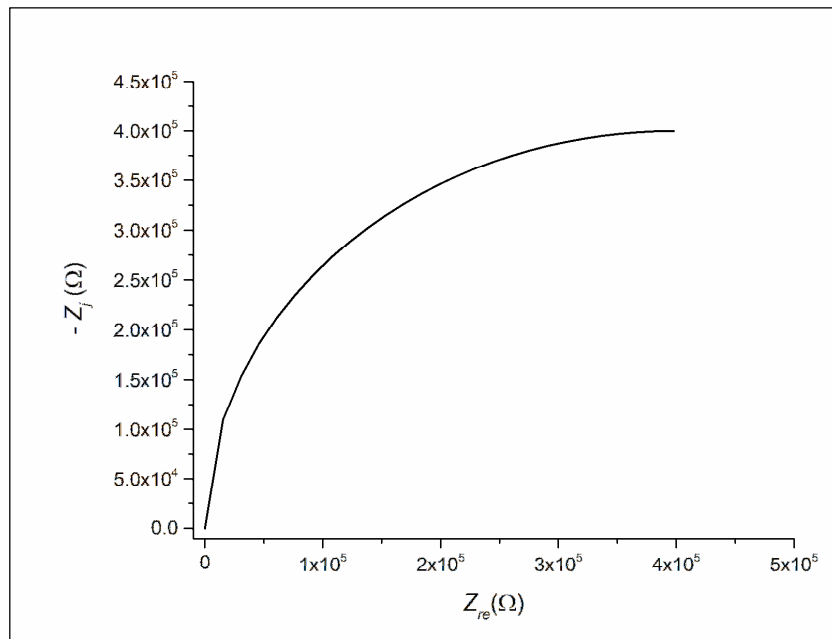


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez



A seguir estuda-se o caso no qual o supercapacitor eletroquímico simétrico possui indutância de entrada  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ , sendo o mesmo representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  exemplificado por meio da Figura 5.5-5.

Considerando-se que os valores de  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ) e  $C$  do circuito elétrico  $2RLC$  são os mesmos que os empregados no circuito elétrico  $2RC$ , que representa um supercapacitor eletroquímico simétrico que não possui indutância de entrada  $L$ , assim como a fonte empregada para alimentar o circuito elétrico  $2RLC$  continua sendo a senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera entre seus terminais o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  ( $V$ ) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ , faz-se, por meio das Figuras 5.5-12, 5.5-13 e 5.5-14 a comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist dos supercapacitores eletroquímicos.

Figura 5.5-12 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$  de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  ( $V$ ) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ , sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $2 \text{ F}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .

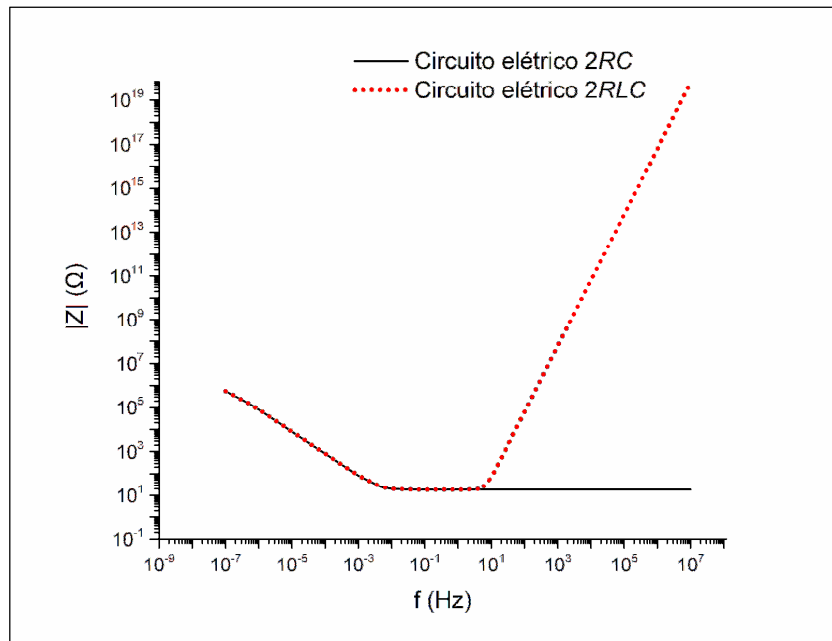


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-13 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $-\theta$  de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $2 \text{ F}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .

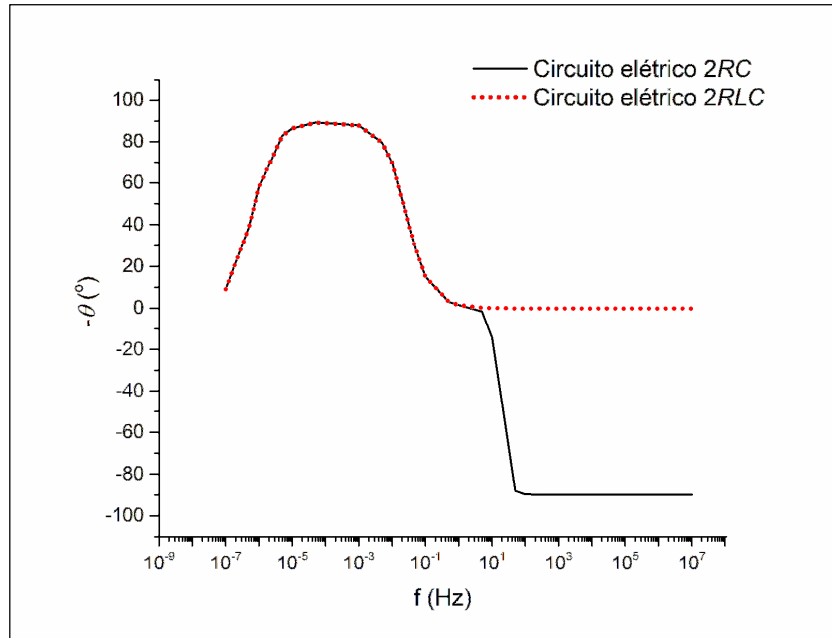


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-14 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, um representado pelo circuitos elétricos  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2RLC$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo aplicado em cada qual, com exceção da indutância de entrada  $L$ , os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $2 \text{ F}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .

