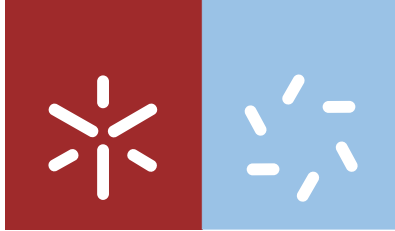


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

João Pedro Sampaio Mendes

## **Aplicações de Líquidos Iónicos como Eletrólitos**



**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

João Pedro Sampaio Mendes

## **Aplicações de Líquidos Iônicos como Eletrólitos**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho realizado sob a orientação da  
**Professora Doutora Maria José Medeiros**  
e da  
**Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva**

outubro de 2014

**Nome:** João Pedro Sampaio Mendes

**Endereço eletrónico:** joaomendes.quimica@gmail.com

**Título da Dissertação de Mestrado:** Aplicações de líquidos iónicos como eletrólitos

**Orientador(es):** Professora Doutora Maria José Medeiros e Professora Doutora Maria  
Manuela Silva Pires Silva

**Ano de conclusão:** 2014

**Designação de Mestrado:** Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO/TRABALHO APENAS PARA  
EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL  
SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_

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

## Agradecimentos

Este projeto não teria sido possível sem a colaboração e ajuda daqueles a que agora me refiro, a todos os mais sinceros agradecimentos.

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Professora Doutora Maria José Medeiros e Professora Doutora Maria Manuela Silva, pela transmissão de conhecimentos, disponibilidade e atenção prestada, assim como por toda a simpatia e paciência demonstrada contribuindo para que a minha formação fosse a melhor possível.

A todo o restante corpo docente do mestrado em TCAQ pelos conhecimentos e experiência transmitidos.

A todo o departamento de química em geral, nomeadamente às auxiliares de laboratório pela disponibilização do material necessário e pela cooperação demonstrada.

A todos os meus colegas de laboratório com quem tive o prazer de trabalhar e partilhar conhecimentos, que sempre se dispuseram para esclarecimento de dúvidas.

Queria também agradecer à minha família pelo apoio incondicional que sempre demonstraram durante todo este trajeto.

Por fim mas não menos importantes, queria agradecer a todos os meus amigos pelo apoio e pela boa disposição com que sempre me receberam.

## Resumo

### Aplicações de Líquidos Iônicos como Eletrólitos

Os solventes orgânicos usualmente mais utilizados na química causam grandes preocupações no seu processamento químico após a sua utilização. Estes compostos possuem características muito preocupantes a nível ambiental, tais como a sua toxicidade elevada, volatilidade e natureza inflamável. Este “cocktail” de características presentes num só composto tem levantado várias questões ambientais. As emissões atmosféricas e contaminação de lagos e rios são assuntos que estão na ordem do dia e que têm levado à proibição do uso destes compostos. Tendo em consideração esses aspetos, emergiu a necessidade, de certa forma urgente, de alguns investigadores virarem esforços para investigações que os levassem ao encontro de um novo composto que pudesse ser utilizado em circunstâncias idênticas mas que ambientalmente fosse, de certa forma, menos poluente. A investigação, intitulada de “Engenharia Verde”, levou ao aparecimento de novos compostos tais como o CO<sub>2</sub> supercrítico, os sistemas bifásicos aquosos e, os mais interessantes, os líquidos iônicos (ILs – do inglês *Ionic Liquids*).

Também conhecidos como sais fundidos, os líquidos iônicos fazem parte de uma das áreas mais exploradas na química dos dias de hoje. Estes compostos têm atraído uma grande atenção por parte de vários investigadores, devido às suas excelentes características. De um modo geral, os líquidos iônicos apresentam uma grande estabilidade térmica, química e eletroquímica e também uma baixa pressão de vapor. Os ILs fornecem um meio muito atrativo para uma grande diversidade de processos químicos, podendo adquirir uma grande variedade de estruturas. Este facto fez com que os apelidassem de “Designers Solvents”. No entanto a sua viscosidade elevada traduz-se numa desvantagem na sua utilização. Os líquidos iônicos podem ser utilizados em síntese orgânica, catálise e bio-catálise.

Neste trabalho, foram efetuados estudos relativos ao comportamento eletroquímico de compostos sintetizados utilizando diferentes tipos de líquidos iônicos com vista a futuras aplicações em eletrossíntese. Foram também preparados e caracterizados eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) baseados em pectina, líquido iónico e glicerol como plasticizante. Os SPEs foram caracterizados em relação à sua estrutura e morfologia, condutividade iónica e estabilidade eletroquímica.

## Abstract

### Applications of Ionic Liquids as Electrolytes

The most common organic solvents used in chemistry, cause major concerns in its chemical processing after use. These compounds are causing concerns throughout the world, because they have harmful characteristics such as its high toxicity, volatility and flammable nature. This mixture of characteristics present in only one compound has raised several environmental issues. Atmospheric emissions and contamination of lakes and rivers are issues, which are on the table and have led to the prohibition of the use of these compounds. Considering these aspects urgently emerged the need of several investigators turn to research which would lead to the meeting of a new compound that could be used in similar circumstances which was less polluting. The research, titled “Green Engineering”, led to appearing of new compounds such as supercritical CO<sub>2</sub>, aqueous two-phase systems and, the most interesting, the ionic liquids (ILs).

Also known as fused salts, the ionic liquids are part of one of areas more explored in the today's chemistry. These compounds have attracted a great attention by several researchers, due to its excellent features. Generally speaking, the ionic liquids have a greater thermal, chemical and electrochemical stability and also a low vapor pressure. The ILs, provide a very attractive medium for a wide diversity of chemical processes and they may acquire a variety of structures. This fact meant that dubbed them “Designers Solvents”. However, their high viscosity translates into a drawback. The ionic liquids can be used in organic synthesis, catalysis and bio-catalysis.

In this work studies of the electrochemical behavior of the synthesized compounds were made, using different types of ionic liquids for future applications in electro-synthesis. Were also prepared and characterized solid polymer electrolytes (SPEs) based on pectin, ionic liquid and glycerol as plasticizer. The SPEs have been characterized with respect to their structure and morphology, ionic conductivity and electrochemical stability.



## Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

<b>2.1. Métodos Eletroquímicos</b> .....	<b>32</b>
2.1.1. Voltametria Cíclica .....	32
2.1.1.1. Sistema Reversível .....	33
2.1.1.2. Sistema Irreversível.....	35
2.1.1.3. Sistema quase-reversível.....	37
2.1.2. Reações químicas acopladas a processos de transferência eletrônica .....	38
2.1.2.1. Mecanismo do tipo EC .....	39
2.1.2.2. Mecanismo do tipo ECE.....	40
2.1.2.3. Mecanismo do tipo catalítico EC' .....	42
2.1.3. Eletrólises exaustivas a potencial controlado .....	43
<b>2.2. Métodos de caracterização</b> .....	<b>44</b>
2.2.1. Espectroscopia de Impedância Complexa.....	44
2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	46
2.2.3. Espectroscopia de Raio-X (XRD) .....	46
2.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	47
2.2.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	49

## Capítulo 3 – Procedimento experimental

<b>3.1 Equipamento</b> .....	<b>51</b>
<b>3.2. Células e elétrodos</b> .....	<b>52</b>
<b>3.3. Limpeza das células e do material de vidro</b> .....	<b>53</b>
<b>3.4. Solventes e eletrólitos</b> .....	<b>53</b>
<b>3.5. Reagentes</b> .....	<b>54</b>
<b>3.6. Voltametria Cíclica</b> .....	<b>55</b>
<b>3.7. Eletrólises exaustivas a potencial controlado</b> .....	<b>55</b>
<b>3.8. Extração e análise dos produtos resultantes da eletrólise</b> .....	<b>56</b>
<b>3.9. Eletrólitos poliméricos sólidos</b> .....	<b>57</b>
3.9.1 Síntese dos eletrólitos poliméricos (SPEs) .....	57
3.9.2. Caracterização dos SPEs .....	58



3.9.2.1. Preparação dos SPEs para a Espectroscopia de Impedância Complexa .....	59
3.9.2.2. Espectroscopia de impedância complexa .....	59
3.9.2.3. Preparação dos SPEs para a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	60
3.9.2.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	61
3.9.2.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	61
3.9.2.6. Espectroscopia de Raios-X (XRD) .....	62
3.9.2.7. Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	62

## Capítulo 4 – Resultados experimentais e discussão

<b>4.1. Estudo do comportamento eletroquímico dos líquidos iônicos [Ch][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]...</b>	<b>64</b>
<b>4.2. Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> nos líquidos iônicos .....</b>	<b>65</b>
4.2.1. Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br <sub>2</sub> no [Ch][NTf <sub>2</sub> ] .....	65
4.2.2. Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br <sub>2</sub> no [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] .....	67
4.2.3. Potenciais de eletrodo formal e coeficientes de difusão para o complexo [Ni(tmc)]Br <sub>2</sub> nos líquidos iônicos .....	69
<b>4.3. Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença do bromoéster 1a.....</b>	<b>70</b>
<b>4.4. Eletrólises exaustivas a potencial controlado do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença do bromoéster 1.....</b>	<b>74</b>
<b>4.5. Caracterização dos eletrólitos poliméricos sólidos.....</b>	<b>79</b>
4.5.1. Estrutura e Morfologia .....	80
4.5.2. Condutividade Iônica .....	84
<b>Conclusão.....</b>	<b>87</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>88</b>
<b>Anexo I.....</b>	<b>92</b>
<b>Anexo II.....</b>	<b>99</b>

## Siglas e Abreviaturas

ILs	Líquidos Iônicos
SPEs	Eletrólitos Poliméricos Sólidos
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis
TE	Troca Eletrônica
$k_{cat}$	Constante de velocidade catalítica
$E^{\circ}_{PQ}$	Potencial padrão do par catalisador redox PQ
$UO_2C_2O_4$	Oxalato de urânio
[Bmim][Msu]	1-butyl-methylimidazolium methylsulfate
[Bmim][SCN]	1-butyl-methylimidazolium thiocyanate
[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	1-butyl-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[Bmim][Cl]	1-butyl-methylimidazolium chloride
EV	Veículos Elétricos
E	Potencial
$E_i$	Potencial inicial
$v$	Velocidade de varrimento de potencial
$E_t$	Potencial final
$E_{máx}$	Potencial máximo
$E_{mín}$	Potencial mínimo
$E^{\circ}$	Potencial redox padrão
$I_{p,a}$	Intensidade de pico anódico
$I_{p,c}$	Intensidade de pico catódico
$E_{p,a}$	Potencial do pico anódico
$E_{p,c}$	Potencial do pico catódico
$I_p$	Intensidade de corrente do pico
$n$	Número de elétrons envolvidos no processo
A	Área do eletrodo
$D_0$	Coefficiente de difusão da espécie eletroativa
$C_0^{\infty}$	Concentração da espécie eletroativa
$\alpha_c$	Coefficiente de transferência eletrônica
$n_{\alpha}$	Número de elétrons transferidos no processo
k	Constante de velocidade

q	Quantidade de eletricidade
F	Constante de Faraday
$P$	Constante de velocidade da eletrólise
$k_m$	Coefficiente de transporte de massa da espécie eletroativa
$\mu_m$	Mobilidade das espécies móveis
$n_m$	número de espécies móveis
$z_m$	Carga das espécies móveis
Z	Função impedância
Z'	Componente real da função impedância
Z''	Componente imaginária da função impedância
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
XRD	Espectroscopia de Raio-X
$\lambda$	Comprimento de onda
AFM	Microscopia de Força Atômica
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
[Ch][NTf <sub>2</sub> ]	(2-hidroxietil)trimetilamônio bis(trifluorometanosulfonyl)imida
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometanosulfonyl)imida
ET	Elétrodo de trabalho
ES	Elétrodo secundário
ER	Elétrodo de referência
[Ni(tmc)]Br <sub>2</sub>	Brometo de 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanoníquel(II)
<sup>1</sup> H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de próton
K	Coefficiente de espessura do filme polimérico

## Índice Figuras

**Figura 1.1** – Campos de aplicação dos líquidos iônicos

**Figura 1.2** – Esquema do processo catalítico de transferência eletrônica em fase homogênea entre um catalisador (P/Q) e um substrato A em solução.

**Figura 1.3** – Processo de redução de um substrato, A, realizado diretamente no eletrodo (processo direto) e mediado por um catalisador redox (processo catalítico) P/Q, originando a espécie B.

**Figura 1.4** – Processo de redução de um substrato, A, catalisado por complexos metálicos que atuam por mecanismos de esfera de coordenação interna.

**Figura 1.5** – Diagrama esquemático de uma reação entre um complexo metálico e um haleto de alquila para um mecanismo TE e  $S_N2$ .

**Figura 1.6** – Mecanismos de condução iônica.

**Figura 1.7** – Voltamogramas cíclicos dos líquidos iônicos [Bmim][Msu] e [Bmim][SCN].

**Figura 1.8** – Voltamograma cíclico da solução  $UO_2C_2O_4$ [Bmim][Msu].

**Figura 1.9** – Esquema do funcionamento de uma célula de combustível.

**Figura 2.1** – Variação de potencial em função do tempo.

**Figura 2.2** – Voltamograma cíclico para um processo reversível.

**Figura 2.3** – Voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível.

**Figura 2.4** – Gráfico de  $|I_p|$  em função de  $v^{1/2}$  onde se mostra o comportamento da transição de um sistema reversível para um sistema irreversível com o aumento da velocidade de varrimento de potencial.

**Figura 2.5** – Representação gráfica de  $I_{pc}/v^{1/2}$  em função do logaritmo da velocidade varrimento de potencial para um mecanismo ECE. Curva calculada para  $k = 10 \text{ s}^{-1}$ .

**Figura 2.6** – Representação da impedância num plano complexo, diagrama de Nyquist.

**Figura 2.7** – Fenômeno de difração de um feixe de raios-X pelos planos de um cristal.

**Figura 2.8** – Relação entre os modos de operação e a separação da sonda-amostra.

**Figura 3.1** – Pontenciostato/Galvanostato Autolab – PGSTAT 12.

**Figura 3.2** – Montagem da célula eletroquímica para a realização das experiências de voltametria cíclica.

**Figura 3.3** – Estruturas químicas dos líquidos iônicos: (a) [Ch][NTf<sub>2</sub>] e (b) [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

**Figura 3.4** – Estrutura do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub>.

**Figura 3.5** – Estrutura dos bromoésteres **1a** e **1b**.

**Figura 3.6** – Imagem de um filme polimérico com líquido iônico.

**Figuras 3.7** – (a) Célula eletroquímica e (b) forno Buchi, utilizados nas medidas de espectroscopia de impedância complexa.

**Figura 3.8** – Equipamento DSC821 Mettler Toledo.

**Figura 4.1** – Voltamograma cíclico obtido para o líquido iônico  $[C_2mim][NTf_2]$  a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s.

**Figura 4.2.** - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$  num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

**Figura 4.3.** - Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico ( $I_p$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ( $\nu^{1/2}$ ) para uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$ .

**Figura 4.4.** - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  no líquido iônico  $[C_2mim][NTf_2]$  num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

**Figura 4.5.** - Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico ( $I_p$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ( $\nu^{1/2}$ ) para uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  no líquido iônico  $[C_2mim][NTf_2]$ .

**Figura 4.6** – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. $dm^{-3}$  do complexo  $[Ni(tmc)]Br_2$  na ausência e na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$  a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV. $s^{-1}$ .

**Figura 4.7** – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. $dm^{-3}$  do complexo  $[Ni(tmc)]Br_2$  na ausência e na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico  $[C_2mim][NTf_2]$  a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV. $s^{-1}$ .

**Figura 4.8** – Voltamogramas cíclicos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol. $dm^{-3}$  do bromoéster **1a** no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$  a uma velocidade de varrimento de 100 mV. $s^{-1}$ .

**Figura 4.9** – Voltamogramas cíclicos para a redução de uma solução  $5,0 \times 10^{-4}$  mol. $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol. $dm^{-3}$  do bromoéster **1a** no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$  a uma velocidade de varrimento de 100 mV. $s^{-1}$ .

**Figura 4.10** – Termogramas de DSC dos sistemas selecionados. Todos os sistemas foram sujeitos a um varrimento num programa de temperaturas entre -60 e 200 °C, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

**Figura 4.11** – Difractogramas XRD dos sistemas poliméricos selecionados. O intervalo de  $2\theta$  foi de 3 a 60°.

**Figura 4.12** – Imagens AFM dos SPEs selecionados.

**Figura 4.13** – Imagens SEM obtidas para os SPEs: a) Matriz Pectina; b) Pectina<sub>0,6</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>]; c) Pectina<sub>0,4</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>]; d) Pectina<sub>0,35</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>].

**Figura 4.14** – Variação da condutividade iónica em função da temperatura para a amostra Pectina<sub>0,4</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>].

## Índice Tabelas

**Tabela 1.1** – Potenciais de pico observados para os respectivos pares redox.

**Tabela 2.1** – Critérios de diagnóstico para um sistema reversível a 25 °C.

**Tabela 2.2** – Critérios de diagnóstico para um sistema irreversível a 25 °C.

**Tabela 2.3** – Critérios de diagnóstico para um sistema quase-reversível a 25 °C.

**Tabela 2.4** – Critérios de diagnóstico para um mecanismo do tipo EC.

**Tabela 2.5** – Critérios de diagnóstico para um mecanismo do tipo ECE.

**Tabela 2.6** – Critérios de diagnóstico para um mecanismo do tipo catalítico EC'.

**Tabela 3.1** – Composição do filme polimérico em cada amostra.

**Tabela 4.1** – Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$  num eletrodo de carbono vítreo.

**Tabela 4.2** – Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  num eletrodo de carbono vítreo.

**Tabela 4.3** – Potenciais de eletrodo formal e coeficientes de difusão obtidos para o complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  nos líquidos iônicos utilizados.

**Tabela 4.4** – Valores da razão  $I_p/I_a$  obtidos por voltametria cíclica para a redução de uma solução de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a**, nos diferentes líquidos iônicos às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

**Tabela 4.5** – Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol. $\text{dm}^{-3}$  do bromoéster **1a**, nos diferentes líquidos iônicos.

**Tabela 4.6** – Resultados das eletrólises exaustivas a potencial controlado para a redução dos bromoésteres **1a** e **1b** pelo complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$  eletrogerado nos líquidos iônicos.

**Tabela 4.7** – Composição dos filmes de SPEs.

**Tabela 4.8** – Rugosidade média obtida para as amostras de SPEs selecionadas.

**Tabela 4.9** – Valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos dopados com líquido iônico, a 25 °C e a 90 °C.

# *Capítulo 1*

## *Introdução*



## Capítulo 1 – Introdução

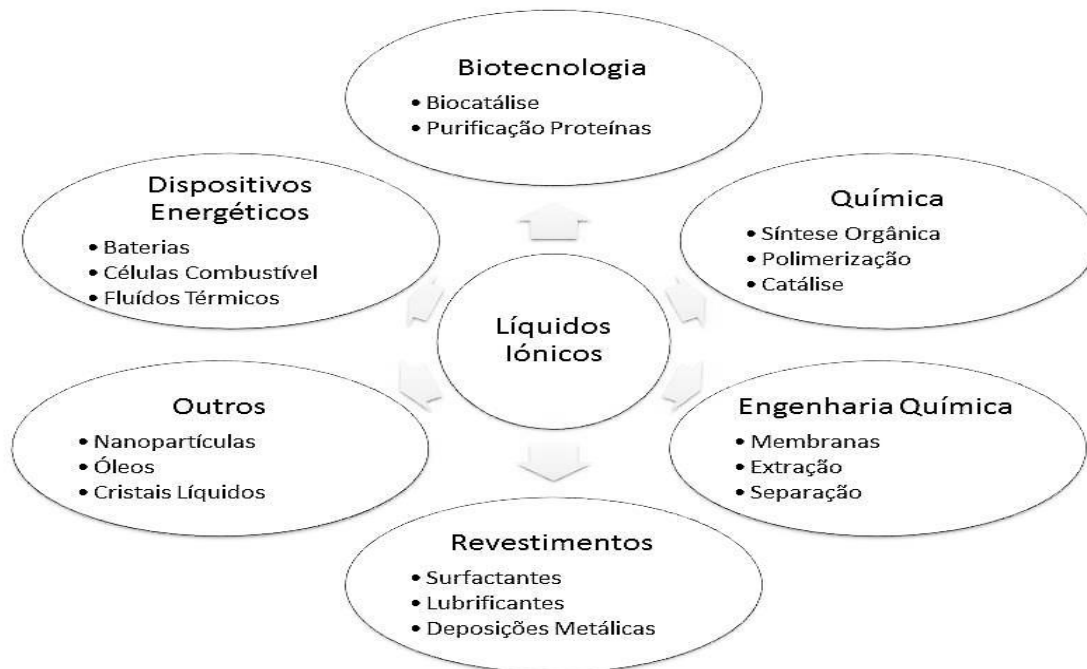
### 1.1. Solventes Orgânicos

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são majoritariamente utilizados em aplicações industriais, causando uma grande preocupação aquando do seu processamento químico após a sua utilização [1]. As suas características mais preocupantes em termos ambientais são a sua elevada toxicidade assim como a sua volatilidade e natureza inflamável, fazendo deles potenciais explosivos [1]. Ambientalmente, a combinação destas características num só composto, tem levantado vários problemas. As emissões atmosféricas e contaminações de lagos e rios têm marcado a proibição do uso destes compostos [1]. Tendo tudo isto em consideração, vários investigadores têm feito esforços na pesquisa de substitutos para estes compostos altamente poluentes, alternativa esta que teria de ser mais benigna para o ambiente. Essa pesquisa, intitulada de “Engenharia Verde”, levou ao aparecimento de novos compostos menos poluentes, assim como o CO<sub>2</sub> supercrítico, os sistemas bifásicos aquosos e, os mais interessantes, os líquidos iónicos (ILs) [1]. Todos estes compostos têm sido, recentemente, aplicados em “tecnologia verde” [1]. Os ILs, devido às suas excelentes propriedades e à possibilidade de estas se poderem alterar de acordo com a necessidade de quem os manuseia, têm tido especial destaque neste mais recente tipo de solventes verdes [1].

### 1.2. Líquidos Iónicos

Também conhecidos como sais fundidos, os líquidos iónicos fazem parte de uma das áreas mais interessantes no presente mundo da química. Com excelentes características, estes compostos têm atraído uma grande atenção quer dos investigadores, quer para aplicações industriais. Introduzindo um catião volumoso na sua estrutura combinado com um anião fracamente coordenado, podem conseguir-se pontos de fusão a temperaturas abaixo dos 100 °C [1]. De um modo geral, estes líquidos apresentam uma grande estabilidade térmica, química e eletroquímica e também uma baixa pressão de vapor. As suas propriedades polares e hidrofóbicas podem ser ajustadas assim como a sua miscibilidade [2]. A possibilidade de poderem adaptar as suas propriedades físicas, constitui, também, uma grande vantagem. Estes

podem adaptar-se através da variação no comprimento e na ramificação da cadeia alquílica e do precursor aniónico [1]. De certa forma, os líquidos iónicos podem adquirir toda uma variedade de estruturas, adaptando-se ao meio em que estão envolvidos. Estas características fazem deles uns “designers solvents” [1]. Quando se fala em densidade, podemos verificar que a maioria dos líquidos iónicos são mais densos que a água, variando entre 1,0 e 1,6 g cm<sup>-3</sup>. Uma desvantagem é o facto de estes líquidos apresentarem uma viscosidade elevada o que vai afetar a transferência de massa e aumentar a energia necessária para que ocorra uma mistura em sistemas líquido-líquido [3]. Estes líquidos têm sido aplicados em síntese orgânica, catálise ou bio-catálise [1]. A título de exemplo, estas aplicações envolvem dispositivos de armazenamento de energia, células de combustível, baterias, condensadores eletroquímicos, novos tipos de lubrificantes e fluidos para motores térmicos, entre outros [4, 5]. A figura 1.1 representa um esquema resumido de algumas aplicações de que podem ser alvo os líquidos iónicos [1]. A sua utilização é uma mais-valia devido ao seu fantástico comportamento em muitas reações, em termos de seletividade, atividade e rendimento mas também a nível económico e ambiental [1].



**Figura 1.1** – Campos de aplicação dos líquidos iónicos [Adaptado da referência 1]

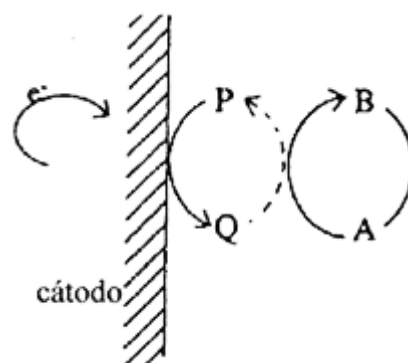
### 1.3. Catálise Eletroquímica

O processo de transferência eletrônica de um determinado substrato em solução pode ocorrer de duas formas distintas. Este pode ocorrer diretamente entre o substrato e a superfície do eletrodo ou pode ser conduzido por espécies eletroativas que atuam como mediadores da transferência eletrônica [6]. A catálise eletroquímica pode ocorrer em fase homogénea, com o catalisador e o substrato dissolvidos na mesma solução, ou em fase heterogénea, com o catalisador imobilizado num determinado suporte [6].

Na catálise em fase homogénea, os catalisadores usualmente utilizados são complexos metálicos. Estes podem dividir-se em dois grandes grupos segundo o seu mecanismo de ação catalítica [6-11]: catalisadores do tipo redox e catalisadores químicos.

#### 1.3.1. Catálise em fase homogénea

Como já foi referido, um complexo metálico pode funcionar como catalisador durante um processo eletrónico de redução ou oxidação de um determinado substrato, transferindo os eletrões entre a superfície do eletrodo e o substrato que se encontra na mesma fase do catalisador.



**Figura 1.2** – Esquema do processo catalítico de transferência eletrónica em fase homogénea entre um catalisador (P/Q) e um substrato A em solução [6].

A reação entre o complexo metálico e o substrato ocorre segundo um mecanismo que pode ser dividido em dois tipos diferentes: catálise redox e catálise química [6].

### 1.3.1.1. Catálise redox

Numa reação que ocorre através deste tipo de catálise, o complexo metálico reage com o substrato sem alterar a esfera de coordenação [6]. Ou seja, o processo de transferência eletrônica, entre a espécie catalisadora e o substrato, ocorre segundo um mecanismo de camada externa, não havendo assim a formação de espécies intermediárias [6]. Pode dizer-se então, que a função do catalisador é vista como um processo simples de mediação em que é o responsável pela transferência de eletrões do eletrodo para o substrato ou do substrato para o eletrodo [6].

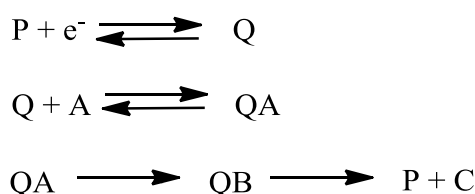


**Figura 1.3** – Processo de redução de um substrato, A, realizado diretamente no eletrodo (processo direto) e mediado por um catalisador redox (processo catalítico) P/Q, originando a espécie B [6].

Uma vez que, quando estáveis e quando interatuam rapidamente com o substrato, estes catalisadores se regeneram rapidamente no eletrodo, permitem a obtenção de uma densidade de corrente elétrica elevada a potenciais mais positivos do que aqueles a que ocorre a redução eletroquímica direta do substrato, ou a potenciais menos positivos para o caso da oxidação [6].

### 1.3.1.2. Catálise química

Contrariamente ao que acontece na catálise redox, numa reação que ocorre segundo um mecanismo de catálise química a transferência eletrónica entre o complexo e o substrato ocorre por um mecanismo de camada de coordenação interna com a formação de uma espécie intermediária entre o catalisador e o substrato, como se pode ver na figura 1.4 [6].



**Figura 1.4** – Processo de redução de um substrato, A, catalisado por complexos metálicos que atuam por mecanismos de esfera de coordenação interna [6].

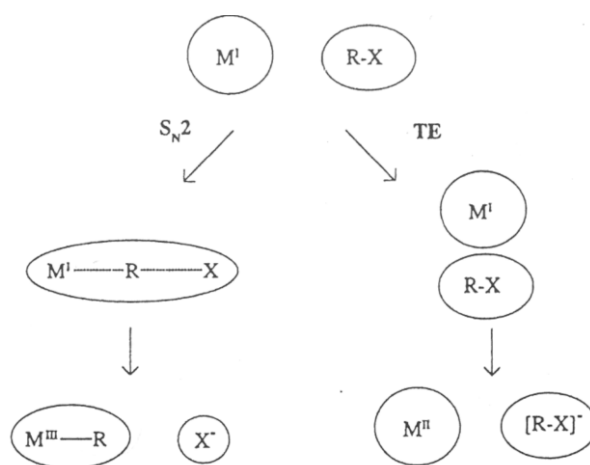
A transformação do substrato ocorre na esfera de coordenação interna do complexo metálico, cuja função se centra na sua ligação e posterior ativação do substrato na primeira esfera de coordenação. Isto resulta num aumento de velocidade de transferência eletrónica com o eletrodo [6]. Para que o complexo metálico funcione como catalisador neste tipo de mecanismo é necessário que a sua esfera de coordenação não esteja totalmente saturada ou que contenha ligandos lábeis de modo a permitirem a entrada do substrato na camada de coordenação. Este tipo de mecanismo designado por catálise química [12] pode ser também chamado por eletrocatalise de coordenação molecular [8].

### 1.3.1.3. Distinção entre um processo de catálise redox e de catálise química

A catálise química ocorre segundo um mecanismo do tipo  $S_N2$ , no qual há formação de uma espécie intermediária, enquanto a catálise redox ocorre através de um mecanismo de troca eletrónica (TE), sem formação de espécie intermediária. Na figura 1.5 apresenta-se o diagrama esquemático de uma reação entre um complexo metálico e um haleto de alquila para um mecanismo de TE e  $S_N2$ .

Para uma reação que ocorre segundo um mecanismo de catálise redox, a eficiência catalítica está relacionada com o valor da constante de velocidade catalítica,  $k_{cat}$ , grandeza que por sua vez depende da diferença entre o potencial padrão do par catalisador redox PQ,  $E^{\circ}_{PQ}$ , e o potencial padrão correspondente à redução direta do substrato [12].

O valor da constante de velocidade de transferência eletrônica homogênea entre o catalisador e o substrato diminui à medida que o valor de  $E^{\circ}_{PQ}$  se torna menos negativo em relação ao da redução do substrato (ou menos positivo para o caso da oxidação do substrato).



**Figura 1.5** – Diagrama esquemático de uma reação entre um complexo metálico e um haleto de alquila para um mecanismo TE e  $S_N2$ .

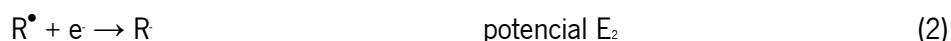
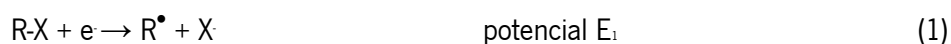
A relação linear verificada entre valores de  $\log k_{cat}$  e de  $E^{\circ}_{PQ}$  permite a identificação de um mecanismo redox. Contudo, a identificação de um processo de catálise química é mais difícil de se obter, já que não se prevê uma relação direta deste gênero. A confirmação da existência de um processo de catálise química apenas é possível quando se consegue caracterizar a espécie intermediária formada entre a forma ativa do catalisador e do substrato. Esta caracterização só é possível para processos catalíticos em que o intermediário tem um tempo de semi-vida elevado, o que limita a eficiência do processo catalítico.

### 1.3.2. Redução eletroquímica em fase homogénea

#### 1.3.2.1 Redução eletroquímica direta dos haletos de alquilo

Os haletos de alquilo apresentam valores de potenciais de redução extremamente negativos. A redução direta de haletos de alquilo ocorre para valores de potencial inferiores a  $-2,0\text{ V vs ECS}$ .

O mecanismo que traduz a redução eletroquímica de haletos de alquilo é traduzido pelas seguintes equações:



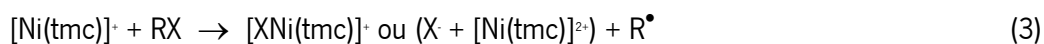
O primeiro passo envolve a transferência de um eletrão para o haleto de alquilo, que conduz à rutura da ligação R-X e à formação do radical orgânico ( $\text{R}^\bullet$ ) e de um ião haleto (X).

Numa segunda etapa o radical ( $\text{R}^\bullet$ ) é reduzido formando o carbanião (R) por transferência de um eletrão. A deteção do radical  $\text{R}^\bullet$  depende dos valores  $E_1$  e  $E_2$  e do facto de poder sofrer reações químicas de dimerização, dismutação e de abstracção de um átomo de hidrogénio.

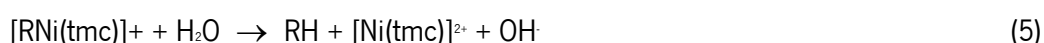
#### 1.3.2.2 Redução eletroquímica de haletos de alquilo catalisada por complexos de níquel(II)

O complexo de níquel(I),  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ , é um agente redutor com elevada estabilidade em soluções alcalinas, o que permite o estudo das reações de redução de haletos de alquilo em meios aquosos [13, 14].

Em estudos já efetuados foram obtidos dados cinéticos relativamente a haletos de alquilo. As tendências para as constantes de velocidade são: benzilo > alilo > secundário > primário > metilo > ciclopropilo e  $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ . Estas tendências sugerem a formação de um radical livre,  $\text{R}^\bullet$ , por intermédio de um processo biomolecular entre  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$  e RX (equação 3). O radical formado parece ser capturado, seguidamente, por uma espécie de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$  (equação 4).



Os complexos organoníquel,  $[\text{RNi}(\text{tmc})]^+$ , hidrolisam lentamente segundo um processo uni-molecular, para produzir hidrocarbonetos e complexos de níquel(II), de acordo com a equação (5):



Este mecanismo é confirmado pelos produtos obtidos (hidrocarbonetos saturados).

#### 1.4. Eletrólitos Poliméricos Sólidos (SPEs)

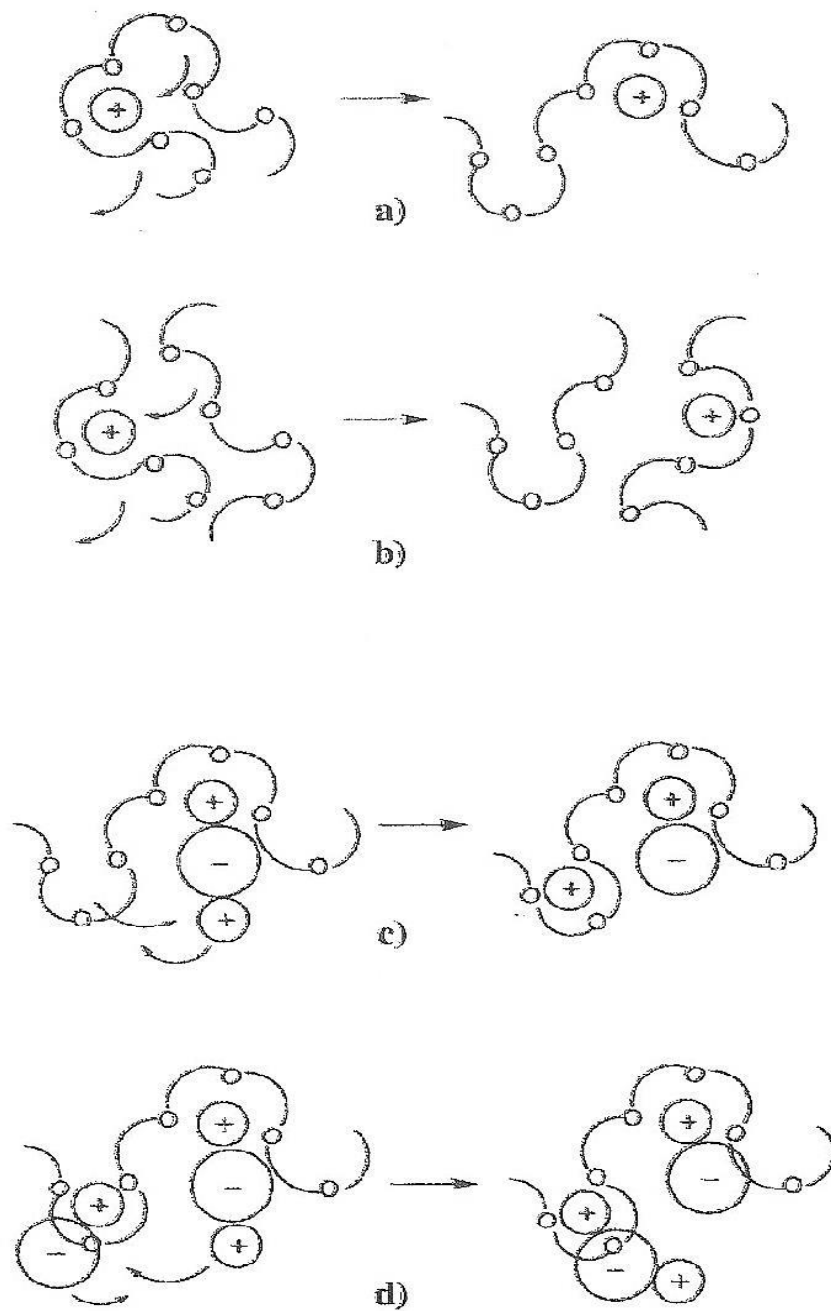
Os investigadores deste domínio reconheceram que os primeiros eletrólitos descritos eram pouco flexíveis e relativamente frágeis (quebravam facilmente) e iniciaram investigações para a obtenção de um eletrólito que pudesse ultrapassar esses problemas.

Apesar do eletrólito sólido já estar inserido no campo da eletroquímica desde há muito tempo (Faraday, 1838), apenas a partir do século XX é que o conceito de macromolécula foi introduzido por Staudinger, Mark e outros autores [15]. No entanto, a eletroquímica no estado sólido só terá atraído atenção como um campo com elevado interesse no fim dos anos 60 [16].

Os eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) permitem o desenvolvimento de células eletroquímicas de estado sólido que se adaptam convenientemente às aplicações práticas. Essa excelente adaptação deve-se ao facto de os materiais poliméricos possuírem propriedades mecânicas semelhantes às de um verdadeiro sólido juntamente com propriedades semelhantes às de um líquido [17]. Idealmente estes eletrólitos não seriam quebradiços, no entanto essa característica não se aplica a todo o domínio dos eletrólitos poliméricos sólidos [17]. A sua flexibilidade permite manter um bom contato interfacial com o material dos elétrodos, mantendo-o mesmo quando uma pressão é aplicada à célula. Essa pressão verifica-se, por exemplo,



quando a célula sofre uma descarga e também aquando da sua recarga, pois há uma expansão do material do eletrodo. Como qualquer outro eletrólito, para atrair o interesse comercial nesta classe de eletrólitos, estes devem apresentar não só uma boa condutividade iónica mas também uma boa estabilidade eletroquímica e mecânica. Apesar de muitos estudos já efetuados neste domínio da eletroquímica, o mecanismo de condutividade iónica em certos eletrólitos poliméricos não foi ainda totalmente estabelecido. Investigadores alegam que a movimentação dos segmentos da cadeia polimérica promove a mobilidade dos iões. A figura 1.6 a seguir representada ilustra algumas dessas movimentações. As figuras 1.6 a) e b) mostram como o catião, promovido pelo movimento das cadeias poliméricas, pode transferir-se entre locais de coordenação numa cadeia polimérica (a) ou entre os locais de coordenação das cadeias vizinhas (b). As espécies associadas podem auxiliar no mecanismo de condutividade. Esse processo está representado na figura 1.6 c). Por último, na figura 1.6 d), pode ver-se como a condutividade resulta do movimento dos iões de agregados iónicos para agregados iónicos. Tal como nos casos anteriores, o material polimérico deve ser química e electroquimicamente compatível com o material do eletrodo e deve observar-se uma boa estabilidade térmica. A produção dos eletrólitos poliméricos é facilitada devido ao fácil processamento e baixo custo da sua matéria-prima [17].



**Figura 1.6** – Mecanismos de condução iónica [17]

Uma das dificuldades que tem criado algum atraso é o facto de haver uma mudança de volume durante um ciclo carga-descarga. A vantagem do uso de uma célula baseada em eletrólitos poliméricos mantém a sua estabilidade sem se observar degradação nos materiais cristalinos ou vítreos, devido às tensões mecânicas. A possibilidade do eletrólito assumir funções

adicionais, como por exemplo realizar a função de um separador inerte e poroso na célula, constitui outra vantagem [18].

O conceito de eletrólito polimérico refere-se, atualmente, a materiais que encaixam em uma das quatro categorias seguintes [18]:

- Um sistema formado por um solvente sólido em que a fase condutora é constituída por um sal dissolvido numa matriz por um polímero polar.
- Um eletrólito de gel formado pela dissolução de um sal num líquido polar, possuindo ainda um polímero para estabilizar mecanicamente o eletrólito.
- Uma borracha iónica constituída por uma mistura de sais fundidos a baixas temperaturas com um polímero de alta massa molecular.
- Uma membrana ionómera e um condutor protónico, sendo este utilizado como eletrólito em células de combustível.

## 1.5. Aplicações

### 1.5.1. Aplicações da Voltametria Cíclica

Foi efetuado um estudo [19] de maneira a estudar o comportamento do oxalato de urânio ( $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) em dois líquidos iónicos diferentes, o [Bmim][Msu] e o [Bmim][SCN]. Como elétrodo de trabalho foi utilizado um elétrodo de carbono vítreo, um elétrodo de titânio como elétrodo secundário e um elétrodo de platina como elétrodo de referência. De forma a estabelecer uma janela de potencial em que os líquidos iónicos fossem electroquimicamente estáveis, os autores traçaram um voltamograma cíclico para cada líquido iónico (Figura 1.7) [19].

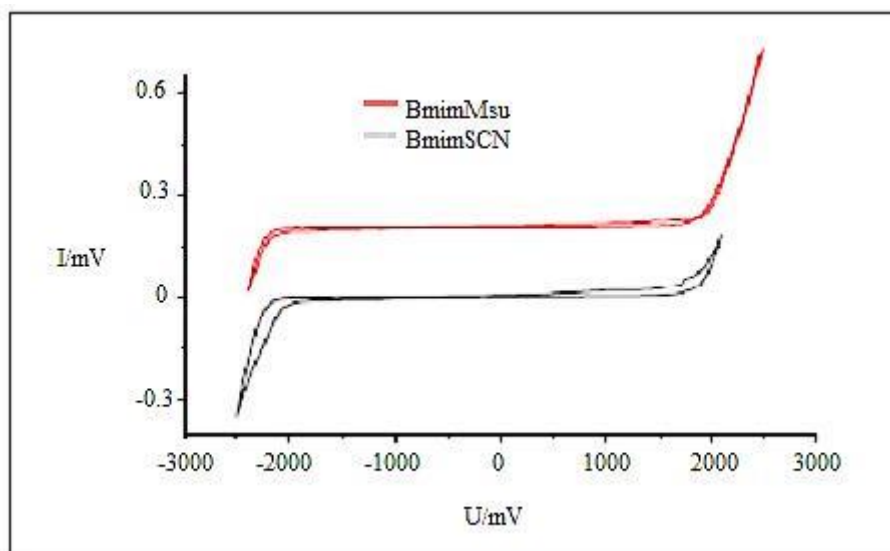


Figura 1.7 – Voltamogramas cíclicos dos líquidos iônicos [Bmim][Msu] e [Bmim][SCN] [19].

Depois de obtidos os voltamogramas cíclicos para as duas soluções,  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Bmim][Msu] e  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Bmim][SCN], os autores verificaram que as duas soluções tinham um comportamento eletroquímico semelhante na região dos potenciais de redução (Figura 1.8) [19].