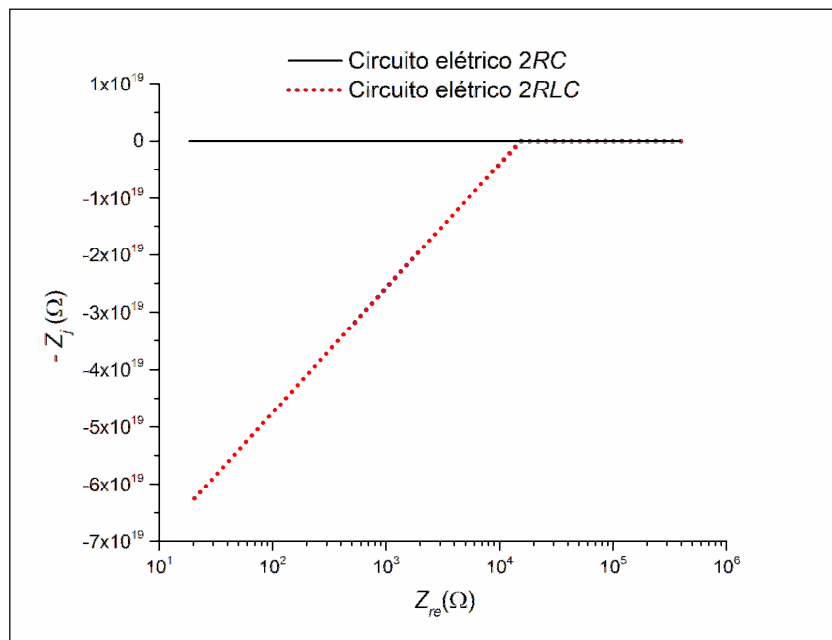


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio da Figura 5.5-15 apresenta-se detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist apresentados por meio da Figura 5.5-14.

Figura 5.5-15 - Detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist dos supercapacitores eletroquímicos apresentados por meio da Figura 5.5-14.

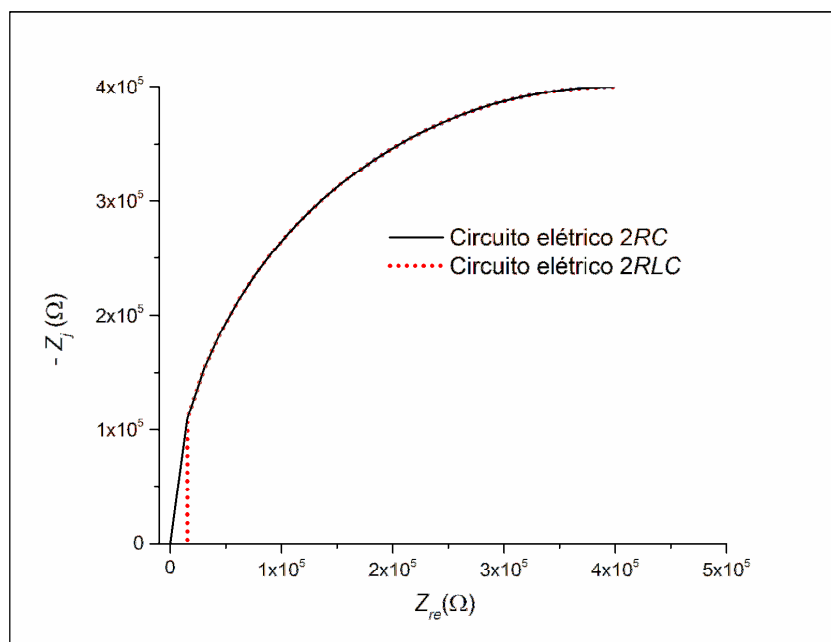


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Como pode ser observado por meio das Figuras 5.5-12, 5.5-13 e 5.5-14 a ínfima indutância de entrada de  $100 \text{ aH}$  causou alterações consideráveis nos diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist, sendo tais alterações mais contundentes à medida em que a frequência vai aumentando, sendo que para o exemplo em questão as alterações já são percebidas em frequências acima de  $1 \text{ Hz}$  (ou  $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ ).

A seguir, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ , conforme exemplificado por meio da Figura 5.5-16, e que a fonte gere entre seus terminais o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t) \text{ (V)}$  com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$ , assim como considerando-se que o supercapacitor representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  possua parâmetros elétricos  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$  e  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$ , apresenta-se por meio das Figuras 5.5-17, 5.5-18 e 5.5-19 a comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist do supercapacitor eletroquímico simétrico representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e do supercapacitor representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$ , ponderando-se que os parâmetros  $R_1$  (ESR),  $R_2$  (EPR) e  $C$  são idênticos entre os mesmos.

Figura 5.5-16 – Circuito elétrico  $2R(C+kUC(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz.

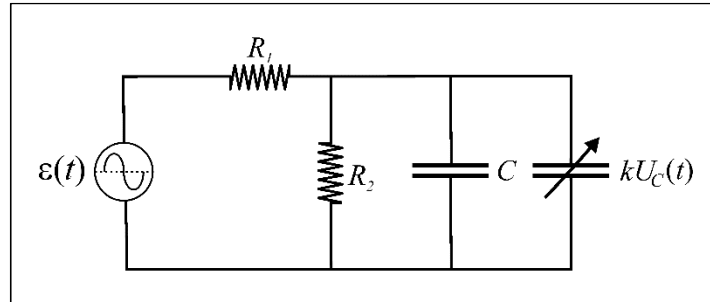


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-17 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$  de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo um dos supercapacitores representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2R(C+kUC(t))$  tendo ambos, com exceção do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$ , os mesmos valores de  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$  e  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$ .

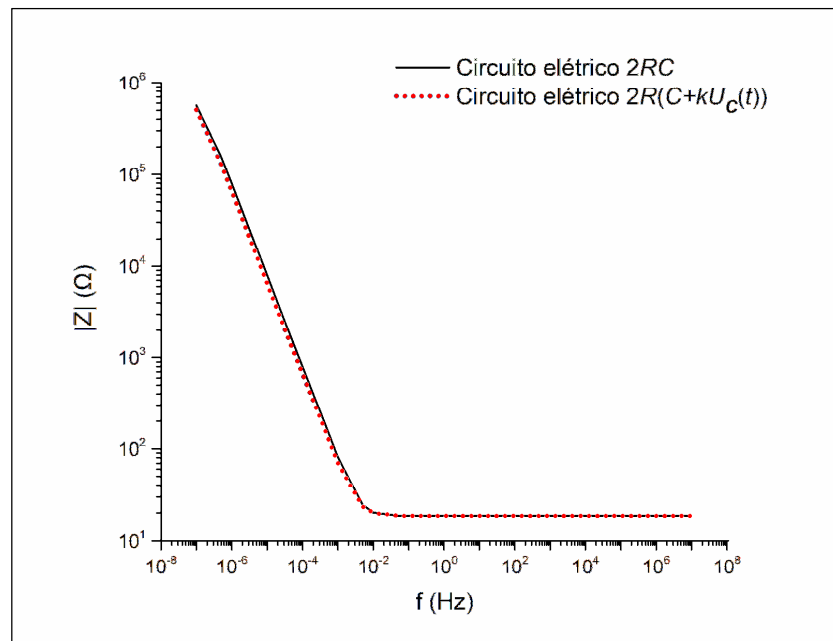


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-18 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $-\theta$  de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo um dos supercapacitores representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2R(C+kUC(t))$  tendo ambos, com exceção do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$ , os mesmos valores de  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$  e  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$ .