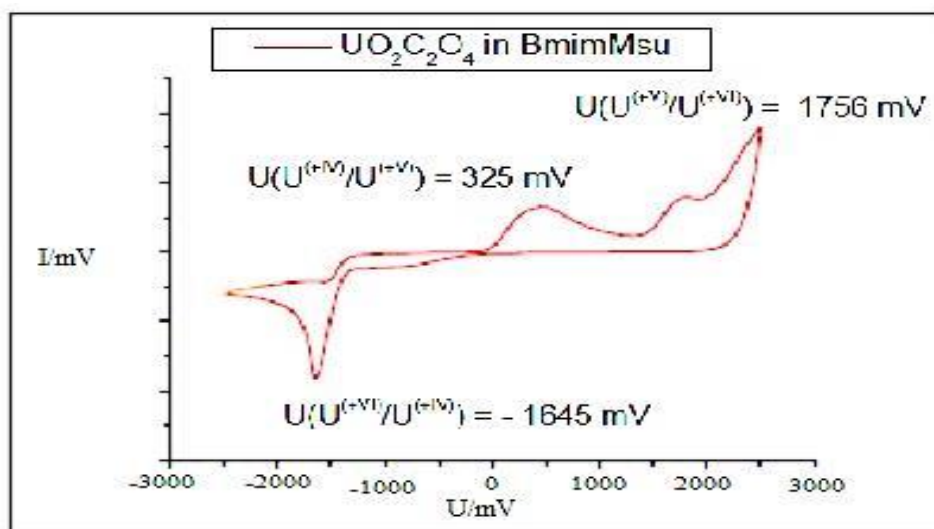


Figura 1.8 – Voltamograma cíclico da solução  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [Bmim][Msu] [19].

Os autores verificaram que a redução do  $U^{+6}$  a  $U^{+4}$  se efetuou segundo um processo quasi-reversível, formando uma espécie intermediária, o  $U^{+5}$  [19]. Verificaram ainda que o potencial observado no pico anódico para a oxidação do  $U^{+4} \rightarrow U^{+5}$  era comparável ao observado no estudo do mesmo composto com o líquido iónico [Bmim][NTf<sub>2</sub>] [19, 20]. Já o potencial do pico catódico para a redução do  $U^{+6} \rightarrow U^{+4}$  era comparável ao observado no estudo do mesmo composto com o líquido iónico [Bmim][Cl] [19, 21]. Um outro critério que serviu para determinar que esta redução seguiu um processo quase-reversível, foi o facto de se observar uma relação linear entre os potenciais dos picos catódicos e a raiz quadrada das velocidades de varrimento ( $\nu = 1 - 100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) [19, 22]. Os potenciais observados para os pares redox, em ambos os líquidos iónicos, estão apresentados na tabela 1.1 [19].

**Tabela 1.1** – Potenciais de pico observados para os respetivos pares redox.

Pares Redox	Potencial do pico U (mV)	
	UO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -BmimSCN	UO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -BmimMsu
$U^{+VI}/U^{+IV}$	-2087	-1911
$U^{+IV}/U^{+V}$	-96	59
$U^{+V}/U^{+VI}$	1066	1490

## 1.5.2. Aplicações SPE's

### 1.5.2.1 Baterias

O desenvolvimento de eletrólitos poliméricos foi sempre motivado pela sua utilização em dispositivos avançados a desenvolver num futuro não muito distante, particularmente em células secundárias. A tecnologia de eletrólitos poliméricos obtidos à base do ião de lítio é potencialmente versátil, oferecendo a várias aplicações um bom comportamento que é requerido pelo dispositivo no qual está a ser utilizado. Porém, os eletrólitos terão de ser adaptados às aplicações a que vão ser sujeitos. As baterias de ião de lítio estão inseridas numa gama de equipamentos que se estende desde pequenos dispositivos pessoais e de comunicações

portáteis até aplicações de maior envergadura como veículos elétricos (EV) ou baterias de reserva, por exemplo, em hospitais. É comum a todas as aplicações tecnológicas de eletrólitos poliméricos a exigência de uma mobilidade iónica elevada assim como uma ampla estabilidade eletroquímica. A importância do seu comportamento no terreno em outros parâmetros vai depender muito do campo onde é prevista a aplicação. Todos os dispositivos têm aplicações diferentes e as características exigidas para a célula terão de ser capazes de fornecer uma resposta adequada. Para cada uma das (três) aplicações sugeridas anteriormente as características exigidas são:

- Dispositivos portáteis e/ou de pequenas dimensões (leitor MP3, telemóvel, computador portátil, telecomando, etc)
  - Segurança, fiabilidade, elevada densidade de energia e um longo ciclo de vida.
- Veículos Elétricos
  - Elevada densidade de energia, elevada potência, ciclo de vida bastante longo numa grande profundidade de descarga.
- Baterias de Reserva
  - Elevada potência num determinado intervalo de tempo, elevada densidade de energia.

#### **1.5.2.2. Células de Combustível**

As células de combustível, em vários aspetos, são outro exemplo de dispositivos eletroquímicos com grande potencial. O seu funcionamento é semelhante ao das células primárias e secundárias convencionais. Porém, diferem na medida em que o reagente é continuamente fornecido pelo exterior e o produto da reação é permanentemente removido. Este sistema funciona em estado estacionário e o potencial desenvolvido pela célula é constante para uma corrente de descarga constante.

A unidade de alimentação de uma célula de combustível compreende um gerador eletroquímico, um reservatório de reagentes (o combustível e o oxidante) em tanques ou garrafas de pressão e de um equipamento que processa ou purifica o combustível. Uma representação esquemática destes componentes pode ser consultada na figura 1.9. O oxigénio, ou o oxigénio atmosférico, é geralmente utilizado como oxidante. O combustível tem necessariamente que conter hidrogénio. Pode ser mesmo hidrogénio ou então algum outro composto que se possa

converter nesta espécie combustível. Exemplos desses compostos são a hidrazina, álcoois ou hidrocarbonetos. A hidrazina e o hidrogénio são facilmente oxidados em soluções aquosas. Por seu lado, a hidrazina apresenta grandes vantagens como agente redutor, no entanto o seu elevado custo e toxicidade sugere que, para algumas aplicações, o hidrogénio será o combustível mais adequado. O hidrogénio pode ser produzido a partir de hidrocarbonetos por decomposição química ou pode ser adquirido já armazenado, criogenicamente ou em cilindros de alta pressão. Combustíveis líquidos como os álcoois têm a vantagem de poderem ser adquiridos armazenados em tanques.

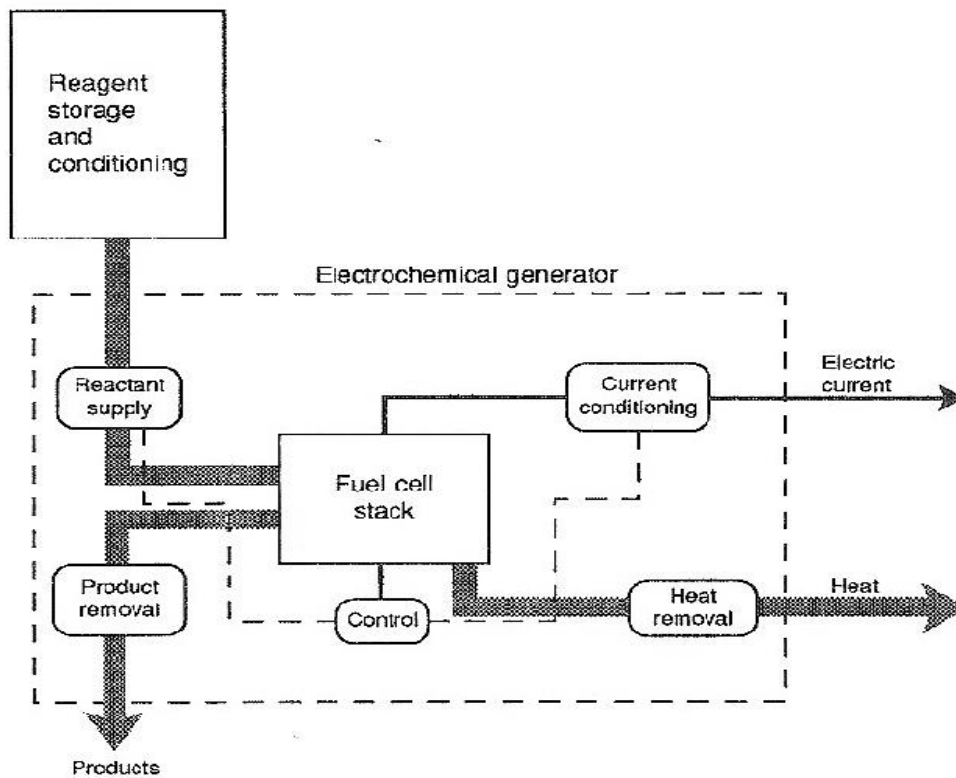


Figura 1.9 – Esquema do funcionamento de uma célula de combustível [17].

# *Capítulo 2*

*Fundamentos*

*Teóricos*



## Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

### 2.1. Métodos Eletroquímicos

#### 2.1.1. Voltametria Cíclica

De todos os métodos disponíveis para o estudo de processos de transferência de eletrões utilizando eléctrodos, os métodos de varrimento de potencial são os maioritariamente utilizados [23]. Estes métodos consistem na aplicação continuada de uma variação de potencial no eléctrodo de trabalho ao longo do tempo. Esta aplicação de potencial resulta em reações de oxidação-redução de espécies eletroativas em solução e numa corrente capacitiva devido à camada de carga dupla [23].

A partir da técnica de voltametria cíclica é possível obter informação acerca da termodinâmica do processo assim como da cinética da transferência eletrónica no eléctrodo, e também da cinética e mecanismo das reações químicas em solução acopladas aos processos de transferência eletrónica heterogénea [24]. Tal como já vimos anteriormente, é aplicado um varrimento de potencial, neste caso cíclico, registando-se a corrente elétrica resultante em função do potencial aplicado. Obtém-se uma resposta em forma de gráfico a que se dá o nome de voltamograma cíclico [24]. O potencial, catódico (-) ou anódico (+), é expresso pela equação 6:

$$E = E_i \pm vt \quad (6)$$

onde  $E$  é o potencial no tempo  $t$ ,  $E_i$  é o potencial inicial e  $\nu$  é a velocidade de varrimento de potencial [24]. A figura 2.1 mostra a variação de potencial neste tipo de varrimento linear cíclico, onde é ilustrado o potencial inicial,  $E_i$ , o potencial final,  $E_f$  e os potenciais máximo e mínimo,  $E_{\max}$  e  $E_{\min}$ , respetivamente. O facto do potencial inicial ser positivo é meramente ilustrativo.

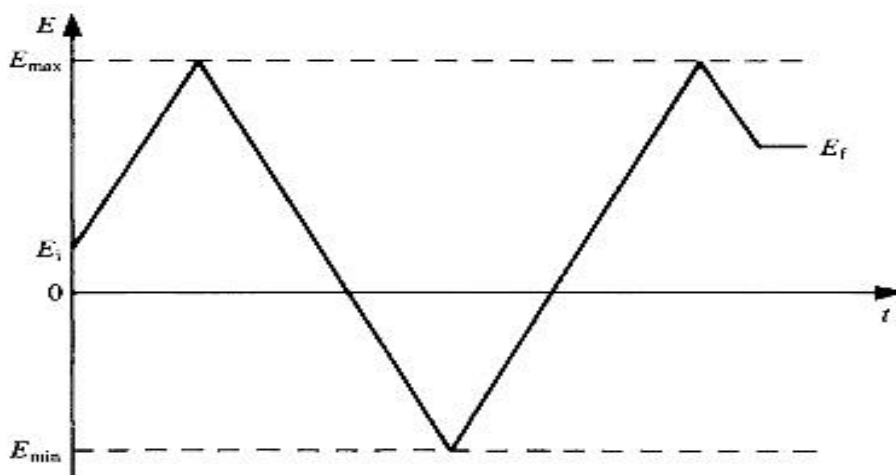


Figura 2.1 – Variação de potencial em função do tempo [23].

#### 2.1.1.1. Sistema Reversível

Para compreender este sistema pode considerar-se a reação generalizada de transferência eletrônica representada pela equação 7, considerando que, inicialmente, apenas a espécie O está em solução.



O potencial aplicado no eletrodo varia de acordo com a equação 6 anteriormente apresentada, sendo que não ocorre qualquer reação no potencial inicial,  $E_i$  [24]. O fluxo à superfície do eletrodo é determinado pela transferência de massa da espécie eletroativa O, isto se a velocidade de transferência de carga for muito elevada e no processo de transferência não estiverem envolvidas reações químicas acopladas [24].

Se o varrimento de potencial se deslocar no sentido catódico partindo do potencial inicial, à medida que se aproxima do potencial redox padrão,  $E^\circ$ , o equilíbrio eletroquímico desloca-se no sentido de formação do anião radicalar, sendo a espécie O reduzida. Este processo origina uma corrente catódica, formando um pico designado por pico catódico [24]. Logo que a espécie O começa a reduzir-se, a sua concentração junto à superfície do eletrodo vai diminuindo em relação à sua concentração no seio da solução. Se o varrimento de potencial for

efetuado no sentido oposto, sentido anódico, verifica-se o processo inverso. Ou seja, à medida que o potencial se aproxima de  $E^0$ , o equilíbrio eletroquímico desloca-se no sentido de formação da espécie neutra [24].

O voltamograma cíclico resultante tem a forma apresentada na figura 2.2, em que  $I_{p,a}$  e  $I_{p,c}$  são as intensidades de corrente de pico anódica e catódica e  $E_{p,a}$  e  $E_{p,c}$  são os potenciais de pico anódico e catódico, respetivamente. Sendo o processo de transporte de massa assegurado por difusão, o fluxo de massa da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo é descrito pelas leis de Fick. Já a concentração dessa mesma espécie á superfície do eletrodo é controlada pelo potencial aplicado no mesmo de acordo com a equação de Nernst [24].

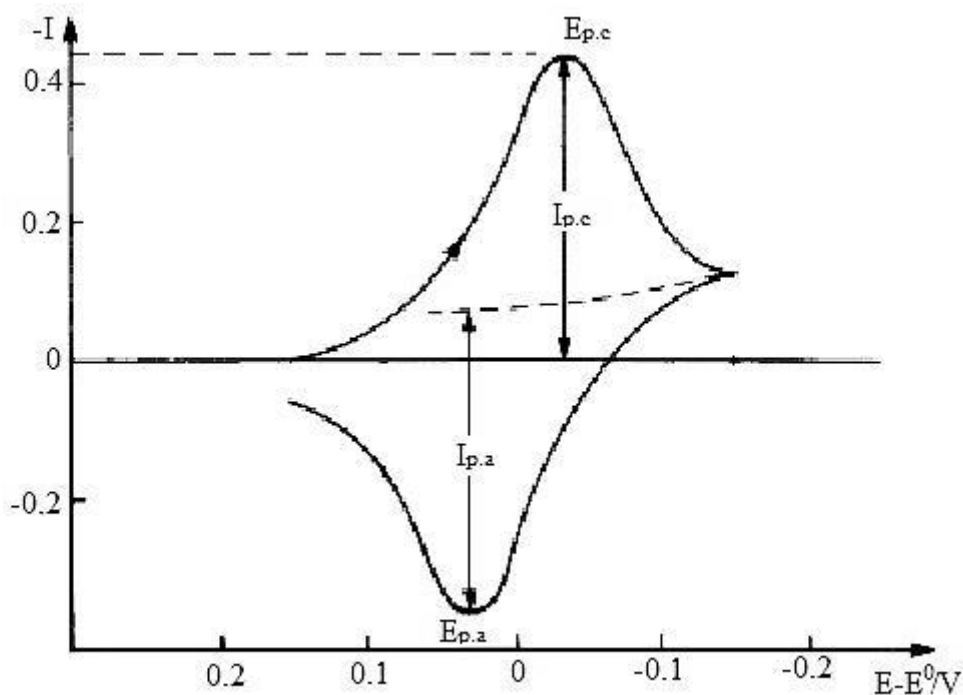


Figura 2.2 – Voltamograma cíclico para um processo reversível [adaptado da referência 23].

A equação da intensidade do pico para o varrimento de potencial catódico obtida por Randels e Ševčík [24 - 26], a 25 °C, é dada por:

$$I_p = -2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^\infty \cdot v^{1/2} \quad (8)$$

onde  $I_p$  representa a intensidade de corrente do pico (A),  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $A$  é a área do eletrodo de trabalho ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $C_0^\infty$  a concentração da espécie eletroativa no seio da solução ( $\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ ) e  $\nu$  é a velocidade de varrimento de potencial ( $\text{V}.\text{s}^{-1}$ ). Analisando a equação 8, pode dizer-se que a intensidade de corrente do pico varia linearmente com a concentração da espécie, assim como com a raiz quadrada do coeficiente de difusão e da velocidade de varrimento de potencial.

A tabela 2.1 apresenta as condições a que um sistema eletroquímico reversível, a  $25^\circ\text{C}$ , deve obedecer [24].

**Tabela 2.1** – Critérios de diagnóstico para um sistema reversível a  $25^\circ\text{C}$ .

1.	$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 59/n \text{ mV}$
2.	$ E_p - E_{p/2}  = 56,6/n \text{ mV}$
3.	$ I_{p,a}/I_{p,c}  = 1$
4.	$ I_p  \propto \nu^{1/2}$
5.	$E_p$ é independente de $\nu$
6.	A potenciais mais negativos que $E_p$ , $I^2 \propto t$

### 2.1.1.2. Sistema Irreversível

No caso anterior as velocidades de transferência eletrônica a todos os potenciais são superiores às velocidades de transporte de massa, verificando-se o equilíbrio de Nernst à superfície do eletrodo. Se, por outro lado, a velocidade de transporte de carga deixa de ser suficientemente rápida relativamente à velocidade de transporte de massa, a velocidade global que determina o processo é limitada pelo processo de transferência eletrônica sendo este designado por processo irreversível.

Quando o valor da velocidade de transferência eletrônica anódica é muito inferior à velocidade de transferência eletrônica catódica, o processo diz-se totalmente irreversível. Como resultado obtém-se apenas um pico de intensidade de corrente elétrica que corresponde à reação catódica representada pela equação 9:

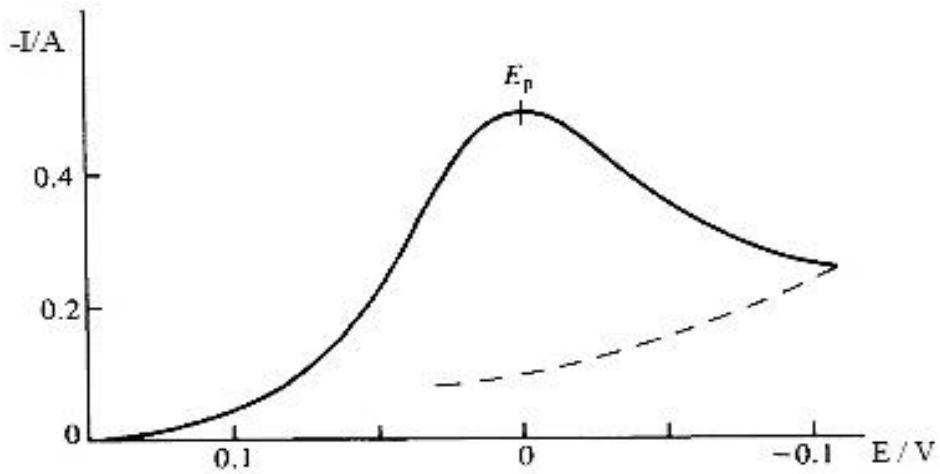


Assim, a intensidade de corrente do pico, a 25 °C, é dada pela equação 10 [24, 27]:

$$I_p = -2,99 \times 10^5 \cdot n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^\infty \cdot v^{1/2} \quad (10)$$

onde  $\alpha_c$  é o coeficiente de transferência eletrônica para o processo de redução,  $n_\alpha$  representa o número de elétrons transferidos no processo, incluindo o passo determinante da velocidade, tendo os restantes símbolos o mesmo significado atribuído na equação 8.

A figura 2.3 representa um voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível.



**Figura 2.3** – Voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível [adaptado da referência 23].

A tabela 2.2 apresenta as condições a que um sistema eletroquímico irreversível, a 25 °C, deve obedecer [24].

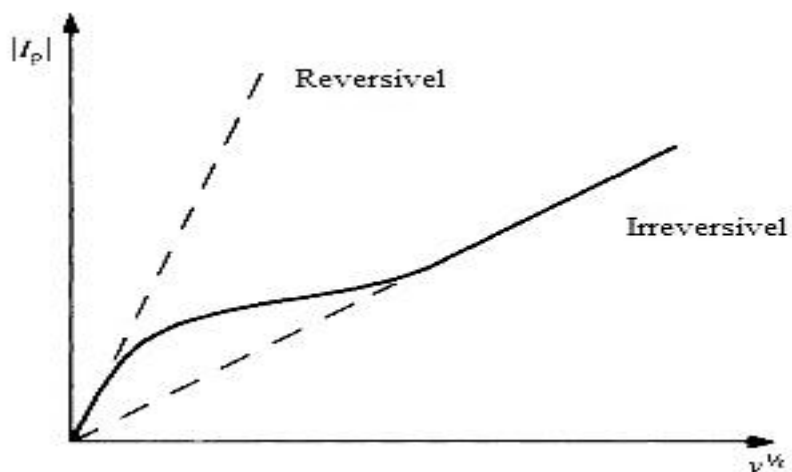
**Tabela 2.2** – Critérios de diagnóstico para um sistema irreversível a 25 °C.

1.	Não existe pico de corrente inversa no varrimento inverso
2.	$E_p$ desloca-se na direção catódica $30/\alpha.n_a$ mV para um aumento de 10 vezes em $\nu$
3.	$ I_p  \propto \nu^{1/2}$
4.	$ E_p - E_{p/2}  = 48/\alpha.n_a$ mV

### 2.1.1.3. Sistema quase-reversível

Um processo reversível a baixas velocidades de varrimento pode facilmente tornar-se irreversível a velocidades de varrimento mais elevadas. Um processo deste género, passa por valores intermédios numa região conhecida como quase-reversível [24]. Uma explicação plausível para esta transição de reversibilidade é o facto da velocidade de transferência eletrónica relativamente à velocidade de transporte de massa ser insuficiente para manter o equilíbrio de Nernst à superfície do elétrodo na região dita como quase-reversível [24]. Nesta região ambas as reações, direta e inversa, contribuem para a corrente observada, ou seja, a velocidade global do processo depende da velocidade dos dois processos e este diz-se quase-reversível [24].