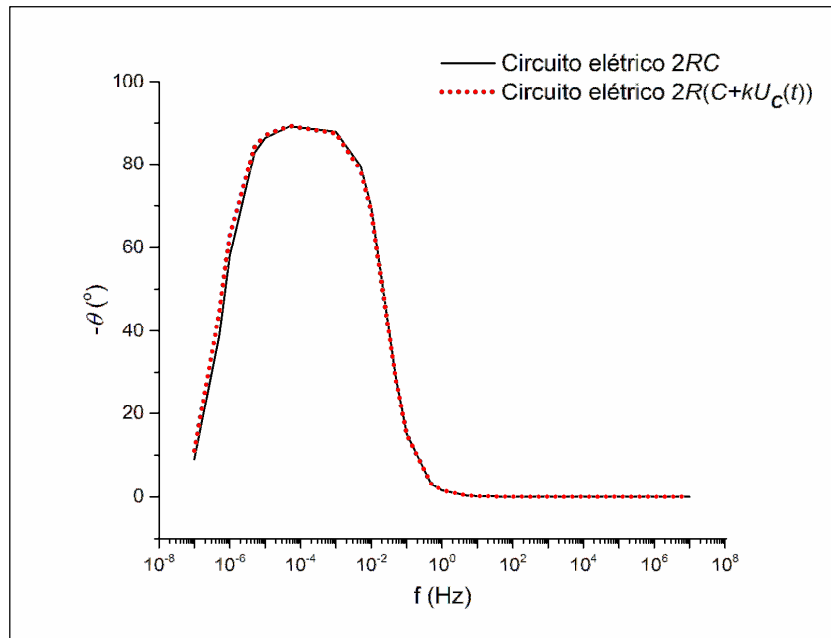


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Figura 5.5-19 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de dois supercapacitores eletroquímicos simétricos, cada qual alimentado por uma fonte senoidal que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, sendo um dos supercapacitores representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e o outro pelo circuito elétrico  $2R(C+kUC(t))$  tendo ambos, com exceção do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$ , os mesmos valores de  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$  e  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$ .

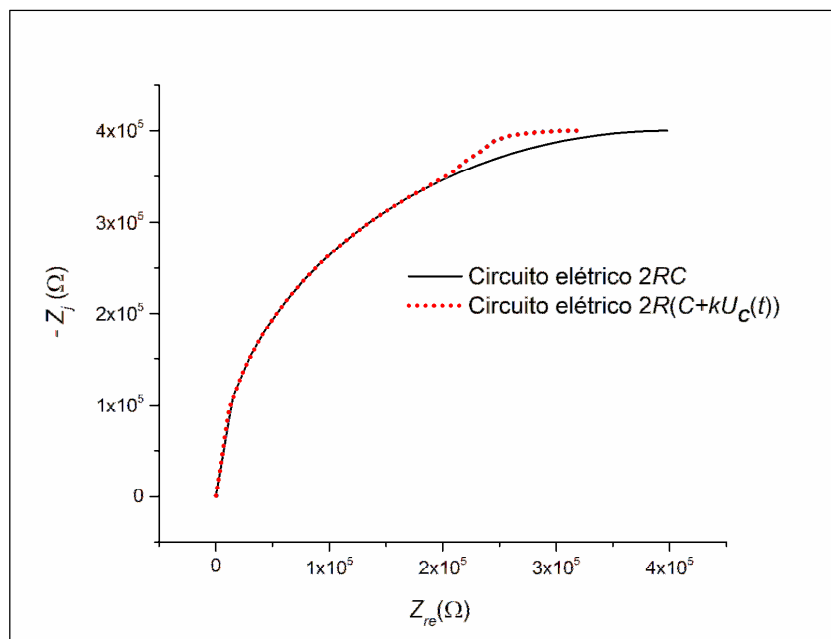


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Nota-se por meio das Figuras 5.5-17, 5.5-18 e 5.5-19 que praticamente não há diferença entre os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de  $-\theta$  e de Nyquist gerados pelo supercapacitor representado pelo circuito elétrico  $2RC$  e o supercapacitor representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kUC(t))$ , o que demonstra que a capacitância dependente do potencial elétrico praticamente não altera os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico para as condições de avaliação aqui consideradas, o que possibilita considerar que a espectroscopia de impedância eletroquímica não é uma boa técnica para avaliar tal parâmetro elétrico.

E, finalmente, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kUC(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz, conforme exemplificado por meio da Figura 5.5-20, faz-se a comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist do referido supercapacitor e de outros três supercapacitores considerando que os mesmos podem ser representados pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$  e  $2R(C+kUC(t))$ , cada qual alimentado pela mesma fonte senoidal supra mencionada, assim como considerando-se que os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$ ,  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$  serão aplicados aos mesmos em acordo com seus componentes constituintes.

Figura 5.5-20 – Circuito elétrico  $2RL(C+kUC(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz.

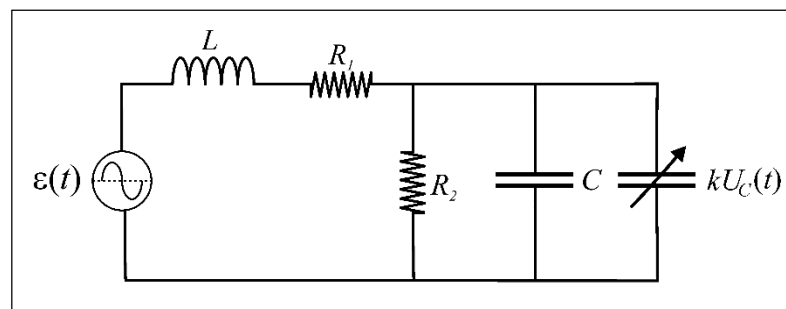


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio das Figuras 5.5-21, 5.5-22 e 5.5-23 são apresentados os resultados comparativos entre os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist dos conjuntos formados pelos supercapacitores eletroquímicos simétricos representados pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$  e pela fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Figura 5.5-21 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $|Z|$  de quatro supercapacitores eletroquímicos simétricos avaliados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que os mesmos podem ser representados pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual são empregados nos mesmos, em acordo com seus componentes constituintes, os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$ ,  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .

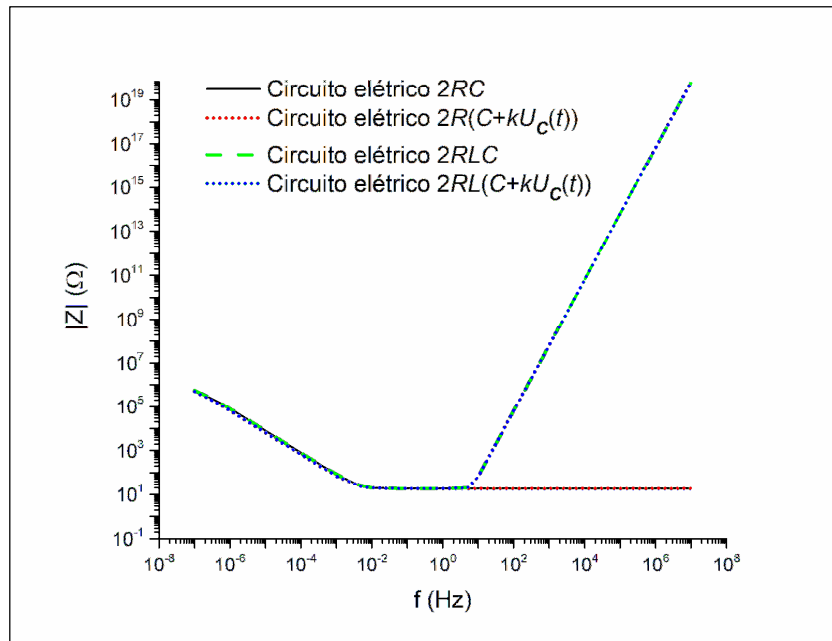


Figura 5.5-22 – Comparativa entre os diagramas de Bode de  $-\theta$  de quatro supercapacitores eletroquímicos simétricos avaliados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que os mesmos podem ser representados pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7$  Hz para a condição na qual são empregados nos mesmos, em acordo com seus componentes constituintes, os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$ ,  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .

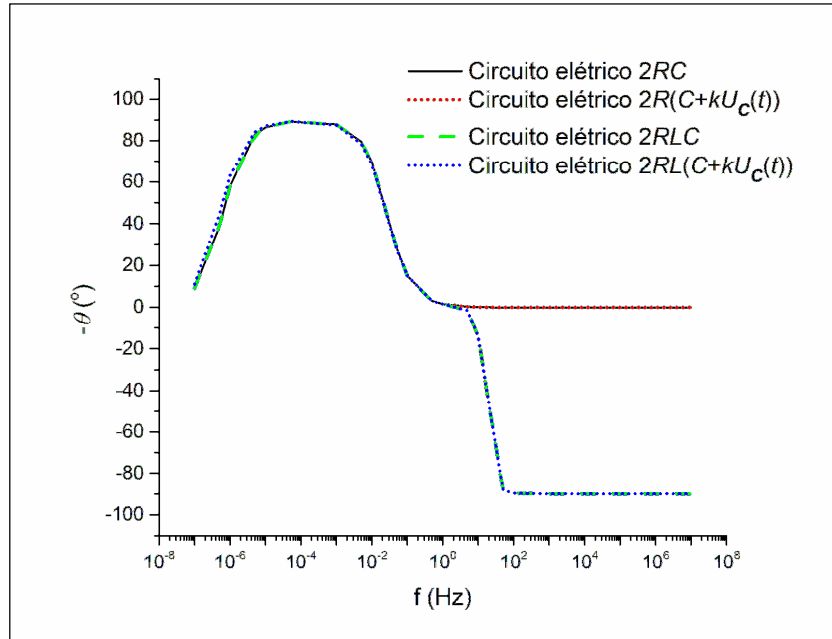
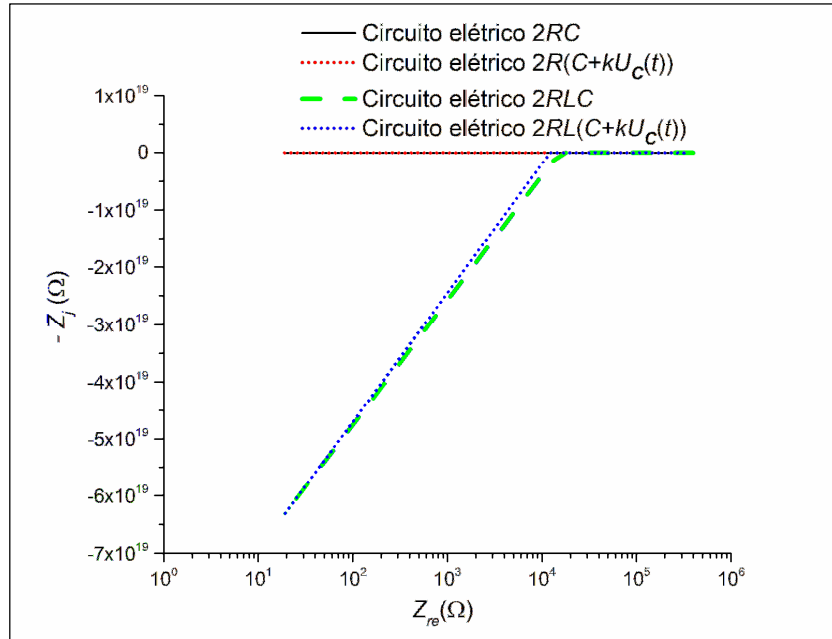


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez



Figura 5.5-23 – Comparativa entre os diagramas de Nyquist de quatro supercapacitores eletroquímicos simétricos avaliados por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica considerando-se que os mesmos podem ser representados pelos circuitos elétricos  $2RC$ ,  $2RLC$ ,  $2R(C+kU_C(t))$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , cada qual alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$  que gera o sinal  $2,5 \text{ sen}(\omega t)$  (V) com valores de frequência que variam ao longo do tempo entre  $10^{-7}$  e  $10^7 \text{ Hz}$  para a condição na qual são empregados nos mesmos, em acordo com seus componentes constituintes, os parâmetros  $R_1$  (ESR) igual a  $18,5 \Omega$ ,  $R_2$  (EPR) igual a  $800 \text{ k}\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,42 \text{ F}$ ,  $k$  igual a  $0,18 \text{ FV}^{-1}$  e  $L$  igual a  $100 \text{ aH}$ .



Por meio das Figuras 5.5-24 e 5.5-25 apresentam-se alguns detalhes dos diagramas de Nyquist apresentados por meio da Figura 5.5-23.

Figura 5.5-24 – Detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist apresentados por meio da Figura 5.5-23.

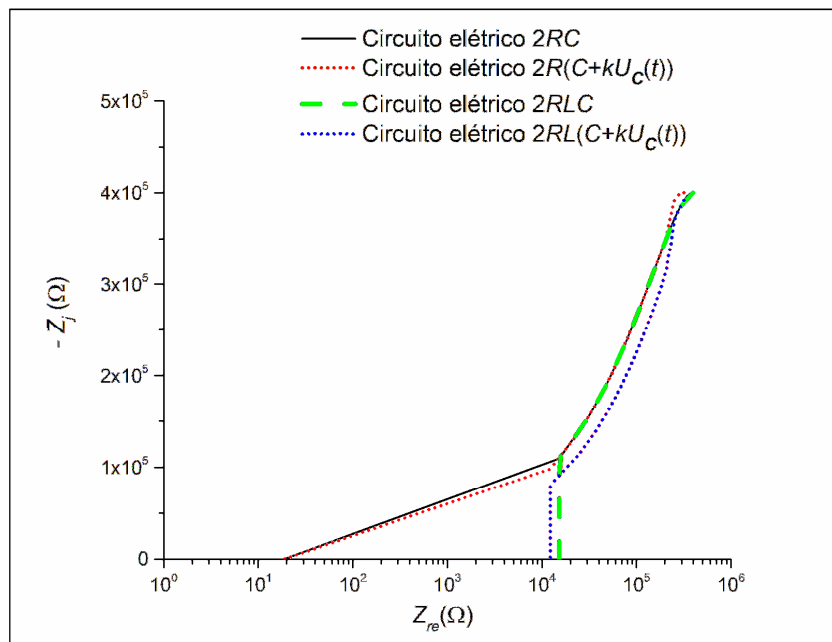
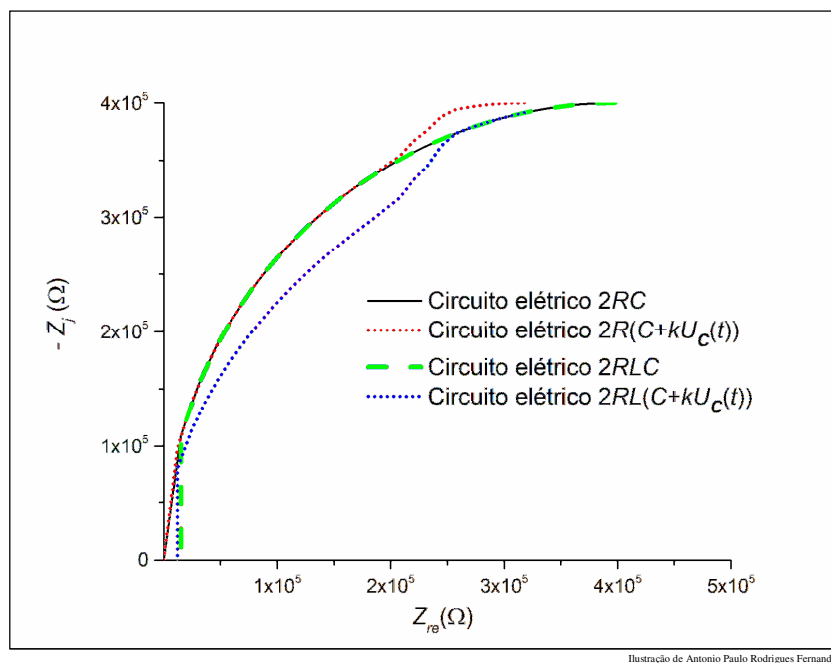