A figura 2.4 representa a variação do comportamento de um sistema reversível para quase-reversível e finalmente para irreversível [23].



**Figura 2.4** – Gráfico de  $|I_p|$  em função de  $\nu^{1/2}$  onde se mostra o comportamento da transição de um sistema reversível para um sistema irreversível com o aumento da velocidade de varrimento de potencial [adaptado da referência 23].

A tabela 2.3 apresenta as condições a que um sistema eletroquímico quase-reversível, a 25 °C, deve obedecer [24].

**Tabela 2.3** – Critérios de diagnóstico para um sistema quase-reversível a 25 °C.

1.	$ I_p $ aumenta com $\nu^{1/2}$ mas não é proporcional a $\nu^{1/2}$ .
2.	$E_{p,c}$ desloca-se negativamente com o aumento de $\nu$ .
3.	$ I_{p,a}/I_{p,c}  = 1$ dado que $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ .
4.	$\Delta E_p$ é maior do que 59/n mV e aumenta à medida que $\nu$ aumenta.

### 2.1.2. Reações químicas acopladas a processos de transferência eletrônica

A aplicação mais importante da técnica de voltametria cíclica é em sistemas eletroquímicos com reações químicas acopladas a processos de transferência eletrônica num sistema eletroquímico. De modo a diferenciar os vários mecanismos, estes podem ser classificados em mecanismos do tipo EC, ECE e catalítico EC', em que E representa uma transferência eletrônica à superfície do eletrodo e C uma reação química homogênea [8, 24].

### 2.1.2.1. Mecanismo do tipo EC

A designação “Mecanismo EC” é atribuída a um processo de transferência eletrónica seguido de uma reação química, e que pode ser descrito pelas equações 11 e 12 onde está representada uma transferência eletrónica reversível e uma reação química irreversível, respetivamente [24].



A equação 12 mostra o produto da reação de transferência eletrónica, R, a reagir quimicamente para produzir uma espécie, Y. Esta nova espécie é electroquimicamente inativa nos potenciais onde a espécie O se reduz. Neste tipo de mecanismo, quando a constante de velocidade k da reação química acoplada é elevada e a velocidade de varrimento de potencial é baixa, o pico de intensidade de corrente anódico é inferior ao pico de intensidade de corrente catódico. Esta diferença deve-se ao facto de a espécie R ser removida da região próxima do eléctrodo dando origem à espécie Y. No entanto, se a constante de velocidade k for muito superior à velocidade de varrimento de potencial, a espécie R é totalmente convertida na espécie Y não se observando assim o pico de intensidade de corrente anódico [24].

A tabela 2.4 apresenta os critérios necessários para diagnosticar um mecanismo do tipo EC [24].

**Tabela 2.4** – Critérios de diagnóstico para um mecanismo do tipo EC.

1.	$ I_{p,c}/\nu^{1/2} $ diminui ligeiramente quando $\nu$ aumenta.
2.	$ I_{p,a}/I_{p,c}  < 1$ , tendendo para a unidade quando $\nu$ aumenta.
3.	$E_{p,c}$ desloca-se negativamente $30/n$ mV na região de controlo cinético para um aumento de 10 vezes em $\nu$ para uma reação de 1ª ordem e $19/n$ mV para uma reação de 2ª ordem.



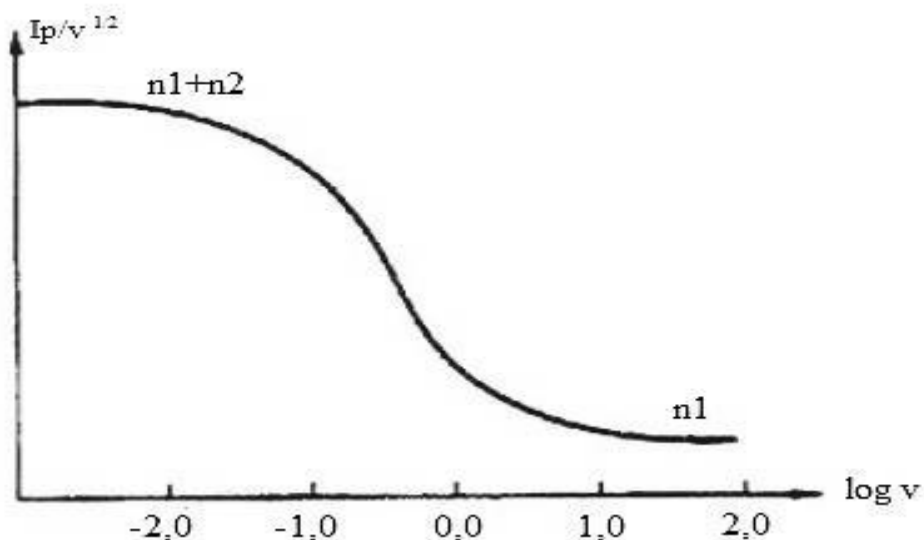
### 2.1.2.2. Mecanismo do tipo ECE

Tal como no mecanismo EC, no mecanismo ECE, inicialmente ocorre uma transferência eletrónica seguida de uma reação química. Contudo, essa reação química origina uma espécie intermédia O' que é posteriormente reduzida ao produto R' [24]. Este tipo de mecanismo pode ser representado, de uma forma genérica, pelas equações 13, 14 e 15.



Neste tipo de mecanismo apenas serão considerados os casos em que as transferências eletrónicas são reversíveis e a reação química acoplada é irreversível.

Num caso em que a constante de velocidade k é elevada comparativamente à velocidade de transporte de massa, a transferência eletrónica segue um processo de  $(n_1 + n_2)$  eletrões. Se, por outro lado, o valor de k for pequeno, o processo de transferência eletrónica segue um processo de  $n_1$  eletrões. Assim, à medida que a velocidade de varrimento de potencial aumenta, o número de eletrões envolvidos no processo diminui de  $(n_1 + n_2)$  para  $n_1$ . Este comportamento pode ser verificado na figura 2.5 através do gráfico  $I_{p,c}/v^{1/2}$  em função do logaritmo da velocidade varrimento de potencial [24].



**Figura 2.5** – Representação gráfica de  $I_{p,c}/v^{1/2}$  em função do logaritmo da velocidade varrimento de potencial para um mecanismo ECE. Curva calculada para  $k = 10 \text{ s}^{-1}$  (adaptado da referência 23).

Para um mecanismo do tipo ECE, a constante de velocidade  $k$  pode ser determinada a partir da equação de Nicholson e Shain, dada pela equação 16:

$$I_p^c/v^{1/2} = -\pi^{1/2} \cdot F \cdot C_0^\infty \left( \frac{DnF}{RT} \right)^{1/2} \cdot (n_1 X C_0^\infty + n_2 \emptyset C_0^\infty) \quad (16)$$

A tabela 2.5 apresenta os critérios necessários para diagnosticar um mecanismo do tipo ECE [24].

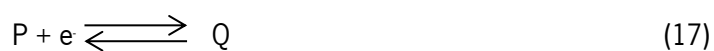
**Tabela 2.5** – Critérios de diagnóstico para um mecanismo do tipo ECE.

1.	$ I_{p,a}/I_{p,c} $ aumenta com $v$ e tende para a unidade, para valores de $v$ elevados.
2.	$ I_{p,c}/v^{1/2} $ varia com a velocidade de varrimento mas pode atingir valores limite a velocidades de varrimento elevadas e baixas.  $ I_{p,c}/v^{1/2} _{(v \text{ baixo})} >  I_{p,c}/v^{1/2} _{(v \text{ elevado})}$

### 2.1.2.3. Mecanismo do tipo catalítico EC'

Este tipo de mecanismo envolve, inicialmente, um processo de transferência eletrônica entre a espécie P em solução e a superfície do eletrodo, originando a espécie Q. Posteriormente, ocorre um segundo processo de transferência eletrônica em fase homogênea, que ocorre entre a espécie Q originada inicialmente e um substrato Z, em que a espécie P inicialmente em solução é regenerada.

Genericamente, um mecanismo do tipo catalítico EC' pode ser traduzido pelas equações 17 e 18.



Uma vez que no decorrer do processo a espécie P é regenerada, esta volta a sofrer redução, e, portanto, num mecanismo do tipo EC' a intensidade de corrente do pico catódica pode elevar-se comparativamente à intensidade de corrente do pico obtida através de um mecanismo de transferência eletrônica reversível [24].

Existem duas formas distintas para se poder analisar cineticamente este tipo de mecanismo [24]:

- i. A primeira será utilizar uma concentração de substrato Z muito superior à do catalisador P em solução. Desta forma pode considerar-se que a concentração do substrato à superfície do eletrodo não varia no decorrer da reação, sendo uma reação química deste tipo catalogada como uma reação química de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do catalisador,  $k = k_{cat}C_z$ .
- ii. Por outro lado, pode utilizar-se uma concentração de Z da mesma ordem de grandeza da concentração de P. Nestas condições não pode considerar-se que a concentração do substrato Z se mantém inalterável junto da superfície do eletrodo.

A tabela 2.6 apresenta os critérios necessários para diagnosticar um mecanismo do tipo catalítico EC', quando a reação química é de pseudo-primeira ordem [24].

**Tabela 2.6** – Critérios de diagnóstico para um mecanismo do tipo catalítico EC'.

1.	O valor de $ I_{p,a}/I_{p,c} $ é muito inferior à unidade.
2.	Os valores de $I_{p,c}$ são maiores que os previstos pela equação de Randels e Ševčík.
3.	O valor da razão $ I_{p,c}/\nu^{1/2} $ aumenta com a diminuição da velocidade.
4.	Os valores de $I_{p,c}$ podem atingir um valor de patamar para velocidades de varrimento de potencial baixos.

### 2.1.3. Eletrólises exaustivas a potencial controlado

Anteriormente foi descrita a técnica de voltametria cíclica, técnica que envolve reações de eletrodo em que não se verifica um consumo considerável da substância eletroativa, mantendo esta a sua concentração praticamente inalterada. Este facto deve-se à utilização de uma razão muito pequena entre a área de eletrodo,  $A$ , e o volume da solução,  $V$ .

No entanto, para realizar um estudo exaustivo de um mecanismo de uma reação, é conveniente realizar eletrólises que permitam separar e identificar os produtos. A este processo, em que toda a espécie eletroativa é consumida, dá-se o nome de eletrólises exaustivas [24].

Contrariamente ao que acontece na técnica de voltametria cíclica, nas eletrólises exaustivas são utilizados valores mais elevados da razão  $A/V$ . Nestas condições a utilização de um eletrodo com uma área superior permite a passagem de correntes elevadas, convertendo rápida e quantitativamente os reagentes em produtos [24]. Podem ser realizados dois tipos de eletrólises, a potencial controlado ou a corrente constante, sendo que neste trabalho apenas será considerada a eletrólise exaustiva a potencial controlado [24].

Neste tipo de eletrólise, o potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante relativamente a um eletrodo de referência. O número de eletrões envolvidos no processo pode ser determinado através da carga total,  $q(\infty)$ , consumida no processo global de transferência de carga utilizando a lei de Faraday, traduzida pela equação 19:

$$q(\infty) = nFC_0V \quad (19)$$

em que  $q$  representa a quantidade de eletricidade em Coulombs,  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $F$  representa a constante de Faraday,  $C_0$  é a concentração da espécie eletroativa e  $V$  o volume de solução.

O valor da intensidade de corrente elétrica em cada instante de tempo da eletrólise, relaciona-se com o valor da carga elétrica como mostra a equação 20:

$$I(t) = I_0 \exp(-pt) \quad (20)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade de corrente em amperes ao fim do tempo  $t$  em segundos.  $I_0$  é a intensidade de corrente inicial.

Relativamente à equação 20,  $p$  representa a constante de velocidade da eletrólise controlada por transporte de massa tal como mostra a equação 21:

$$p = k_m \frac{A}{V} \quad (21)$$

onde  $k_m$  é o coeficiente de transporte de massa da espécie eletroativa,  $A$  a área do eletrodo e  $V$  o volume da solução.

Como conclusão pode dizer-se que, a eletrólise será tanto mais rápida quanto maior for a razão  $A/V$  e quanto mais eficaz for a agitação da solução eletrolítica.

## 2.2. Métodos de caracterização

### 2.2.1. Espectroscopia de Impedância Complexa

Com uma grande utilidade em áreas como a física, química ou ciências dos materiais, a espectroscopia de impedância complexa é uma técnica não invasiva de caracterização das propriedades elétricas de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos [28,29].

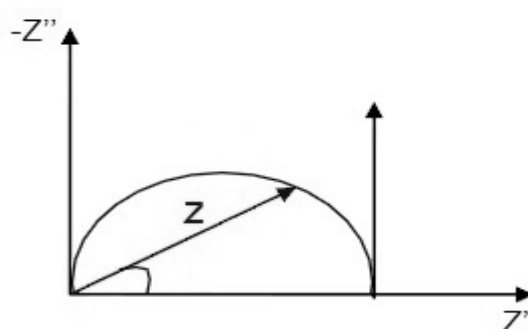
Nesta técnica a avaliação do comportamento eletroquímico do material em estudo é normalmente obtida com a aplicação de um estímulo, uma tensão ou corrente conhecida, a dois

elétrodos paralelos onde, entre eles, se encontra esse material. Como sinal de resposta obter-se-á uma corrente denominada de corrente resultante [29].

A condutividade iônica total é estimada pelo somatório das espécies eletroativas ( $m$ ) capazes de se deslocar por ação do potencial aplicado. Esta grandeza depende também da mobilidade das espécies móveis ( $\mu_m$ ) assim como do número ( $n_m$ ) e da respectiva carga ( $z_m$ ) tal como representado na equação 22 [28].

$$\sigma_{total} = \sum \mu_m n_m z_m \quad (22)$$

Um dos métodos mais utilizados para apresentar resultados de espectroscopia de impedância é através do diagrama de Nyquist [30]. Neste método a resistência representa o componente real da função impedância ( $Z'$ ) e a capacitância o componente imaginário da função impedância ( $Z''$ ). Idealmente, um diagrama de Nyquist teria um aspeto semelhante ao representado na figura 2.6.



**Figura 2.6** – Representação da impedância num plano complexo, diagrama de Nyquist (adaptado da referência 30).

Assim, os gráficos da componente real e da componente imaginária da função impedância em função da frequência, constituem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado pelo material em estudo e os dois elétrodos [31-33].

### 2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma técnica que estuda as transições ou transformações químicas e estruturais que ocorrem com absorção ou liberação de calor. Esta técnica, que pertence ao grupo de técnicas de análise térmica, investiga, qualitativa e quantitativamente, o comportamento de uma determinada amostra quando nesta se verificam alterações nas suas propriedades físico-químicas devido à ação da temperatura [34,35].

As medições em DSC não envolvem apenas uma dada substância mas também um material de referência [34,36]. Em sistemas de medidas de DSC o calor que passa no forno é dividido equitativamente entre a amostra e o material de referência. Este processo garante que a amostra e o material de referência sejam mantidos à mesma temperatura, quer sejam arrefecidos ou aquecidos. O sinal que é captado é a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra e a referência. Esta diferença é proporcional à diferença entre os fluxos de calor que passam através da amostra e da referência [34].

### 2.2.3. Espectroscopia de Raio-X (XRD)

A Difração de Raio-X (XRD) é uma técnica essencial na identificação de fases e determinação de estruturas cristalinas. É uma técnica não destrutiva da amostra e não exige uma grande preparação da mesma, o que se traduz em duas grandes vantagens.

A difração é um fenómeno que ocorre sempre que uma onda eletromagnética se depara com um conjunto de objetos dispostos com uma periodicidade da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente [34].

Os raios-X são difratados por átomos que se encontram nos diversos planos do cristal. Uma parte da radiação penetra na estrutura e é refletida pelos planos  $hkl$ . A condição para que as ondas difundidas por dois átomos vizinhos estejam em fase, é traduzida pela lei de Bragg que é traduzida pela equação 23:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (23)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta_{hkl}$  representa o ângulo formado pelos planos e o feixe incidente,  $n$  é a ordem de difração e  $d_{hkl}$  é a distância interplanar [34]. A lei de Bragg é resultante da interferência entre as várias frentes de onda difratadas tal como representa a figura 2.7.

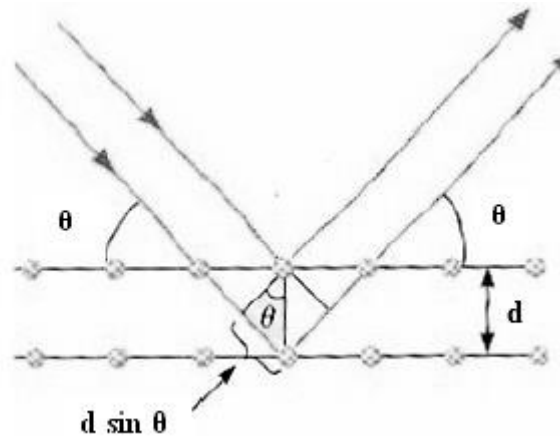


Figura 2.7 – Fenômeno de difração de um feixe de raios-X pelos planos de um cristal [34].

#### 2.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Quando surge a palavra microscópio, a tendência será pensar em microscópios óticos e/ou eletrônicos. Tais microscópios criam uma imagem ampliada de um objeto fazendo incidir sobre a sua superfície radiação eletromagnética, como fótons ou elétrons. No entanto, esses microscópios não fornecem facilmente informações sobre as dimensões verticais da superfície desse objeto, assim como das suas características e profundidade [37].

Ao contrário dos microscópios mencionados anteriormente, a microscopia de força atômica (AFM) não depende de radiação eletromagnética para criar uma imagem de um objeto. É um instrumento que gera uma imagem mecânica, isto é, proporciona uma imagem topográfica a três dimensões utilizando para o efeito uma sonda de ponta aguçada. Esta técnica permite também obter informações quanto às propriedades físicas da superfície do objeto [37].

Em AFM, as forças dominantes sonda-amostra em medidas a curta distância são as interações de Van der Waals [38].



Durante o contacto com a amostra, a sonda experimental, essencialmente, forças de Van der Waals repulsivas. À medida que esta se movimenta criando uma maior distância para a superfície da amostra, as forças dominantes passam a ser interações de Van der Waals atrativas (figura 2.8).

A técnica de AFM possui três modos de operação [38]:

- I. o **modo contacto** (forças repulsivas) que permite um varrimento mais rápido, sendo este o modo ideal para amostras com superfície rugosa. Já em amostras macias a força da sonda pode danificar a superfície;
- II. o **modo intermitente** proporciona imagens de alta resolução de amostras em que a superfície é facilmente destrutível, ideal para amostras biológicas.
- III. o modo **não-contacto** (forças atrativas) exerce uma força muito baixa sobre a amostra, na ordem dos  $10^{-12}$  N, o que se traduz numa vantagem não só para a superfície da amostra mas também para o tempo de vida da sonda. No entanto, apresenta uma baixa resolução de imagem.

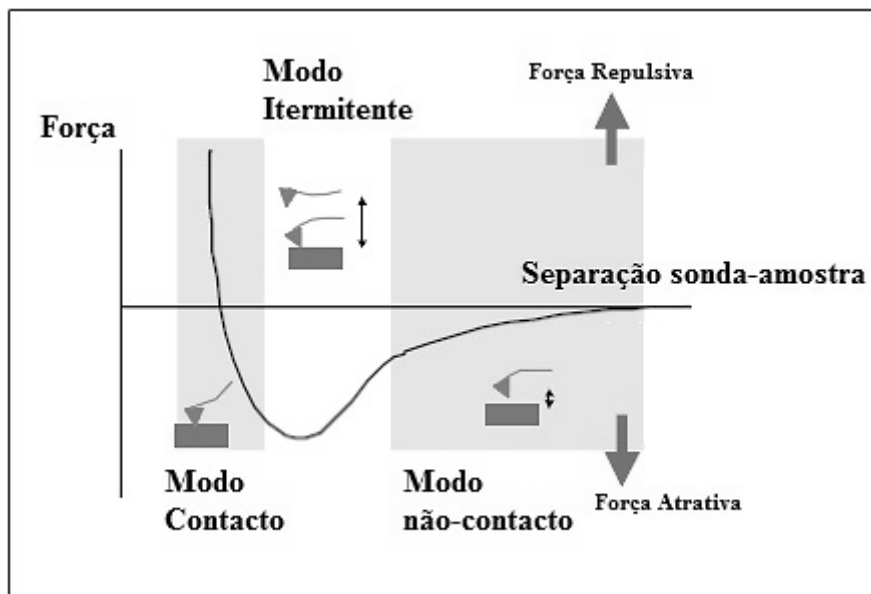


Figura 2.8 – Relação entre os modos de operação e a separação da sonda-amostra [adaptada da referência 38].

### 2.2.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) é uma técnica que permite obter uma imagem com alta resolução e uma ampliação até mil vezes de um objeto, através da análise da sua superfície [39].

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varrimento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra. A análise resulta na recolha dos sinais eletrônicos emitidos pelo material. O canhão de elétrons é capaz de gerar um feixe de elétrons e acelerá-lo por tensões que variam entre 0,1 e 30 KeV. O feixe de elétrons é focado por lentes eletromagnéticas de modo a poder fornecer uma imagem mais nítida. Quando o feixe interage com a amostra emite vários tipos de radiação, tais como elétrons Auger, retrodispersivos e secundários e raios-X característicos. Os primeiros a serem emitidos são os elétrons retrodispersivos e os elétrons secundários, sendo eles os responsáveis pela obtenção da imagem. Estes tipos de elétrons resultam da interação na zona superficial da amostra, sendo os elétrons secundários os responsáveis por uma melhor resolução [39].

Por seu lado, os raios-X permitem obter informação quantitativa e qualitativa da amostra, como por exemplo a sua composição química. Os detores analisam os sinais recolhidos em simultâneo permitindo caracterizar topograficamente cada ponto da amostra assim como o número atómico, composição química elementar, campos magnéticos, propriedades e orientação cristalina.