Figura 5.5-25 – Detalhe da comparativa entre os diagramas de Nyquist apresentados por meio da Figura 5.5-23.



Como pode ser notado por meio das Figuras 5.5-21, 5.5-22, 5.5-23, 5.5-24 e 5.5-25, caso um supercapacitor eletroquímico simétrico possua capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_c(t)$ , a mesma não será percebida com grande facilidade caso o supercapacitor seja analisado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, visto que os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist dos supercapacitores eletroquímicos representados pelos circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_c(t))$  são idênticos.

Nota-se também por meio das Figuras 5.5-21, 5.5-22, 5.5-23, 5.5-24 e 5.5-25 que um ínfimo valor de indutância de entrada  $L$  é facilmente detectado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, já que o mesmo causa significativa alteração nos diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist, o que é confirmado pela comparativa entre os diagramas dos supercapacitores eletroquímicos simétricos representados pelos circuitos elétricos que possuem indutância de entrada e os supercapacitores representados pelos circuitos elétricos que não possuem indutância de entrada.

Também é possível observar que a capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  causa alterações nos diagramas de Nyquist dos supercapacitores eletroquímicos simétricos representados pelos circuitos elétricos que possuem indutância de entrada  $L$  (ou vice e versa), sendo este fato evidenciado por meio da região dos diagramas de Nyquist que antecede a parte assintótica dos mesmos, conforme evidenciado por meio das Figuras 5.5-24 e 5.5-25.

## 6 – Análise e discussão dos resultados.

### 6.1 - Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_I(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores tendo como base a análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo $\varepsilon$ e descarregado por meio dos resistores $R_{Co}$ e $R_A$ .

Após realizar vários testes, foram obtidos os valores dos parâmetros  $R_1$  (*ESR*) igual a  $6 \Omega$ ,  $R_2$  (*EPR*) igual a  $30 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $0,97 F$  e  $k$  igual a  $0,07 FV^{-1}$ , os quais fizeram com que a soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$  fosse de aproximadamente  $2390 s$  para um total de 42 pontos tomados como base.

O valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$  obtidos por meio da análise do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $1 F$  não tendeu a zero em virtude de ter sido utilizado o circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  a fim de representar o mesmo, isto pois, como já comentado, o referido circuito elétrico é por demais simplista e não possui condições de simular todos os efeitos de difusão iônica e de transporte de cargas elétricas que ocorrem em um supercapacitor eletroquímico simétrico.

A técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores apresentada nesta tese é vantajosa no sentido de possibilitar a substituição de equipamentos sofisticados e caros, como é o caso de um potenciostato ou de um galvanostato, por um circuito elétrico de carga e descarga que pode ser reproduzido a baixo custo.

Os valores de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*) e  $C$  obtidos por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores divergiram dos valores obtidos por meio de outras técnicas convencionais utilizadas na avaliação de supercapacitores eletroquímicos, isto pois, como já afirmado, o circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  não é capaz de simular todos os fenômenos que ocorrem em um supercapacitor eletroquímico.

Um dos fatores considerado preponderante para a não similaridade entre os valores dos parâmetros elétricos supra mencionadas obtidos por meio de outras técnicas convencionais e a técnica

aqui discutida foi a diferença entre os tempos empregados na realização das mesmas, como é o caso da obtenção do valor da *EPR* por meio de autodescarga, que pode demorar centenas de horas para ocorrer, enquanto que a obtenção do valor do referido parâmetro elétrico por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores demorou aproximadamente uma hora e onze minutos para ser obtido, que foi o tempo decorrente dos processos de carga e descarga do supercapacitor simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de 1 *F*.

## 6.2 - Simulação das curvas do potencial elétrico $U(t)$ existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica do ciclo galvanostático por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de corrente contínua $I$ .

O menor valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $t$  para o melhor resultado de aproximação entre curvas teóricas e experimentais oriundas da avaliação do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $2 F$  foi de aproximadamente  $5905 s$ , sendo tal parâmetro obtido por meio da inserção dos valores  $R_1$  ( $ESR$ ) igual a  $18,50 \Omega$ ,  $R_2$  ( $EPR$ ) igual a  $80 k\Omega$ ,  $C$  igual a  $1,33 F$  e  $k$  igual a  $0,39 FV^{-1}$  nas equações (4.4-55) e (4.4-103).

Obter os parâmetros elétricos  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ),  $C$  e  $k$  de forma quantitativa por meio do menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre valores teóricos e experimentais de  $t$  pode ser considerado vantajoso, pois possibilita conseguir de uma só vez tais parâmetros elétricos fundamentais, os quais exigem o emprego de outras técnicas de análise, como é o caso da voltametria cíclica empregada para obter o valor da capacitância fixa  $C$ , ou então da técnica de autodescarga empregada para obter o valor da  $EPR$ .

A obtenção indireta dos parâmetros elétricos  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ),  $C$  e  $k$  por meio da comparativa entre curvas galvanostáticas teóricas e experimentais tem como vantagem a não interferência da indutância de entrada  $L$  nos valores de tais parâmetros, possibilitando desta forma que os mesmos possam ser tomados como uma referência inicial quando da avaliação dos efeitos da indutância de entrada  $L$  nos diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de supercapacitores eletroquímicos.

### **6.3 – Simulação das curvas da intensidade da corrente elétrica $i_1(t)$ presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela técnica de voltametria cíclica por meio da análise no domínio do tempo do circuito elétrico $2R(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .**

O menor valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  foi de 13,72 A, sendo o mesmo obtido por meio da inserção dos valores  $R_1$  (*ESR*) igual a 0,3  $\Omega$ ,  $R_2$  (*EPR*) igual a 300  $\Omega$ ,  $C$  igual a 8,9 F,  $k$  igual a 0,4  $FV^{-1}$ ,  $\beta$  igual a 50  $mVs^{-1}$  e  $t_{(SC)}$  igual a 50 s nas equações (4.5.3-158) e (4.5.3-306).

Constatou-se que os valores de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*),  $C$  e  $k$  obtidos por meio da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  obtidos pela análise do supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de 10 F foram diferentes dos obtidos por meio da análise do referido supercapacitor por meio de outras técnicas convencionais, tal como ocorreu com o valor da *ESR* de 0,8  $\Omega$  obtido por meio da técnica do ciclo galvanostático com uma corrente contínua de 100 mA, com o valor da *EPR* de 386 k $\Omega$  obtido por meio da técnica de autodescarga para um total de 606 horas e a o valor da capacitância fixa  $C$  de 8,1 F obtido por meio da área do voltamograma obtido com  $\beta$  de 50  $mVs^{-1}$  e  $J_p$  entre 0 e 2,5 V.

Verificou-se que obter os parâmetros elétricos  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*),  $C$  e  $k$  de forma quantitativa por meio do menor valor possível da soma dos módulos das diferenças entre valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  pode ser considerado vantajoso, pois possibilita obter de uma só vez tais parâmetros elétricos.

Observou-se que quanto menor o valor do índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$ , menor é a área do voltamograma e, portanto, menor é a capacitância total de um supercapacitor eletroquímico simétrico.

Constatou-se que o índice de capacitância dependente do potencial elétrico  $k$  aumenta o distanciamento entre os valores de  $i_1(t)$  que estão à direita de um voltamograma teórico.

A obtenção indireta dos valores de  $R_1$  (*ESR*),  $R_2$  (*EPR*),  $C$  e  $k$  com base no menor valor da soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  tem como desvantagem o fato de que os circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_C(t))$  não possibilitam contabilizar todos os fenômenos de transporte e armazenamento de cargas elétricas que ocorrem em um supercapacitor eletroquímicos, o que significa que dificilmente a soma entre os módulos das diferenças dos valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  tenderá a zero.

## 7 – Conclusões.

As equações que visam simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores foram deduzidas no domínio do tempo, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado pela referida técnica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  e descarregado através de um resistor de controle  $R_{Co}$  e da resistência interna  $R_A$  de um amperímetro utilizado para contabilizar os valores de  $i_1(t)$  ao longo do tempo de duração dos processos de carga e descarga do referido supercapacitor eletroquímico simétrico.

As equações que visam simular as curvas de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico regidas pelo circuito elétrico composto por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$ , um potenciômetro que oferta a resistência de controle  $R_{Co}$  e um amperímetro com resistência interna  $R_A$ , conseguiram simular com boa similaridade as curvas experimentais de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $1 F$ , o qual foi carregado por uma fonte de potencial elétrico constante no tempo  $\varepsilon$  de  $5,5 V$  em série com as resistências  $R_{Co}$  de  $750 \Omega$  e  $R_A$  de  $6,84 \Omega$  e descarregado através das mesmas.

As equações que objetivam simular as curvas do potencial elétrico  $U(t)$  existente entre os terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica do ciclo galvanostático foram deduzidas no domínio do tempo, considerando-se para tal que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da referida técnica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de corrente contínua  $I$ .

As equações que objetivam simular as curvas galvanostáticas de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico obtidas por meio da técnica do ciclo galvanostático possibilitaram simular com boa similaridade as curvas experimentais de carga e descarga de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Kamcap com capacitância nominal de  $2 F$  avaliado com uma intensidade de corrente contínua de  $10 mA$ .

As equações por meio das quais é possível simular as curvas da intensidade da corrente elétrica  $i_1(t)$  presente nos terminais de um supercapacitor eletroquímico simétrico à base de carbono e eletrólito orgânico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica foram deduzidas no domínio do tempo, sendo as mesmas obtidas considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RC$  para o caso no qual considera-se, inicialmente, que o supercapacitor não possui capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$ , e pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  para a condição na qual considera-se que o supercapacitor possui capacitância dependente do potencial elétrico, sendo ambos circuitos elétricos alimentados por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .



Foi possível simular com boa similaridade as curvas experimentais de um supercapacitor eletroquímico simétrico da marca Hy-Cap com capacitância nominal de  $10\text{ F}$  avaliado à uma taxa de varredura de  $50\text{ mVs}^{-1}$  por meio das equações que possibilitam simular o voltamograma gerado por um supercapacitor eletroquímico simétrico considerando que o mesmo pode ser representado pelo circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ .

Com base nas equações que possibilitam simular o voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico, considerando-se que o mesmo pode ser representado tanto pelo circuito elétrico  $2RC$  como pelo circuito elétrico  $2RLC$ , constatou-se que a indutância de entrada, quando em valores típicos, não causa distorções no voltamograma de um supercapacitor. Tanto é fato que a soma dos módulos das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de  $i_1(t)$  de dois supercapacitores eletroquímicos, um representado pelo circuito elétrico  $2RLC$  e o outro pelo  $2RC$ , ambos com os mesmos valores de  $R_1$  ( $ESR$ ),  $R_2$  ( $EPR$ ) e  $C$ , e, sendo o valor de  $L$  ínfimo, tendeu a zero.

Desta forma, afirma-se que as técnicas de avaliação dos parâmetros elétricos de supercapacitores eletroquímicos simétricos realizadas no domínio do tempo devem ser acompanhadas por técnicas de análise no domínio da frequência, como é o caso da espectroscopia de impedância eletroquímica, pois a mesma é capaz de detectar ínfimos valores de indutância de entrada.

As equações capazes de simular os diagramas de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram deduzidas no domínio da frequência, considerando-se que um supercapacitor eletroquímico simétrico avaliado por tal técnica pode ser representado pelo circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  alimentado por uma fonte senoidal  $\varepsilon(t)$ .

Constatou-se que a capacitância dependente do potencial elétrico  $kU_C(t)$  não pode ser averiguada com facilidade por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo tal afirmação baseada no fato de que as curvas teóricas geradas pela análise no domínio da frequência do circuito elétrico  $2R(C+kU_C(t))$  pouco se diferenciaram das curvas geradas pelo circuito elétrico  $2RC$ , o que corrobora mais uma vez com a afirmação de que técnicas de análise realizadas no domínio da frequência, como por exemplo a espectroscopia de impedância eletroquímica, devem ser acompanhadas por técnicas realizadas no domínio do tempo, como é o caso da voltametria cíclica, do ciclo galvanostático e da carga em potencial elétrico constante no tempo e descarga através de resistores.