Uma técnica complementar ao SEM é a espectroscopia de dispersão de energia (EDS). EDS é uma técnica de microanálise química que utiliza os raios-X emitidos pela amostra com o objetivo de caracterizar a composição elementar do volume de amostra analisada. A junção das técnicas SEM/EDS permite obter imagens tridimensionais da amostra e da localização da composição elementar à superfície da amostra [39].

# *Capítulo 3*

*Procedimiento*

*Experimental*

## Capítulo 3 – Procedimento experimental

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição dos métodos experimentais e equipamentos utilizados ao longo do trabalho prático. Os métodos utilizados permitiram avaliar o comportamento de diferentes líquidos iônicos com diferentes técnicas experimentais. Este capítulo foi dividido em duas partes distintas.

Numa primeira parte serão descritos os procedimentos experimentais relacionados com a voltametria cíclica a diferentes velocidades de varrimento de potencial e eletrólises exaustivas a potencial controlado. Serão listados também os solventes, assim como o equipamento utilizado.

Na segunda parte será efetuada a descrição da preparação de eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs), utilizando o líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>]. Serão também descritas as várias técnicas utilizadas para o estudo destes materiais.

### 3.1 Equipamento

Para a realização das experiências de voltametria cíclica e eletrólises a potencial controlado foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, modelo PGSTAT 12 (figura 3.1). Para recolha e tratamento dos dados experimentais foi utilizado o programa informático “General Prupose Electrochemical System” da Eco – Chemie.



Figura 3.1 – Potenciostato/Galvanostato Autolab – PGSTAT 12

Foi utilizada uma balança analítica da marca Precisa, modelo 40 Sm-200 A para a pesagem dos compostos. A precisão desta balança é de 0,00001 g.

No fim de cada experiência, foi efetuada uma limpeza de todo o material utilizando para o efeito água ultra-purificada tratada num purificador MILLIPORE QGARDOORI. Para o processo de limpeza foi ainda utilizado um banho de ultrassons da marca Struers Metason 60.

### 3.2. Células e elétrodos

Para a realização das experiências de voltametria cíclica foi utilizada uma célula de vidro com três elétrodos: o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo secundário (ES) e o eletrodo de referência (ER).

Quanto aos elétrodos de trabalho, foram utilizados dois tipos de elétrodos diferentes. Um deles foi um eletrodo de carbono vitreo ( $A = 0,071 \text{ cm}^2$ ) e o outro foi um eletrodo de platina ( $A = 0,0132 \text{ cm}^2$ ). O eletrodo secundário utilizado em todas as experiências era constituído por um fio de platina enrolado em espiral. Por fim, o eletrodo de referência utilizado em todas as experiências foi um eletrodo de Ag/AgCl/3M KCl. A remoção do oxigénio do interior da célula e, conseqüentemente, das soluções (desarejamento), foi efetuada fazendo borbulhar um gás inerte, o árgon, através de um tubo de vidro. Toda a montagem utilizada para a elaboração das experiências de voltametria cíclica está representada na figura 3.2.

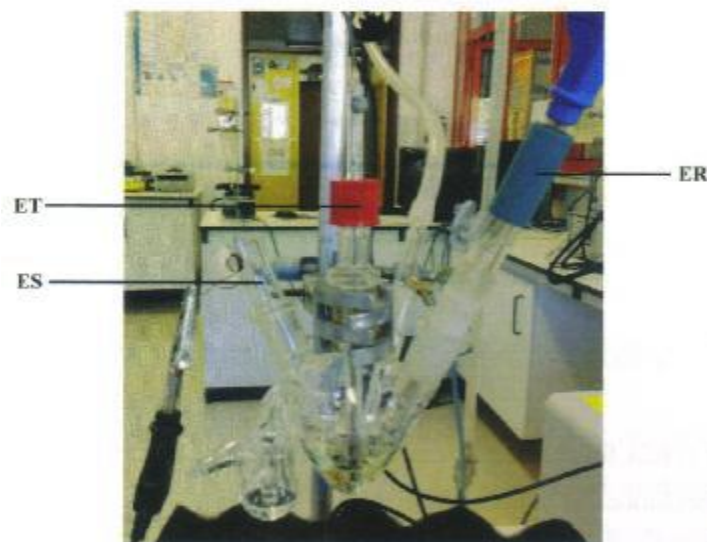


Figura 3.2 – Montagem da célula eletroquímica para a realização das experiências de voltametria cíclica.

### 3.3. Limpeza das células e do material de vidro

De forma a remover todos os vestígios de impurezas de uma utilização para outra, as células e todo o material de vidro foram lavados com detergente e colocados num recipiente com água desionizada. Esse mesmo recipiente foi colocado num banho de ultra-sons durante alguns minutos. A secagem do material foi feita numa estufa a uma temperatura de 70 °C.

Para a limpeza dos eléctrodos de trabalho foi utilizada alumina 0,05 µm e uma camurça na qual os eléctrodos foram polidos. Posteriormente, foram lavados com água ultra-pura e acetona. Relativamente ao eléctrodo de referência de Ag/AgCl/3 M KCl, este foi lavado apenas com água e acetona.

### 3.4. Solventes e eletrólitos

Para uma escolha correta de um solvente em electroquímica deve ter-se em conta alguns requisitos muito importantes que irão ditar o sucesso ou insucesso da experiência. Este, deve ser capaz de solubilizar totalmente a espécie em estudo, não deve reagir com a mesma e deve ser electroquimicamente inativo na região de potenciais usada para estudo.

Em todas as experiências deste estudo, foram utilizados diferentes líquidos iónicos à temperatura ambiente. Na síntese dos eletrólitos poliméricos foi utilizado apenas um líquido iónico, o [Ch][NTf<sub>2</sub>] (figura 3.3). Nos estudos de voltametria cíclica e eletrólises foram utilizados os líquidos iónicos [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (figura 3.4) e o [Ch][NTf<sub>2</sub>].

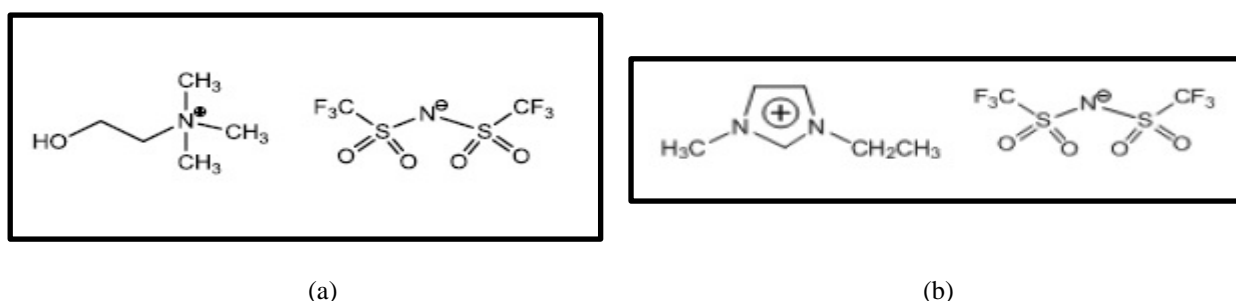


Figura 3.3 – Estruturas químicas dos líquidos iónicos: (a) [Ch][NTf<sub>2</sub>] e (b) [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

### 3.5. Reagentes

O complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  (figura 3.4) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [40].

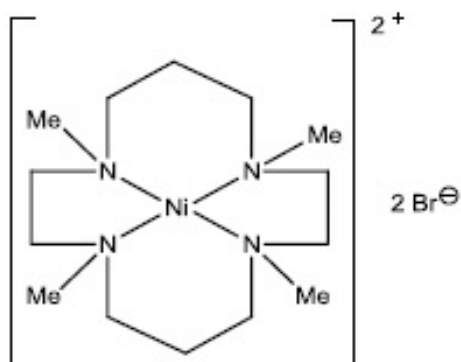


Figura 3.4 – Estrutura do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ .

Os bromoésteres 1-[2-bromo-2-fenil-1-(prop-2'-iniloxi)etil]-4-metoxibenzeno, (**1a**), e 1-bromo-2metoxi-2-(prop-2'-iniloxi)etil]benzeno, (**1b**) (figura 3.5), foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura [41].

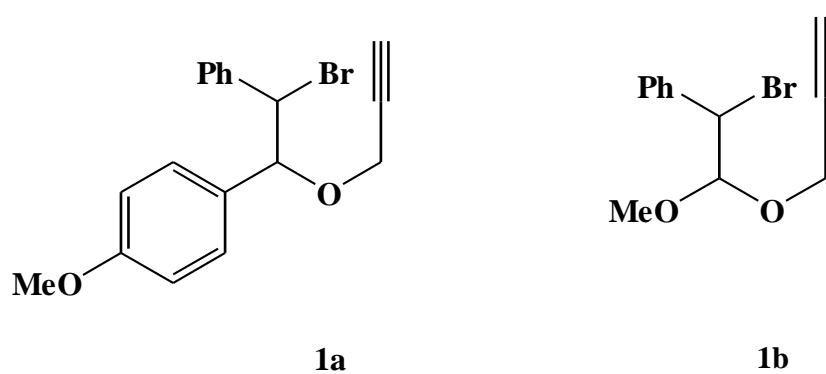


Figura 3.5 – Estrutura dos bromoésteres **1a** e **1b**.

### 3.6. Voltametria Cíclica

Para o estudo do comportamento eletroquímico do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  nos líquidos iônicos foram preparadas soluções desse mesmo complexo com uma concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , em balões de  $5 \text{ cm}^3$ .

A solução foi transferida para uma célula eletroquímica onde se fez borbulhar a mesma com árgon durante aproximadamente 30 min de forma a remover todo o oxigénio.

O estudo do complexo metálico por voltametria cíclica foi também efetuado na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$ ), adicionado posteriormente à solução inicial.

Por fim, foram registados os voltamogramas cíclicos obtidos em cada um dos líquidos iônicos a diferentes velocidades de varrimento de potencial.

### 3.7. Eletrólises exaustivas a potencial controlado

Inicialmente, foi preparada uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  e  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  de bromoéster **1a** num volume total de  $(13,00 \pm 0,06) \text{ mL}$ . Por forma a facilitar a dissolução quer do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  quer do bromoéster **1a**, no líquido iónico, as quantidades necessárias destes foram previamente dissolvidas em N,N'-dimetilformamida (DMF), utilizando um volume de  $(1,50 \pm 0,01) \text{ mL}$ . Posteriormente, foi adicionado o líquido iónico correspondente até perfazer um volume total de  $13,00 \text{ mL}$ . A solução foi posteriormente transferida para o compartimento de trabalho e desarejada com árgon durante aproximadamente 30 min de modo a remover todo o oxigénio.

O potencial utilizado nas eletrólises foi previamente determinado por voltametria cíclica, aproximadamente  $100 \text{ mV}$  mais negativo que o potencial do pico catódico do catalisador na presença do bromoéster **1a**. O valor do potencial foi mantido constante durante toda a eletrólise. A eletrólise prosseguiu até que se observou a completa redução da espécie em estudo. No final da eletrólise foi efetuada a voltametria cíclica da solução tendo-se obtido o voltamograma cíclico do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ , verificando-se assim a ausência do substrato.

Para o estudo na presença do bromoéster **1b**, foi utilizado o mesmo processo.



Foram também efetuadas algumas experiências para o estudo do bromoéster **1a** utilizando uma concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  do complexo Níquel (II) reutilizando algumas soluções de eletrólises anteriores.

Durante a eletrólise foi mantida uma agitação constante da solução, utilizando para o efeito uma barra magnética. Foi registada a intensidade de corrente no início e no final, assim como a carga e o tempo gasto no decorrer da eletrólise.

### 3.8. Extração e análise dos produtos resultantes da eletrólise

No final de cada eletrólise os produtos resultantes da mesma foram extraídos e analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão  $^1\text{H}$  (RMN de  $^1\text{H}$ ). Para o processo de extração adicionou-se um volume de ciclohexano semelhante ao da solução no final da eletrólise e colocou-se a mesma num banho de ultrassons. Posteriormente, a solução foi colocada num funil de separação e após agitação e separação das duas fases, recolheu-se a fase orgânica (ciclohexano) e repetiu-se o mesmo processo por mais cinco vezes. De seguida, lavou-se a fase orgânica com água destilada utilizando para o efeito um volume igual ao da fase orgânica. Repetiu-se este processo por mais cinco vezes. Por fim, adicionou-se, à fase orgânica, sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) com a finalidade de remover da solução toda a água que nela pudesse estar presente e filtrou-se a solução para um erlenmeyer. De modo a evaporar todo o solvente, transferiu-se a solução para um balão de fundo redondo, previamente pesado ( $m_1$ ), levando a evaporação até à secura a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . No final pesou-se novamente o balão ( $m_2$ ). A massa do produto ( $m_p$ ) foi obtida pela equação 24:

$$m_p = m_2 - m_1 \quad (24)$$

Os produtos resultantes da eletrólise foram identificados por RMN de  $^1\text{H}$ .

### 3.9. Eletrólitos poliméricos sólidos

#### 3.9.1 Síntese dos eletrólitos poliméricos (SPEs)

Para a preparação da matriz, isto é, sem presença de líquido iônico, dissolveram-se 0,60 g de pectina (*Genu@ tipo USP-200*) em 40 mL de água ultrapura (Milli-Q®), aquecendo a solução a uma temperatura aproximada de 70 °C até a dissolução estar completa. Para o efeito utilizou-se um agitador magnético e uma placa de aquecimento. Assim que se verificou a dissolução, adicionaram-se 0,30 g (50% em relação à quantidade de polímero utilizada) de glicerol (Himedia, 99,5%), que atuou como plasticizante. O processo de mistura do plasticizante não deve exceder os 60 segundos. A solução foi, posteriormente, decantada para uma placa de Petri, na qual se manteve durante 8 dias à temperatura ambiente para formar filmes transparentes (colocar uma foto com o filme!). Para retirar todo o solvente foi feita uma secagem final a 60 °C sob vácuo, num Buchi TO 51.

Prepararam-se, também, 5 amostras de SPEs com líquido iônico (Figura 3.6). A quantidade deste varia em cada amostra. O processo de preparação destas amostras foi em tudo semelhante à preparação da matriz. No entanto, dada a dificuldade em dissolver as 0,6g de pectina utilizadas na obtenção da matriz, a quantidade de polímero utilizada em cada uma das amostras foi de 0,30 g. Nestes casos o líquido iônico foi adicionado assim que se verificou a dissolução completa da matriz, esperando cerca de 2 minutos antes de adicionar o plasticizante, para garantir que o líquido iônico se misturasse completamente na solução. Tal como na matriz, a mistura do plasticizante não deve exceder os 60 segundos. As amostras foram decantadas para placas de Petri, nas quais se mantiveram durante 8 dias à temperatura ambiente para formar filmes transparentes. Para retirar todo o solvente foi feita uma secagem final a 50 °C sob vácuo, durante 48 horas, num Buchi TO 51. As amostras serão designadas por pectina<sub>n</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>], em que *n* representa a razão entre a massa de polímero e a massa de líquido iônico. Todas as pesagens foram efetuadas numa balança analítica (Mettler AT261 DeltaRange®, ± 0,00001g). Em resumo, seguir apresenta-se a tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Composição do filme polimérico em cada amostra.

Amostras	Pectina (g)	IL (g)	Glicerol (g)
pectina <sub>1,5</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	0,30	0,20	0,15
pectina <sub>0,6</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]		0,50	
pectina <sub>0,4</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]		0,70	
pectina <sub>0,35</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]		0,80	
pectina <sub>0,3</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]		0,90	



**Figura 3.6** – Imagem de um filme polimérico com líquido iônico.

### 3.9.2. Caracterização dos SPEs

Por forma a caracterizar os eletrólitos poliméricos sólidos, foram realizadas várias técnicas de caracterização experimentais. Estas técnicas tiveram como principal objetivo estudar a morfologia e estrutura (DSC, XRD, SEM e AFM) e ainda a condutividade iônica (espectroscopia de impedância complexa). As técnicas DSC e espectroscopia de impedância complexa foram efetuadas no Departamento de Química de Escola de Ciências da Universidade do Minho,

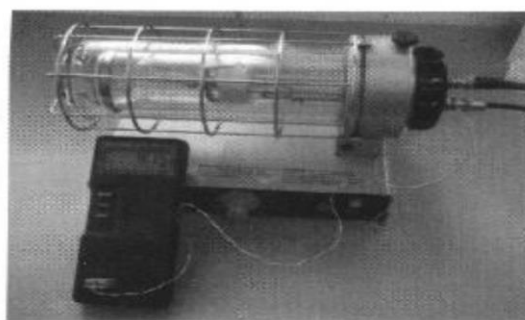
Campus de Gualtar, Braga. As técnicas XRD, SEM e AFM foram efectuadas no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brasil.

### 3.9.2.1. Preparação dos SPEs para a Espetroscopia de Impedância Complexa

Recortou-se um pequeno círculo da amostra de SPE, círculo esse que é colocado entre dois elétrodos de ouro, devidamente ajustado. A amostra, numa espécie de “sandwich”, é inserida numa célula eletroquímica (figura 3.7 (a)) que posteriormente é inserida num forno Buchi TO 51 (figura 3.7 (b)) onde recebeu um tratamento térmico de cerca de 2h a uma temperatura de 80 °C. Os elétrodos de ouro foram medidos em termos de espessura, individualmente, com um micrómetro (Mytutoyo, MDC-25P). Após o tratamento térmico, a análise foi efetuada no dia seguinte à sua preparação.



(a)



(b)

**Figuras 3.7** – (a) Célula eletroquímica e (b) forno Buchi, utilizados nas medidas de espectroscopia de impedância complexa.

### 3.9.2.2. Espetroscopia de impedância complexa

Utilizando o software informático FRA, Frequency Response Analyser, mediram-se os valores de resistência apresentada pela amostra aquando da passagem de corrente utilizando o método de *Varrimento por Frequência Potenciostática*, fazendo variar a temperatura. A primeira análise foi efetuada à temperatura ambiente verificada, cerca de 15 °C. A temperatura foi controlada por um termopar tipo K, colocado perto do filme, controlado por um termómetro eletrónico (Fluka). A

partir daí, variou-se a temperatura num intervalo de 20 °C a 95 °C, aumentando-a numa ordem entre 7 °C a 10 °C de cada vez. Sempre que se variou a temperatura, esta demorou cerca de 30 minutos a estabilizar e a criar as condições ideais para que se procedesse a outra análise. As medições foram realizadas no intervalo de frequências entre 65 KHz e 500 mHz, com um aparelho Autolab PGSTAT-12 (Eco Chemie) equipado com um módulo “Frequency Response Analysis” (FRA 4.9). No fim de cada leitura retirou-se o valor da resistência utilizando a função Analysis → Find Circle e escolhendo 3 pontos no semicírculo apresentado no gráfico resultante da análise. O valor da resistência foi dado pela interseção desse semicírculo com o semieixo positivo dos  $x'$ . Por fim, os valores da condutividade para as diferentes temperaturas foram obtidos através da equação (25):

$$\sigma = \frac{k}{R} \quad (25)$$

Em que  $\sigma$  representa a condutividade,  $K$  é o quociente entre a espessura do filme em, cm, e a área do mesmo, em  $\text{cm}^2$  e  $R$  o valor da resistência observada, em Ohm.

Substituindo  $k$  na equação anterior obtém-se a equação (26), em que  $d$  representa a espessura do filme, em cm, e  $A$  a área do filme, em  $\text{cm}^2$ . Todos os outros símbolos mantêm o seu significado

$$\sigma = \frac{d}{R \times A} \quad (26)$$

### 3.9.2.3. Preparação dos SPEs para a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Foram retirados círculos de amostra, para o interior de cadinhos de alumínio (Mettler), cujas tampas foram também previamente perfuradas para permitir a libertação dos produtos de decomposição. Posteriormente, o cadinho foi selado numa prensa (Mettler) para que a amostra ficasse totalmente no seu interior. O cadinho foi pesado antes e depois da inclusão da amostra no seu interior com a finalidade de se obter a massa da amostra fazendo a diferença entre a massa do cadinho com amostra e a massa do cadinho sem amostra.

#### 3.9.2.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O cadinho, com a amostra no seu interior, foi colocado dentro do forno do equipamento utilizado para o efeito, onde já se encontrava outro cadinho que iria servir como referência. Neste caso foi utilizado o equipamento DSC821 ° da marca Mettler Toledo (figura 3.8).



**Figura 3.8** – Equipamento DSC821 Mettler Toledo.

No computador, abriu-se o software informático (STARe) relativo ao DSC – Diferencial Scanning Calorimetry, e todas as amostras foram sujeitas a um programa de temperaturas entre -60 e 200 °C, a uma velocidade de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas sob um fluxo de 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de árgon. Antes das análises das amostras foi feita ainda uma pré-secagem, para garantir que todo o solvente fosse removido, num programa de temperaturas entre 25 e 110 °C a uma velocidade de varrimento de 10 °C min<sup>-1</sup> permanecendo à temperatura de 110 °C durante 5 min.

#### 3.9.2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A fim de avaliar a morfologia das amostras, foram obtidas micrografias utilizando um microscópio electrónico de varrimento SEM / ESEM-FEI Quanta 400, de aceleração de alta tensão (20 kV). Uma pequena porção da amostra de eletrólito foi cortada, fixado com a fita de carbono e, em seguida, revestido com Au / Pd.

### **3.9.2.6. Espectroscopia de Raios-X (XRD)**

Os difratogramas foram registados recorrendo a um difractómetro de raios-X PANalytical X'Pert MPD. As amostras foram expostas à radiação de CuK $\alpha$  (1,54 Å), numa gama  $2\theta$  entre 1 e 60°, com uma resolução de 0.05° e um tempo de aquisição de 35 segundos por ponto.

### **3.9.2.7. Microscopia de Força Atómica (AFM)**

As imagens de AFM foram obtidas com o sistema, Nanosurf EasyScan 2 AFM (Nanosurf AG, Suíça). Em todas as análises de AFM, foi usado o modo sem contacto, usando sondas AFM de silício com uma força constante de 48 N / m e a frequência de ressonância a 190 kHz.

# *Capítulo 4*

## *Resultados Experimentais e Discussão*

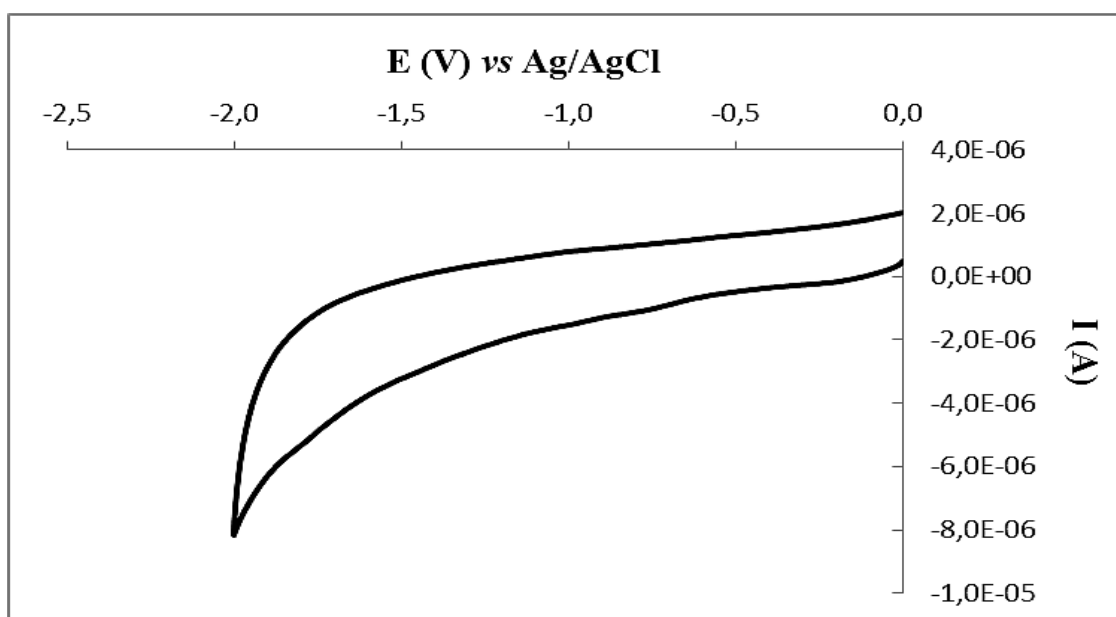


## Capítulo 4 – Resultados experimentais e discussão

### 4.1. Estudo do comportamento eletroquímico dos líquidos iônicos [Ch][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

Inicialmente, foi feito o estudo da estabilidade eletroquímica do meio na região catódica e verificou-se que, para os dois líquidos iônicos, a uma velocidade de 100 mV/s, esta é determinada pelo catião. Assim, observou-se que e para o líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>] foi aproximadamente de -2,3 V *vs* Ag/AgCl e para o líquido iônico [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (figura 4.1) foi de -2,0 V *vs* Ag/AgCl.

Desta forma, como a redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> ocorre na região de potenciais de -0,4 a -1,5 V *vs* Ag/AgCl, pode considerar-se que os líquidos iônicos escolhidos são apropriados.



**Figura 4.1** – Voltamograma cíclico obtido para o líquido iônico [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s.

## 4.2. Redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ nos líquidos iônicos

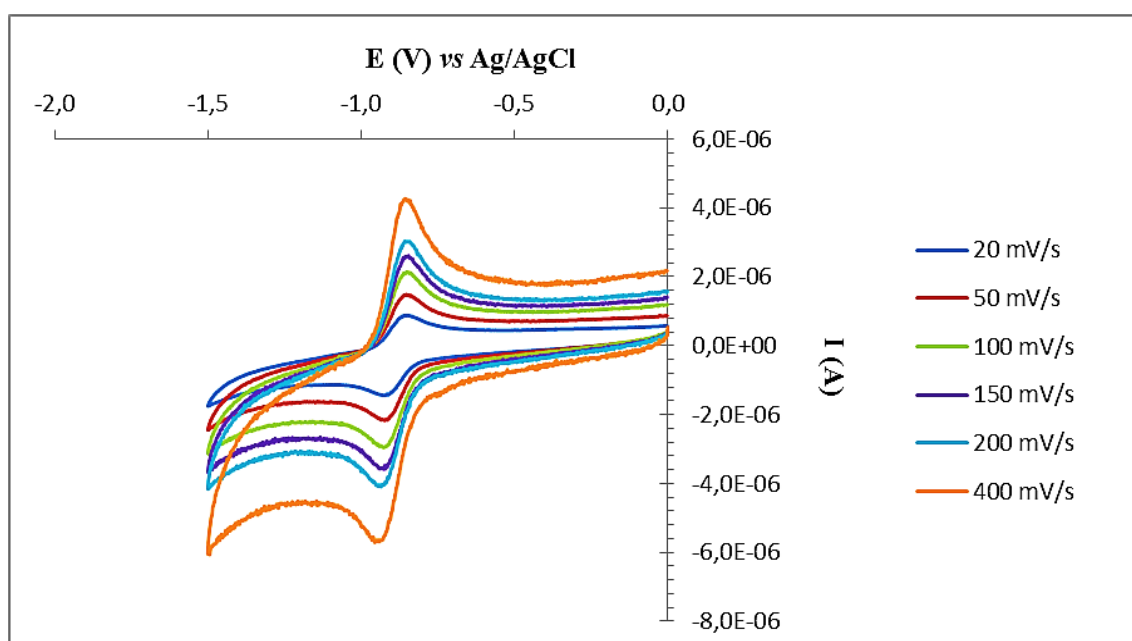
De maneira a estudar o comportamento eletroquímico do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ , foram efetuados estudos de voltametria cíclica nos dois líquidos iônicos anteriormente mencionados.

### 4.2.1. Redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$

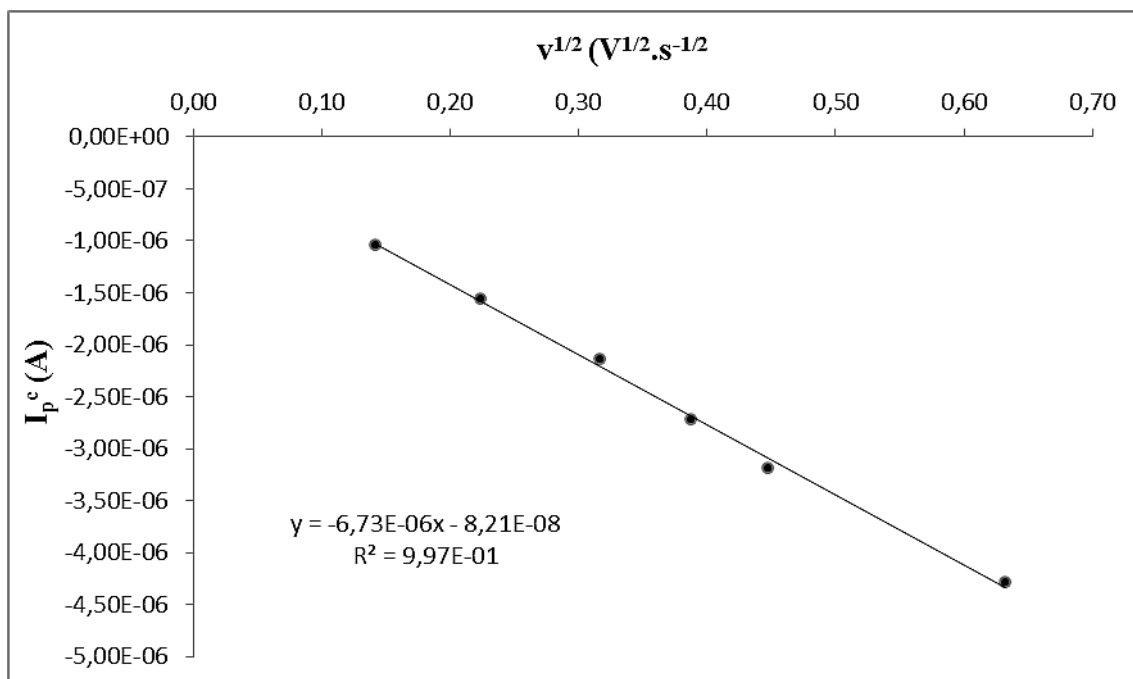
A figura 4.2 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ , às velocidades de varrimento indicadas.

A figura 4.3 exibe o gráfico da intensidade de corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial.

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos destas experiências.



**Figura 4.2.** - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$  num eletrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.



**Figura 4.3.** - Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico ( $I_p^c$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ( $v^{1/2}$ ) para uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$ .

**Tabela 4.1** – Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  de  $[Ni(tmc)]Br_2$  no líquido iônico  $[Ch][NTf_2]$  num eletrodo de carbono vítreo.

$v$ (mV/s)	$E_p^c$ (V)	$E_p^a$ (V)	$ E_p^c - E_p^a $ (V)	$I_p^c$ ( $\mu A$ )	$I_p^a$ ( $\mu A$ )	$ I_p^c/v^{1/2} $ ( $\mu A.V^{-1/2}.s^{1/2}$ )	$ I_p^c/I_p^a $
20	-0,922	-0,854	0,068	-1,04	-0,934	7,37	1,12
50	-0,927	-0,852	0,075	-1,56	-1,44	6,99	1,09
100	-0,931	-0,851	0,080	-2,15	-2,02	6,78	1,06
150	-0,924	-0,858	0,066	-2,72	-2,48	7,02	1,10
200	-0,929	-0,856	0,073	-3,19	-2,97	7,14	1,07
400	-0,951	-0,859	0,092	-4,29	-4,03	6,78	1,06

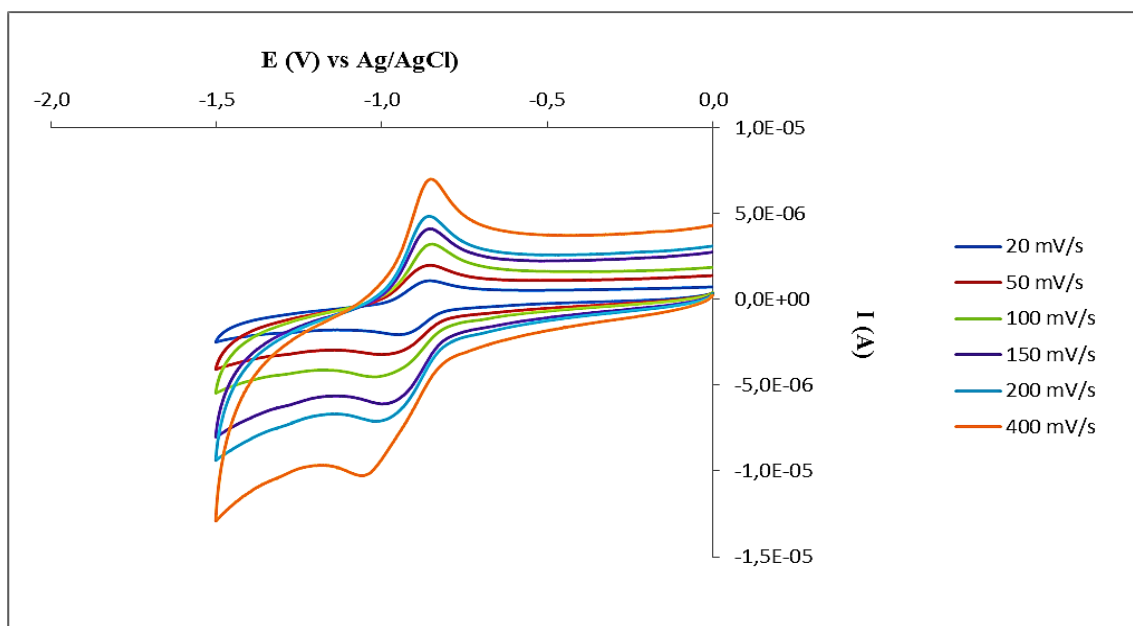
Analisando a figura 4.2, observa-se, para cada velocidade de varrimento de potencial, um pico catódico que corresponde à redução do complexo de Ni(II) ao complexo de Ni(I), assim como um pico anódico correspondente à oxidação do complexo de Ni(I) para o complexo Ni(II).

Através dos dados apresentados na tabela 4.1, pode verificar-se que os valores de potencial de pico catódico,  $E_p^c$ , e de pico anódico,  $E_p^a$ , praticamente não variam com o aumento

da velocidade de varrimento de potencial e que a razão  $|I_p^c/I_p^a|$  está sempre perto da unidade. Observa-se também que os valores  $|E_p^c - E_p^a|$  são próximos de 70 mV. Esta variação que se observa na separação dos potenciais de pico catódico e anódico pode ser explicada pela existência de uma queda ôhmica. Através da análise dos valores observados pode dizer-se que o parâmetro  $|I_p/v^{1/2}|$  é independente da velocidade de varrimento de potencial, o que indica que este processo é controlado por difusão.

#### 4.2.2. Redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$

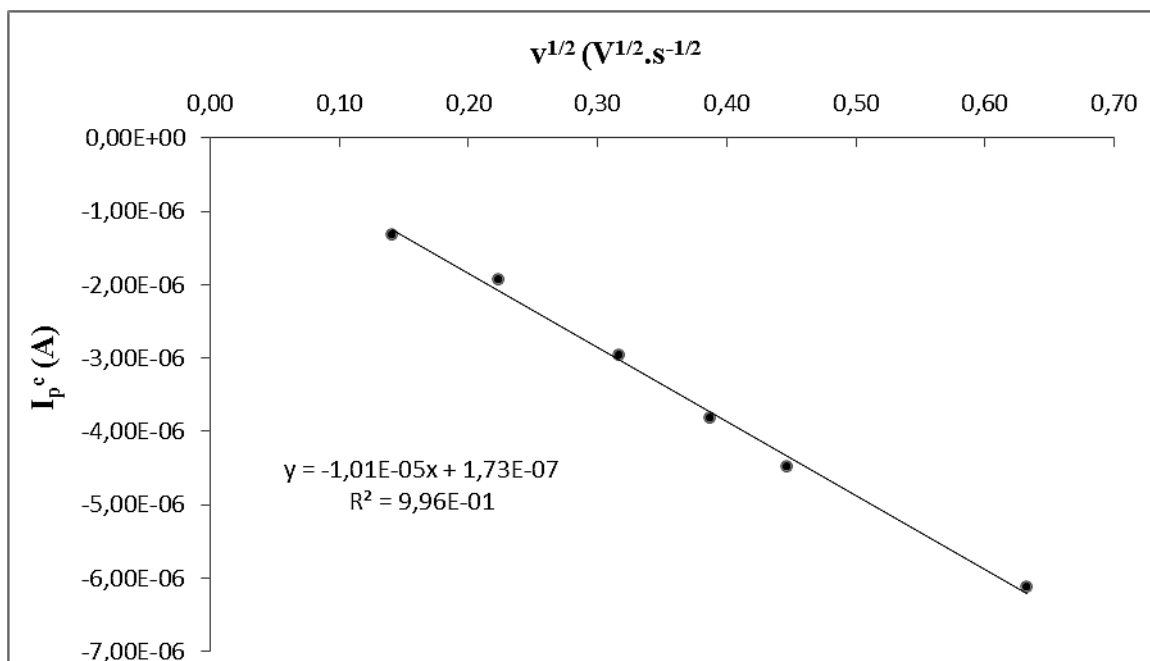
A figura 4.4 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , às velocidades de varrimento indicadas.



**Figura 4.4.** - Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

A figura 4.5 exibe o gráfico da intensidade de corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial.

Na tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos destas experiências.



**Figura 4.5.** - Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico ( $I_p^c$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ( $v^{1/2}$ ) para uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

**Tabela 4.2** – Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  no líquido iônico  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  num eletrodo de carbono vítreo.

$v$ (mV/s)	$E_p^c$ (V)	$E_p^a$ (V)	$ E_p^c - E_p^a $ (V)	$I_p^c$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_p^a$ ( $\mu\text{A}$ )	$ I_p^c/v^{1/2} $ ( $\mu\text{A.V}^{-1/2}.\text{s}^{1/2}$ )	$ I_p^c/I_p^a $
20	-0,946	-0,863	0,083	-1,32	1,04	9,36	1,27
50	-0,982	-0,861	0,121	-1,93	1,84	8,65	1,05
100	-1,017	-0,856	0,161	-2,95	2,72	9,34	1,08
150	-0,987	-0,861	0,126	-3,81	3,43	9,84	1,11
200	-1,007	-0,864	0,143	-4,49	3,94	1,00	1,13
400	-1,054	-0,856	0,198	-6,12	5,31	9,68	1,15

Analisando a figura 4.4, observa-se, para cada velocidade de varrimento de potencial, um pico catódico que corresponde à redução do complexo de Ni(II) ao complexo de Ni(I), assim como um pico anódico correspondente à oxidação do complexo de Ni(I) para o complexo de Ni(II).

Através dos dados apresentados na tabela 4.2, pode verificar-se que os valores de potencial de pico catódico,  $E_p^c$ , e de pico anódico,  $E_p^a$ , praticamente não variam com o aumento da velocidade de varrimento de potencial e que a razão  $|I_p^c/I_p^a|$  é aproximadamente igual a um. Observa-se também que os valores  $|E_p^c - E_p^a|$  são superiores a 70 mV neste líquido iônico. Esta variação que se observa na separação dos potenciais de pico catódico e anódico pode ser explicada pela existência de uma queda óhmica. Através da análise dos valores observados pode dizer-se que o parâmetro  $|I_p/v^{1/2}|$  é independente da velocidade de varrimento de potencial, o que indica que este processo é controlado por difusão.

#### 4.2.3. Potenciais de elétrodo formal e coeficientes de difusão para o complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})\text{Br}_2]$ nos líquidos iônicos

Com base nos dados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, foi possível calcular o potencial de elétrodo formal do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})\text{Br}_2]$  bem como o coeficiente de difusão nos líquidos iônicos utilizados neste estudo. O potencial de elétrodo formal foi calculado através da fórmula apresentada na equação 27.

$$(E_p^c + E_p^a)/2 \quad (27)$$

Já o coeficiente de difusão da espécie foi calculado através do declive da reta obtida nos gráficos presentes nas figuras 4.3 e 4.5, utilizando a equação 28,

$$a = -2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot A \quad (28)$$

onde  $a$  representa o declive da reta  $|I_p^c \text{ vs } v^{1/2}|$ ,  $n$  o número de eletrões envolvidos no processo,  $C$  a concentração, em  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ , do complexo em solução,  $D$  o coeficiente de difusão da espécie e  $A$  a área do elétrodo em  $\text{cm}^2$ .

Na tabela 4.3 são apresentados os valores calculados para os potenciais de elétrodo formal e para os coeficientes de difusão do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})\text{Br}_2]$ .

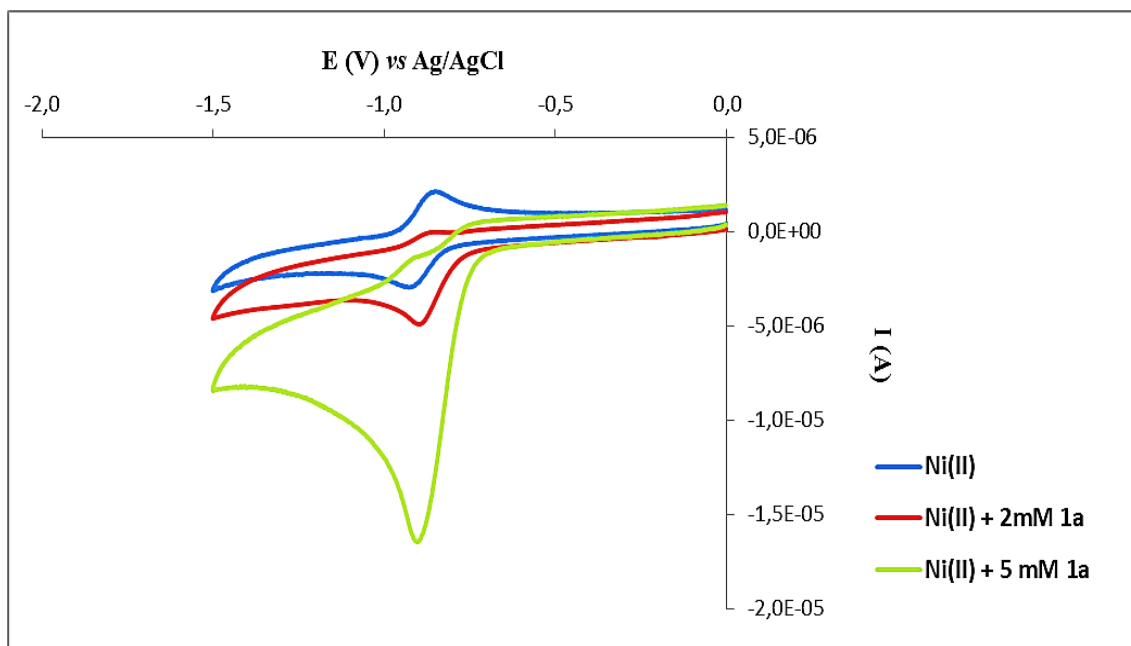
**Tabela 4.3** – Potenciais de eletrodo formal e coeficientes de difusão obtidos para o complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> nos líquidos iônicos utilizados.