Foi constatado que um ínfimo valor de indutância de entrada  $L$ , o qual é muitas vezes menor os parâmetros elétricos  $ESR$ ,  $EPR$ ,  $C$  e  $k$ , é capaz de impor significativa mudança nos diagramas teóricos de Bode de  $|Z|$ , de Bode de  $-\theta$  e de Nyquist de um supercapacitor eletroquímico simétrico. Sendo tal afirmativa baseada no fato de que o valor da parte imaginária da impedância complexa  $\dot{Z}$  dos circuitos elétricos  $2RLC$  e  $2RL(C+kU_C(t))$ , os quais representam um supercapacitor eletroquímico, foi elevado em

módulo a  $7.10^{19} \Omega$  em relação aos circuitos elétricos  $2RC$  e  $2R(C+kU_C(t))$  para a frequência de  $1.10^7 Hz$  devido a uma ínfima indutância de entrada de 100 attoherys.

Também constatou-se que a impedância de entrada de 100  $aH$  altera de forma contundente os valores de  $-\theta$  a partir de  $1 Hz$  (ou  $2\pi rad.s^{-1}$ ), chegando o mesmo a um valor máximo de  $-90^\circ$  em aproximadamente 100  $Hz$ .

Observou-se que a impedância de entrada de 100  $aH$  altera o diagrama de Bode do módulo da impedância complexa  $\dot{Z}$ , sendo que o valor de tal parâmetro elétrico começa a aumentar a partir de aproximadamente 100  $Hz$ , chegando no valor máximo de aproximadamente  $1.10^{19} \Omega$  para a frequência de  $1.10^8 Hz$ . O que permite concluir que se um supercapacitor eletroquímico simétrico possuir um ínfimo valor de indutância de entrada, este será constatado com grande facilidade por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

## Apêndice A – Processo de carga e descarga do capacitor de capacitância fixa $C$ contido no circuito elétrico $2RL(C+kU_C(t))$ alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular $\varepsilon(t)$ .

Por meio da Figura A-1 exemplifica-se o circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$ , o qual é alimentado por uma fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , sendo que o referido conjunto visa simular os efeitos da indutância de entrada  $L$  no voltamograma de um supercapacitor eletroquímico simétrico.

Figura A-1 – Circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  – Processo de carga.

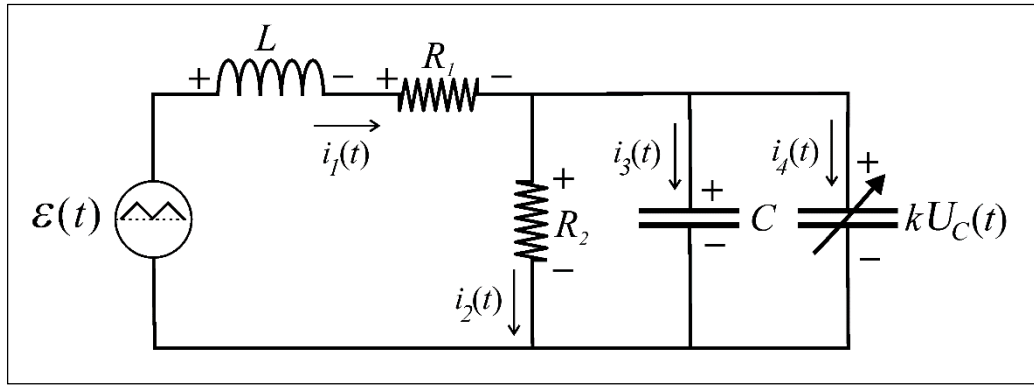


Ilustração de Antonio Paulo Rodrigues Fernandez

Por meio da Figura A-1 constata-se que:

$$-\varepsilon(t) + U_L(t) + R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t) = 0, \quad (\text{A-1})$$

$$\varepsilon(t) = U_L(t) + R_1 i_1(t) + R_2 i_2(t). \quad (\text{A-2})$$

Contudo, tem-se que:

$$i_1(t) = i_2(t) + i_3(t) + i_4(t). \quad (\text{A-3})$$

Desta maneira verifica-se que:

$$\varepsilon(t) = U_L(t) + R_1 (i_2(t) + i_3(t) + i_4(t)) + R_2 i_2(t), \quad (\text{A-4})$$

$$\varepsilon(t) = U_L(t) + R_1 (i_2(t) + i_3(t) + i_4(t)) + R_2 i_2(t). \quad (\text{A-5})$$

Ocorre que:

$$U_L(t) = L \frac{d}{dt} i_1(t), \quad (\text{A-6})$$

$$i_2(t) = \frac{1}{R_2} U_C(t), \quad (\text{A-7})$$

$$i_3(t) = C \frac{d}{dt} U_c(t), \quad (\text{A-8})$$

$$i_4(t) = k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t). \quad (\text{A-9})$$

Desta forma, realizando-se as substituições adequadas na equação (A-5) constata-se que:

$$\varepsilon(t) = L \frac{d}{dt} (i_2(t) + i_3(t) + i_4(t)) + R_1 \left( \frac{1}{R_2} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) + k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) \right) + R_2 \frac{1}{R_2} U_c(t), \quad (\text{A-10})$$

$$\varepsilon(t) = \left[ \begin{aligned} &L \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{R_2} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) + k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) \right) + \\ &+ R_1 \left( \frac{1}{R_2} U_c(t) + C \frac{d}{dt} U_c(t) + k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) \right) + R_2 \frac{1}{R_2} U_c(t) \end{aligned} \right], \quad (\text{A-11})$$

$$\varepsilon(t) = \left( \begin{aligned} &\frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_c(t) + LC \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + Lk U_c(t) \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + \\ &+ \frac{R_1}{R_2} U_c(t) + R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + U_c(t) \end{aligned} \right), \quad (\text{A-12})$$

$$\varepsilon(t) = \left( \begin{aligned} &LC \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + Lk U_c(t) \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + \\ &+ R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_c(t) + \\ &+ U_c(t) + \frac{R_1}{R_2} U_c(t) \end{aligned} \right), \quad (\text{A-13})$$

$$\varepsilon(t) = \left( \begin{aligned} &LC \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + Lk U_c(t) \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + \\ &+ R_1 C \frac{d}{dt} U_c(t) + R_1 k U_c(t) \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{L}{R_2} \frac{d}{dt} U_c(t) + \\ &+ U_c(t) + \frac{R_1}{R_2} U_c(t) \end{aligned} \right), \quad (\text{A-14})$$

$$(C + k U_c(t)) L \frac{d^2}{dt^2} U_c(t) + \frac{R_1 R_2 C + R_1 R_2 k U_c(t) + L}{R_2} \frac{d}{dt} U_c(t) + \frac{R_1 + R_2}{R_2} U_c(t) = \varepsilon(t). \quad (\text{A-15})$$

Referente à fonte de potencial elétrico triangular  $\varepsilon(t)$ , para o primeiro processo de carga do capacitor  $C$  contido no circuito elétrico  $2RL(C+kU_c(t))$ , verifica-se que:

$$\varepsilon(t) = \beta (t - t_{(iPC)}). \quad (\text{A-16})$$

Sendo assim verifica-se que:

$$(C+kU_C(t))L\frac{d^2}{dt^2}U_C(t)+\frac{R_1R_2C+L+R_1R_2kU_C(t)}{R_2}\frac{d}{dt}U_C(t)+\frac{R_1+R_2}{R_2}U_C(t)=\beta(t-t_{(iPC)}), \quad (\text{A-17})$$

$$\frac{d^2}{dt^2}U_C(t)+\frac{R_1R_2C+L+R_1R_2kU_C(t)}{R_2L(C+kU_C(t))}\frac{d}{dt}U_C(t)+\frac{R_1+R_2}{R_2L(C+kU_C(t))}U_C(t)=\frac{\beta(t-t_{(iPC)})}{L(C+kU_C(t))}. \quad (\text{A-18})$$