Meio	E° (V)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
[Ch][NTf <sub>2</sub> ]	-0,893	1,34 × 10 <sup>-7</sup>
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	-0,930	2,74 × 10 <sup>-7</sup>

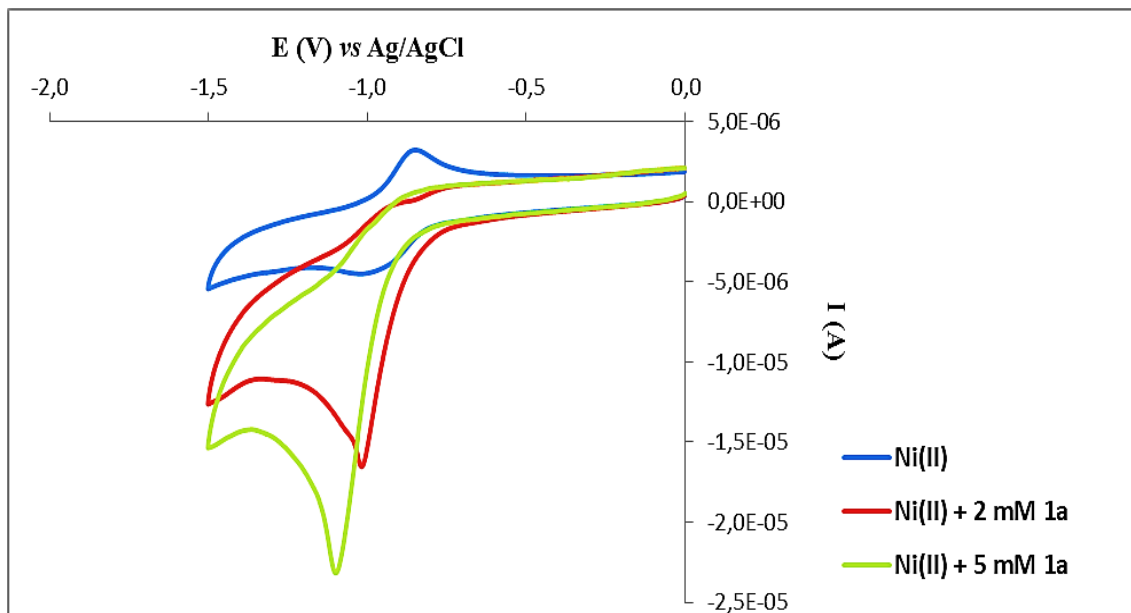
Desta forma, os dados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2 permitem concluir que a redução do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> corresponde a um processo reversível para os líquidos iônicos [Ch][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Ao analisar graficamente as figuras 4.3 e 4.5, onde são apresentados os gráficos da variação de I<sub>p</sub> com  $\nu^{1/2}$  para a redução de uma solução 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup> do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> nos líquidos iônicos, pode observar-se uma relação linear entre a intensidade de corrente elétrica e a raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial indicando também que o processo é controlado por difusão.

#### 4.3. Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença do bromoéster **1a**

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol.dm<sup>-3</sup> do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na ausência e na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a**, nos líquidos iônicos [Ch][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], respectivamente, num eletrodo de carbono vítreo a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 4.6** – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na ausência e na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>] a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

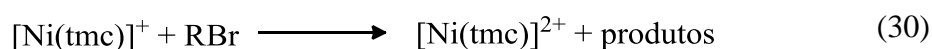
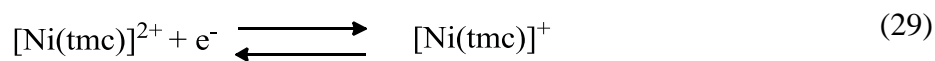


**Figura 4.7** – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na ausência e na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV.s<sup>-1</sup>.



Através da análise gráfica das figuras 4.6 e 4.7, observa-se que a intensidade de corrente de pico catódica do complexo de níquel (II) aumenta com o aumento da concentração do bromoéster **1a**, ao mesmo tempo que os potenciais de pico catódico se deslocam para valores ligeiramente mais negativos à medida que aumenta a velocidade de varrimento de potencial. Verifica-se também que o pico anódico correspondente à oxidação do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$  ao complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$  desaparece devido ao consumo químico do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ , ou seja, o complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$  que se forma reage com o substrato na sua totalidade.

A corrente catalítica,  $I_c$ , observada deve-se à regeneração do complexo de Ni (II) após a reação com o bromoéster **1a**, de acordo com o seguinte mecanismo:



onde RBr representa o bromoéster **1a**.

Os resultados observados parecem sugerir que a reação entre o bromoéster **1a** e o complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$  eletrogerado é sempre rápida (desaparecimento do pico anódico correspondente à oxidação) e que a regeneração do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$  é também um processo rápido (aumento da intensidade de corrente catódica para a redução do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$  na presença do bromoéster **1a**).

Na ausência do complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ , observou-se que os bromoésteres **1a** e **1b** apresentam um pico de redução irreversível a potenciais inferiores a  $-1,50 \text{ V vs Ag/AgCl}$  nas mesmas condições experimentais

Os dados obtidos nas experiências efetuadas são ilustrados nas tabelas 4.4 e 4.5. A tabela 4.4 apresenta os valores da razão  $I_c/I_d$  para as diferentes concentrações de substrato às velocidades de varrimento de potencial indicadas. Na tabela 4.5 são apresentados os valores resultantes do cálculo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_{cat}$ ) para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  na presença de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  do bromoéster **1a**, nos diferentes líquidos iônicos. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem foi calculada a partir da equação 31:

$$m = \left( \frac{1}{0,4463} \right) \times \left( \frac{RT C_2 k_{cat}}{nF} \right)^{1/2} \quad (31)$$

onde  $m$  representa o declive da reta obtida pelo gráfico  $i_c/i_d$  vs  $v^{1/2}$ ,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  a temperatura em kelvin,  $C_2$  a concentração de substrato,  $n$  o número de eletrões envolvidos no processo e  $F$  a constante de Faraday.

**Tabela 4.4** – Valores da razão  $i_c/i_d$  obtidos por voltametria cíclica para a redução de uma solução de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a**, nos diferentes líquidos iónicos às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

Líquido Iónico	$v$ (mV/s)	$i_c/i_d^{(a)}$	
		$2 \times 10^{-3}$ M	$5 \times 10^{-3}$ M
[Ch][NTf <sub>2</sub> ]	20	-	6,55
	50	4,64	6,92
	100	3,26	7,31
	150	-	6,63
	200	3,27	6,10
	400	-	7,52
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	20	4,99	9,44
	50	4,93	8,85
	100	4,88	8,80
	150	4,58	8,24
	200	4,51	8,12
	400	4,65	6,90

(a)  $i_c$  = intensidade de corrente de pico catódico do complexo de níquel (II) na presença de substrato;  $i_d$  = intensidade de corrente de pico catódico do complexo de níquel (II) na ausência de substrato.

**Tabela 4.5** – Valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> do bromoéster **1a**, nos diferentes líquidos iônicos.

Líquido Iônico	$k_{cat}$ (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>
[Ch][NTf <sub>2</sub> ]	52
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	116

(a)  $k_{cat}$  = Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

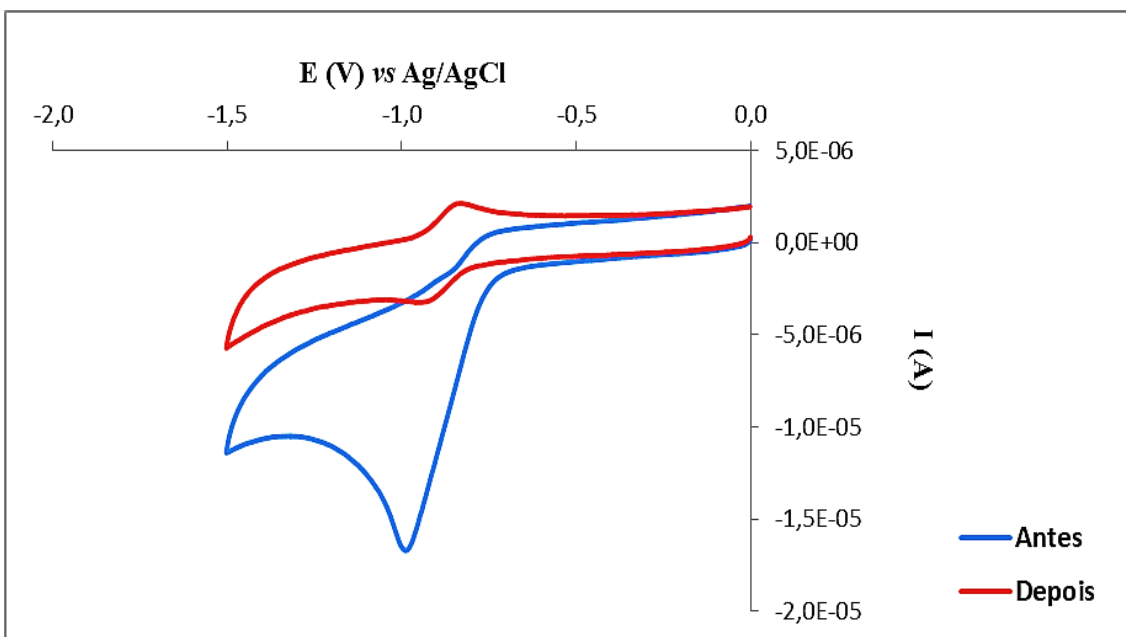
Com base nos dados apresentados na tabela 4.4, podemos concluir que a extensão da reação catalítica aumenta à medida que aumenta a concentração de substrato para uma dada concentração de catalisador. Além disso, verifica-se que os valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem apresentados na tabela 4.5 sugerem que a extensão da reação catalítica é maior no líquido iônico [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] do que no líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>].

#### 4.4. Eletrólises exaustivas a potencial controlado do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença do bromoéster **1**

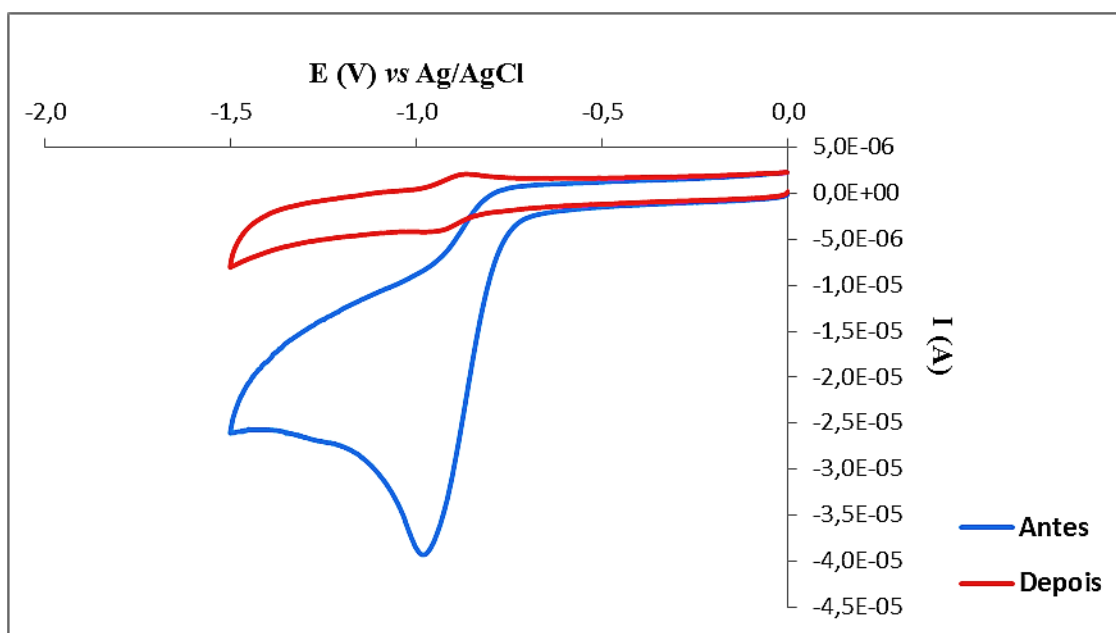
Foram efetuadas eletrólises exaustivas a potencial controlado para misturas do complexo [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença dos bromoésteres **1a** e **1b** nos líquidos iônicos [Ch][NTf<sub>2</sub>] e [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

Todas as eletrólises foram realizadas numa célula de três elétrodos. O eletrodo de trabalho utilizado foi um eletrodo de feltro de carbono (FC), o de referência o eletrodo Ag/AgCl/3 mol.dm<sup>-3</sup> KCl e o secundário uma barra de grafite. Para os ensaios de voltametria cíclica realizados no início de cada eletrólise foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo. Estes ensaios permitiram determinar o potencial a aplicar durante a eletrólise.

As figuras 4.8 e 4.9 apresentam os voltamogramas cíclicos para uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> e  $5,0 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> de [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub>, respetivamente, na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> do bromoéster **1a** no líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>], antes e depois da eletrólise, a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 4.8** – Voltamogramas cíclicos para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>3</sup> de [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>3</sup> do bromoéster **1a** no líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>] a uma velocidade de varrimento de 100 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 4.9** – Voltamogramas cíclicos para a redução de uma solução  $5,0 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>3</sup> de [Ni(tmc)]Br<sub>2</sub> na presença de  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>3</sup> do bromoéster **1a** no líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>] a uma velocidade de varrimento de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

Analisando graficamente as figuras 4.8 e 4.9, observa-se, no final da eletrólise, a redução completa do substrato e a regeneração do catalisador.

Para determinar qual o potencial a utilizar durante a eletrólise escolheu-se um valor 100 mV após o potencial do pico de redução do catalisador na presença de cada um dos haletos insaturados. Foram ainda traçadas curvas de intensidade de corrente elétrica em função do tempo que permitiram determinar o número de elétrons transferidos por molécula de bromoéster consumida durante a eletrólise.

No final de cada eletrólise efetuou-se a extração dos produtos resultantes da eletrólise da mistura da reação. Os produtos da eletrólise foram identificados e quantificados por espectroscopia de ressonância magnética de próton.

Na tabela 4.6 são apresentados os valores de  $n$  e os respectivos rendimentos dos produtos resultantes das eletrólises.

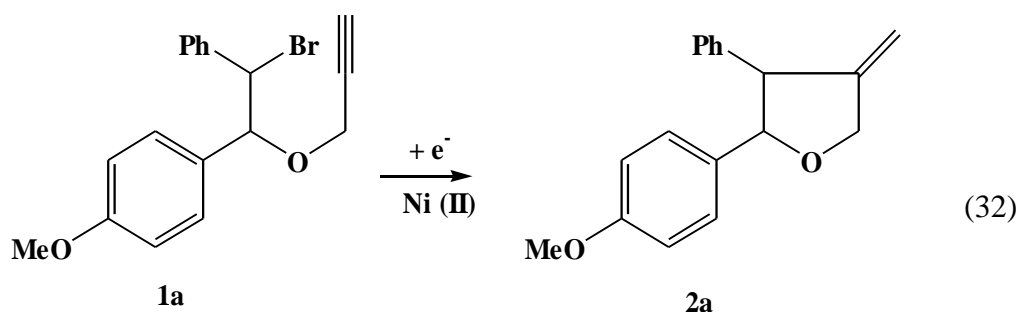
**Tabela 4.6** – Resultados das eletrólises exaustivas a potencial controlado para a redução dos bromoésteres **1a** e **1b** pelo complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^-$  eletrogerado nos líquidos iónicos.

Experiência	$[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ (mol.dm <sup>-3</sup> )	$[\text{Rbr}]$ (mol.dm <sup>-3</sup> )	Líquido Iónico	$n^{(a)}$	Produtos, (%) <sup>(b)</sup>
RBr = 1-[2-bromo-2-fenil-1-(prop-2'-iniloxi)etil]-4-metoxibenzeno ( <b>1a</b> )					<b>2a</b>
1	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0,9	46
2	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	1,1	81
3	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	0,9	57
4	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	1,1	97
5 <sup>(c)</sup>	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	1,2	91
6 <sup>(c)</sup>	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	1,2	97
RBr = 1-bromo-2-metoxi-2-(prop-2'-iniloxi)etil]benzeno ( <b>1b</b> )					<b>2b</b>
7	$9,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	1,3	100

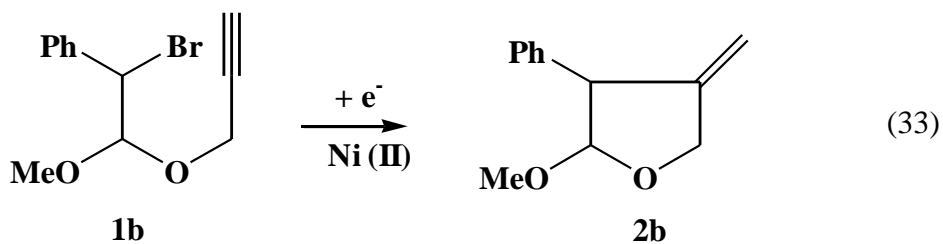
(a) Número de elétrons envolvidos no processo; (b) % = rendimento, em percentagem, do substrato incorporado no respetivo produto; (c) Na presença de 10% de água.

Observando os dados apresentados na tabela 4.6 verifica-se que o número de elétrons envolvidos por molécula de substrato é aproximadamente igual a um, o que significa que a reação de clivagem da ligação bromo-carbono de cada bromoéster catalisada pelo complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]^-$  envolve a transferência de um elétron.

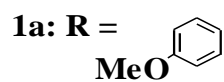
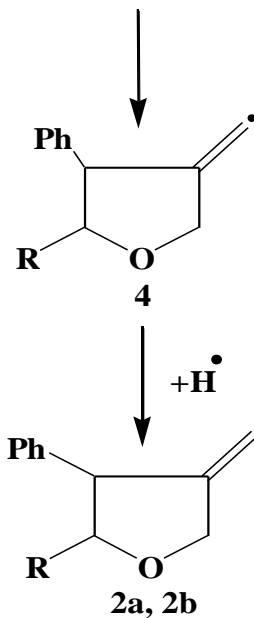
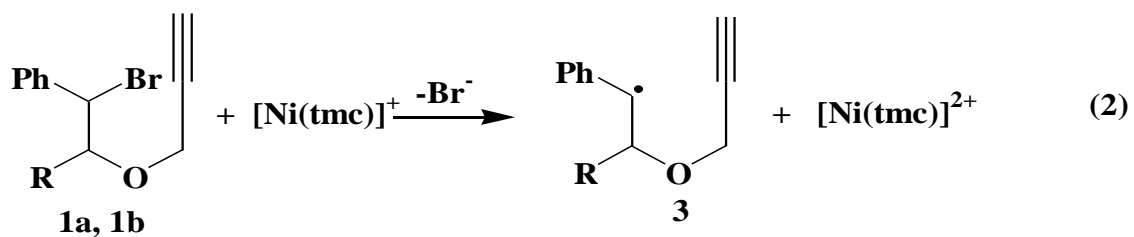
A redução catalítica do bromoéster **1a** deu origem ao produto ciclizado 3-fenil-4-metileno-2-(4'-metoxifenil)-tetra-hidrofurano (**2a**) (equação 32).



Já a redução catalítica do bromoéster **1b** deu origem ao produto ciclizado 3-fenil-4-metileno-2-metoxi-tetra-hidrofurano (**2b**) (equação 33).



Considerando o número de elétrons envolvidos no processo e os produtos obtidos, pode propor-se o seguinte mecanismo para a ciclização eletro-redutiva indireta do substrato **1**:



Pode observar-se que, num primeiro passo, ocorre a redução do complexo de níquel(II) de acordo com a equação 1, formando-se o complexo de níquel(I). Uma vez formado, o complexo de níquel(I) reage com o haleto insaturado 1 formando o radical 3 com regeneração do complexo níquel(II). Seguidamente, o radical 3 originando o radical 4, o qual leva à formação do produto ciclizado 2.

#### 4.5. Caracterização dos eletrólitos poliméricos sólidos

Para os estudos de caracterização dos SPEs foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de Impedância Complexa, Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), Espectroscopia de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Para este estudo foram preparados filmes poliméricos sólidos baseados numa matriz de Pectina (*Genu® tipo USP-200*) dopada com diferentes quantidades do líquido iônico [Ch][NTf<sub>2</sub>]. Todos os filmes de SPEs preparados a partir da matriz de Pectina apresentaram transparência e flexibilidade. Os SPEs foram designados por Pectina<sub>n</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>], em que *n* representa a razão entre a massa de polímero e a massa de líquido iônico. A tabela 4.7 apresenta a composição de todas as amostras preparadas.

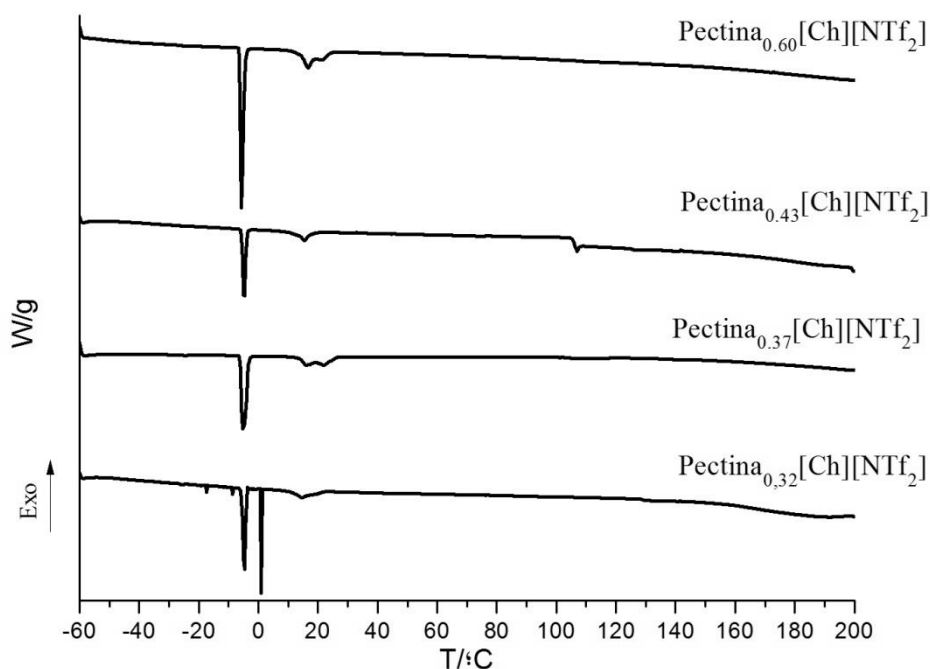
**Tabela 4.7** – Composição dos filmes de SPEs estudados.