Desta forma verifica-se que a análise do circuito elétrico  $2RL(C+kU_C(t))$  no domínio do tempo acaba por gerar uma EDO de segunda ordem não linear e não homogênea, a qual não possui solução analítica trivial.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] A. Berrueta, A. Ursúa, I. S. Martin, A. Eftekhari, P. Sanchis, Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends, Special section on advanced energy storage technologies and their applications, IEEE Access, Vol. 7, 2019, p.50869-50896
- [2] M. A. B. Fathallah, A. B. Othman, M. Besbes, Modeling a photovoltaic energy storage system based on super capacitor, simulation and evaluation of experimental performance, Applied Physics A 2018, p. 124:120
- [3] A. B. Cultura II, Z. M. Salameh, Modeling, Evaluation and Simulation of a Supercapacitor Module for Energy Storage Application, International Conference on Computer Information Systems and Industrial Applications (CISIA 2015), Published by Atlantis Press, p.876-882
- [4] T. Funaki, T. Hikihara, Characterization and Modeling of the Voltage Dependency of Capacitance and Impedance Frequency Characteristics of Packed EDLCs, IEEE Transactions on power electronics, VOL. 23, NO. 3, MAY 2008, p. 1518-1525
- [5] S. Mukhopadhyay, R. Dhaouadi, M. Takroui, R. Dogga, Supercapacitor characterization using universal adaptive stabilization and optimization IEEE Open Journal of the Industrial Electronics Society, Vol. 1, 2020, p. 166-183 Digital Object Identifier 10.1109/OJIES.2020.3008339
- [6] L.E. Helseth, Modelling supercapacitors using a dynamic equivalent circuit with a distribution of relaxation times, Journal of Energy Storage, Volume 25, October 2019, 100912
- [7] H. Miniguano, A. Barrado, C. Fernández, P. Zumel, A. Lázaro, A General Parameter Identification Procedure Used for the Comparative Study of Supercapacitors Models, Energies 2019, 12, 1776; doi:10.3390/en12091776
- [8] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, D. G. Dorrell, A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective, Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 81, Part 2, January 2018, Pages 1868-1878
- [9] N, Hinov, G, Vacheva, Z. Zlatev, Modelling a charging process of a supercapacitor in MATLAB/Simulink for electric vehicles, AIP Conference Proceedings 2048, 060023 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5082138>, Published Online: 11 December 2018
- [10] H. Yang, Estimation of Supercapacitor Charge Capacity Bounds Considering Charge Redistribution, IEEE Trans Power Electron. 2018 August; 33(8): 6980–6993. doi:10.1109/TPEL.2017.2764423.

- [11] I. N. Jiya 1, N. Gurusinge, R. Gouws, Electrical Circuit Modelling of Double Layer Capacitors for Power Electronics and Energy Storage Applications: A Review, *Electronics* 2018, 7, 268; doi:10.3390/electronics7110268
- [12] M. RanjanKumar, SubhojitGhosh, ShantanuDas, Frequency dependent piecewise fractional-order modelling of ultracapacitors using hybrid optimization and fuzzy clustering, *Journal of Power Sources*, Volume 335, 15, December 2016, P. 98-104
- [13] Y. Parvini, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, A. Vahidi, Supercapacitor Electrical and Thermal Modeling, Identification, and Validation for a Wide Range of Temperature and Power Applications, *IEEE Transactions on industrial electronics*, VOL. 63, NO. 3, March 2016, p. 1574-1585
- [14] P. O. Logerais, M. A. Camara, A. Djellad, A. Omeiri, F. Delaleux, J. F. Durastanti, Modeling of a supercapacitor with a multibranch circuit, Volume 40, Issue 39, 19 October 2015, p. 13725-13736
- [15] W. Mitkowski, P. Skruch, Fractional-order models of the supercapacitors in the form of RC ladder networks, *Bulletin of the polish academy of sciences technical sciences*, Vol. 61, No. 3, 2013; DOI: 10.2478/bpasts-2013-0059
- [16] S. Kim, W. Choi, K. Lee, S. Choi, Advanced Dynamic Simulation of Supercapacitors Considering Parameter Variation and Self-Discharge, *IEEE Transactions on power electronics*, vol. 26, no. 11, november 2011 3377-3385
- [17] D. Petreus, D. Moga, R. Galatus, R. A. Munteanu, Modeling and Sizing of Supercapacitors, *Advances in Electrical and Computer Engineering* Volume 8, Number 2, 2008, p15-22
- [18] L. Zhang, Z. Wang, X. Hu, F. Sun, D. G. Dorrell, A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Journal of Power Sources*, Volume 274, 2015, p. 899-906.
- [19] W. Kai, R. Baosen, L. Liwei, L. Yuhao, Z. Hongwei and S. Zongqiang, "A review of modeling research on supercapacitor," *2017 Chinese Automation Congress (CAC)*, 2017, pp. 5998-6001, doi: 10.1109/CAC.2017.8243857.
- [20] G. Prasad, N. Shetty, S. Thakur, R., K. B. Bommegowda, Supercapacitor technology and its applications: a review, *ICMSMT 2019, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 561 (2019), 012105 IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/561/1/012105.
- [21] L. M. BRESCANSIN, Cursos UNICAMP, Curso Regular de graduação, primeiro semestre de 2013, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas (IFGW UNIVAMP) – Física Geral III – Aula 5, Capacitores e Dielétricos [Filme Cinematográfico], 2013.

- [22] B. E. CONWAY, In: *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (p. 1-8). Ontario: Springer, 1999.
- [23] J. R. FRANCO, Tese, *Caracterização Eletroquímica de Material Ativo de Eletrodos de Supercapacitor Baseado em Nanocompósito de Nanotubos de Carbono e Óxido de Níquel*, 2014, Universidade Federal de Viçosa.



## 9 - PUBLICAÇÕES

- 1) *Analytical expressions for electrochemical supercapacitor with potential dependent capacitance*, Antonio Paulo Rodrigues Fernandez, Rubens Nunes de Faria Jr. Elio Alberto Périgo, Accepted to be published on Journal of Energy Storage in 2021 (Volume 43, november 2021, 103156) –  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X21008574>
  
- 2) *Simulation of galvanostatic charge-discharge curves of carbon-based symmetrical electrochemical supercapacitor with organic electrolyte employing potential dependent capacitance and time domain analytical expressions*, Antonio Paulo Rodrigues Fernandez, Rubens Nunes de Faria Jr. Elio Alberto Périgo, Accepted to be published on Journal of Energy Storage in 2022 (Volume 51, march 2022, 104471) –  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X22004935?via%3Dihub>

---

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---