<b>Amostras</b>	<b>Pectina (g)</b> <b>± 0,00001</b>	<b>Líquido Iônico (g)</b> <b>± 0,00001</b>
pectina <sub>1,50</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	0,30136	0,20264
pectina <sub>0,60</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	0,30342	0,50825
pectina <sub>0,43</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	0,30327	0,71110
pectina <sub>0,37</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	0,30024	0,80335
pectina <sub>0,32</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	0,30047	0,91415



#### 4.5.1. Estrutura e Morfologia

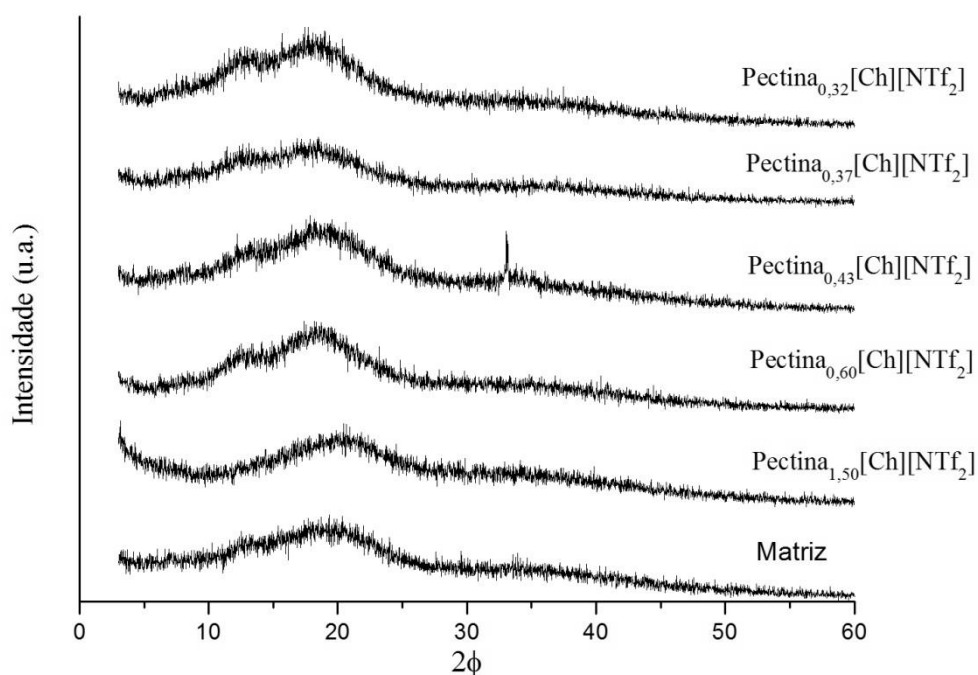
Na figura 4.10 estão representados os resultados referentes às análises de DSC para os sistemas estudados. Os resultados apresentados sugerem que os materiais preparados são semi-cristalinos no intervalo de temperaturas estudado. O pico endotérmico observado entre os  $(-5) - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e comum a todas as amostras, poderá ser explicado pela presença de líquido iônico que não dissolveu totalmente na matriz polimérica. Também comum a todos materiais de SPEs é o pico observado entre os  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e os  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que, possivelmente, poderá corresponder a uma transição sólido-sólido devido ao líquido iônico. Por fim, todos os materiais apresentam sinais de degradação. Os filmes  $\text{Pectina}_{0,60}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$  e  $\text{Pectina}_{0,43}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$  começam a degradar-se a uma temperatura de cerca de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Já o SPE  $\text{Pectina}_{0,37}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$  apresenta um início de degradação a uma temperatura consideravelmente inferior, cerca de  $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por último, o filme polimérico  $\text{Pectina}_{0,32}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$  apresenta uma maior estabilidade dando sinais de degradação a uma temperatura apenas de  $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estes termogramas indicam ainda a ausência de um pico largo a aproximadamente  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provando assim a inexistência de solvente.



**Figura 4.10** – Termogramas de DSC dos sistemas selecionados. Todos os sistemas foram sujeitos a um varrimento num programa de temperaturas entre  $-60$  e  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com uma velocidade de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Estes resultados assemelham-se aos observados por outros autores [43] para polímeros baseados em PEdME ((poli (ethylene glycol) dimethyl ether).

As características morfológicas observadas através dos termogramas dos sistemas selecionados foram confirmadas por Difração de Raio-X (XRD). Nos difratogramas obtidos (figura 4.11) pode observar-se uma similaridade entre todos os sistemas e a matriz polimérica. O SPE Pectina<sub>0,43</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>] apresenta um pico a  $2\phi = 33^\circ$ , que não é observado nos restantes sistemas. Estes resultados confirmam a semi-cristalinidade, ou seja, morfologia predominantemente amorfa dos sistemas selecionados.



**Figura 4.11** – Difratogramas XRD dos sistemas poliméricos selecionados. O intervalo de  $2\phi$  foi de 3 a  $60^\circ$ .

Estes resultados são semelhantes aos observados por outros autores [44] para análises efetuadas em eletrólitos poliméricos baseados em agar.

Os SPEs foram ainda caracterizados morfologicamente por análises de microscopia de força atômica (AFM). A figura 4.12 mostra 5 imagens típicas de AFM para as amostras representadas na figura. Analisando topograficamente as mesmas pode verificar-se que a rugosidade média das amostras de SPEs aumenta de acordo com a quantidade de líquido iónico adicionado, isto é, quanto mais líquido iónico maior a rugosidade da superfície dos filmes poliméricos. Facto que pode ser confirmado pelos dados apresentados na tabela 4.8, onde se podem observar os valores da rugosidade média obtida para as amostras apresentadas na figura 4.12.

**Tabela 4.8** – Rugosidade média obtida para as amostras de SPEs selecionadas.

Amostra	Rugosidade média (nm)
Pectina	20,3
Pectina <sub>1,50</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	259,0
Pectina <sub>0,43</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	376,3
Pectina <sub>0,37</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	427,7
Pectina <sub>0,32</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	573,2

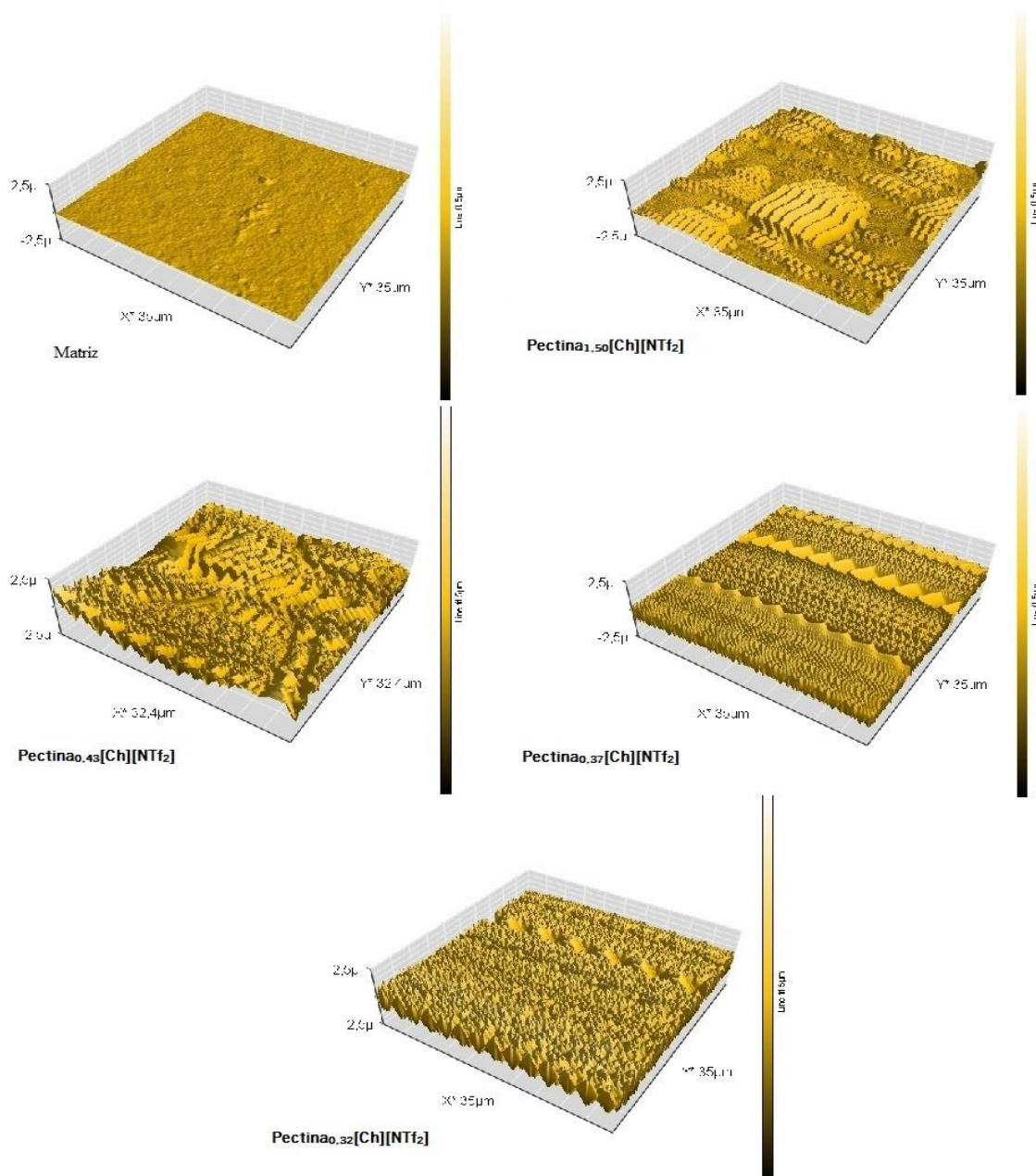
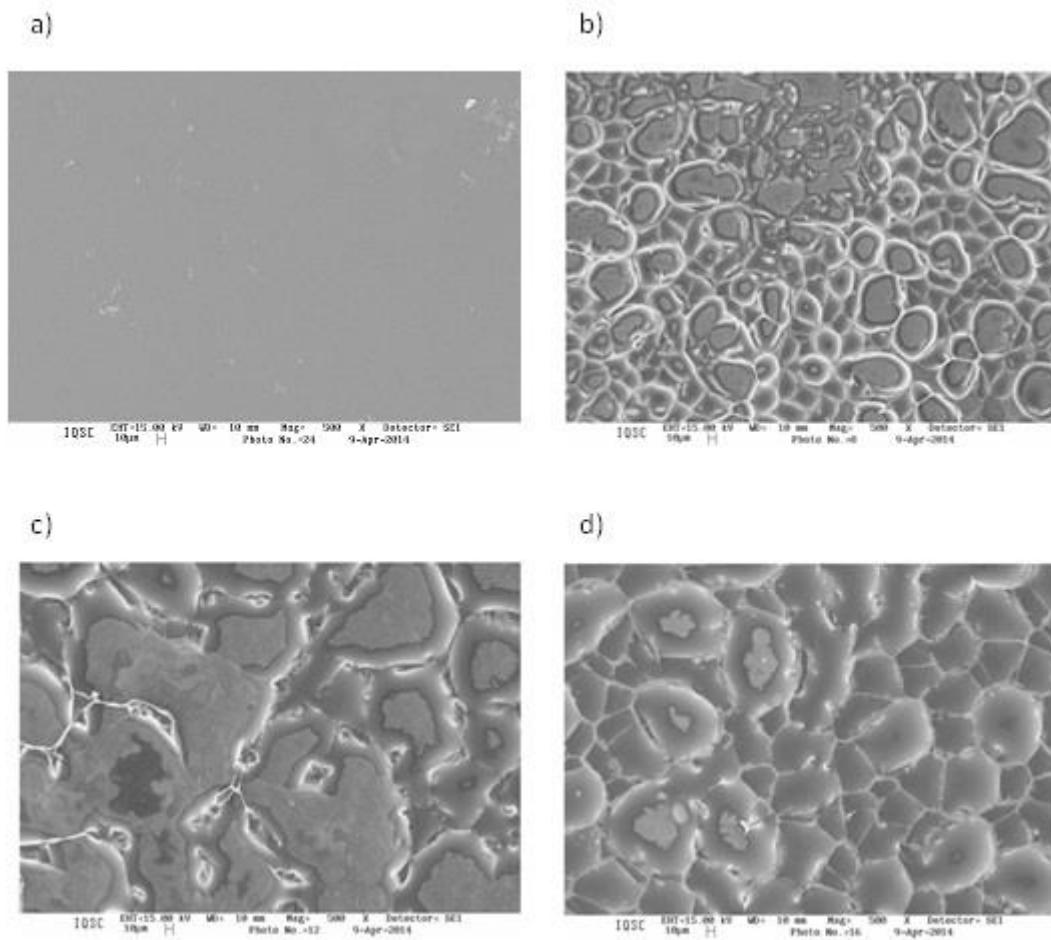


Figura 4.12 – Imagens AFM dos SPEs selecionados.

Pelas imagens SEM obtidas (figura 4.13), pode observar-se a presença de pequenos aglomerados na superfície dos filmes de SPEs, o que significa que o líquido iónico poderá não estar completamente dissolvido na matriz polimérica. Este facto poderá justificar os valores relativamente baixos de condutividade iónica, uma vez que a amostra  $\text{Pectina}_{0,43}[\text{Ch}][\text{NTF}_2]$ , imagem c) da figura 4.13, parece ser aquela que menos aglomerados apresenta e que mostra melhores valores de condutividade iónica quer à temperatura ambiente quer a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.13** – Imagens SEM obtidas para os SPEs: a) Matriz Pectina; b) Pectina<sub>0.60</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>]; c) Pectina<sub>0.43</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>]; d) Pectina<sub>0.37</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>].

#### 4.5.2. Condutividade Iônica

Foram efetuados estudos sobre a condutividade iônica dos SPEs sintetizados em função da quantidade de líquido iônico adicionado e da variação da temperatura.

A amostra Pectina<sub>0.43</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>] apresenta uma variação linear do logaritmo da condutividade em função da temperatura, significando assim a não ocorrência de qualquer transição de fase. O SPE é predominantemente amorfo como já foi confirmado anteriormente. A figura 4.14 apresenta o gráfico do logaritmo da condutividade em função da temperatura para esta mesma amostra.

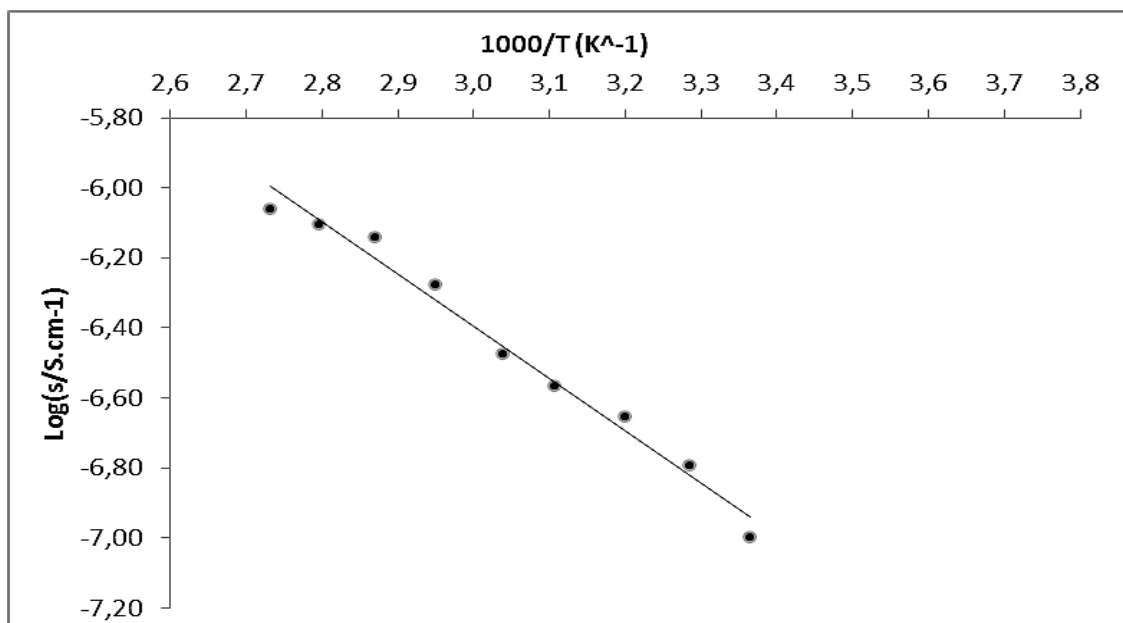


Figura 4.14 – Variação da condutividade iônica em função da temperatura para a amostra Pectina<sub>0,43</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>].

Na tabela 4.9 pode observar-se que a condutividade iônica aumenta com a quantidade de líquido iônico adicionado, a uma temperatura de 25 °C. O mesmo acontece a 90 °C mas apenas para as três primeiras amostras. O aumento da temperatura faz também aumentar a condutividade iônica, o que seria de esperar pois a resistência do material diminui com o aumento da mesma.

De uma maneira geral, a adição de líquido iônico significa que houve um aumento do número de espécies iônicas presentes, o que se deveria traduzir num aumento da condutividade iônica total, o que se verifica apesar de não ser um aumento significativo.

Comparativamente a outros SPEs baseados em outros materiais [45], os valores de condutividade apresentados são inferiores àqueles que eram esperados. Para aplicações em dispositivos eletrônicos tais como baterias, os SPEs terão de apresentar valores de condutividade iônica numa ordem de grandeza superior a  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> [45,46]. No entanto, os valores de condutividade observados nos sistemas estudados são satisfatórios para a aplicação destes materiais em outros dispositivos que requerem valores mais baixos de condutividade, como por exemplo em janelas inteligentes.

**Tabela 4.9** – Valores de condutividade iónica dos eletrólitos poliméricos dopados com líquido iónico, a 25 °C e a 90 °C.

Amostra	$\sigma_{T=25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{T=90\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (S.cm <sup>-1</sup> )
pectina <sub>1,50</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	$4,43 \times 10^{-8}$	$4,07 \times 10^{-8}$
pectina <sub>0,60</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	$1,00 \times 10^{-7}$	$8,68 \times 10^{-7}$
pectina <sub>0,43</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	$1,43 \times 10^{-6}$	$6,03 \times 10^{-5}$
pectina <sub>0,37</sub> [Ch][NTf <sub>2</sub> ]	$1,45 \times 10^{-6}$	$2,55 \times 10^{-6}$

Observando ainda a tabela 4.9, pode verificar-se que a amostra pectina<sub>0,43</sub>[Ch][NTf<sub>2</sub>] é a que apresenta melhores valores de condutividade a 25 e a 90 °C. Este fator pode ser explicado pela imagem SEM (figura 4.13, c) deste material, onde se observa uma melhor dissolução do líquido iónico comparativamente aos restantes materiais apresentados. Facto este, e como já foi dito anteriormente, que faz aumentar os níveis de condutividade do material, pois este apresenta-se como um sistema mais homogéneo em que o líquido iónico está mais e melhor distribuído na cadeia polimérica.

## Conclusão

Os resultados observados permitem concluir que a ciclização eletroreduziva indireta dos haletos insaturados **1a** e **1b** utilizando como mediador de transferência eletrónica o complexo  $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$  nos líquidos iónicos estudados é possível levando à formação dos produtos cíclicos **2a** e **2b**. Os rendimentos dos produtos obtidos nas eletrólises exaustivas a potencial controlado foram, em geral, elevados, o que sugere que este método pode constituir uma alternativa não poluente aos métodos sintéticos convencionais. Uma das vantagens mais importantes deste método é o facto de evitar a utilização de reagentes tóxicos como os solventes orgânicos convencionais.

Quando introduzidos em polímeros como a pectina, estes líquidos iónicos biodegradáveis formam filmes transparentes, flexíveis, térmica e electroquimicamente estáveis, semi-cristalinos e com moderada condutividade iónica. No entanto, em alguns casos não se verificou a completa dissolução do líquido iónico na matriz polimérica. Este facto leva a crer que se tal não tivesse acontecido e este se tivesse dissolvido na totalidade, os resultados relativos à condutividade poderiam ser mais satisfatórios.

Considerando tais resultados é factível pensar em possíveis aplicações destes líquidos iónicos em síntese orgânica, catálise e bio-catálise como substitutos de solventes convencionais que são tóxicos ou apresentam alguma toxicidade. Os materiais de SPEs sintetizados e dopados com líquido iónico podem ser aplicados, entre outros, em dispositivos electrocrómicos, medico-farmacêuticos e sensores.



## Referências Bibliográficas

- [1] – T. Phuong T. Pham, Chul-Woong Cho, Yeoung-Sang Yun, *Water Research*, 44 (2010) 352.
- [2] – K. Fujita, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Chem. Commun.*, 38 (2005) 4804.
- [3] – K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2004) 93.
- [4] – H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [5] – A. Kokorin, *Ionic liquids: Applications and perspectives*, InTech, Croatia, 2011.
- [6] – Fernando M.C.G.P. Azevedo, *Redução eletroquímica de complexos de Níquel (II) com bases de Schiff e estudos de reatividade das espécies formadas*, Tese de Doutorado, Porto, 1996.
- [7] – J.J. Zuckerman, A.D. Norman, *Inorganic Reactions and Methods*, Wiley-VCH, 16 (1993).
- [8] – O.N. Efimov, V.V. Strelets, *Coordination Chemistry Reviews*, 99 (1990) 15.
- [9] – D. Lexa, J.M. Savéant, K.B. Su, D.L. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 6464.
- [10] – M. Hammouche, D. Lexa, M. Mommenteau, J.M. Savéant, *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1991) 8455.
- [11] – D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 643.
- [12] – C.P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchiat, J.M. Savéant, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 87 (1978) 39.
- [13] – J.H. Esperson, M.S. Ram, A.J. Bacak, *Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6892.
- [14] – M.S. Ram, A. Bacak, J.H. Esperson, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3267.
- [15] – C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science – The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press (1990).
- [16] – C.J. Brinker, *Journal on Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 31.

- [17] – F.M. Gray, *Polymer Electrolytes*, School of Chemistry, University of St. Andrews, Uk. The Royal Society of Chemistry (1997).
- [18] – V.P.R. Silva, V. Caliman, G.G. Silva, *Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico*, Departamento de Química, UFMG, Ciência e Tecnologia, 15 (2005) 249.
- [19] – A. Ölcer, T. Reich, *Cyclic voltammetry study of uranium in room-temperature ionic liquids*, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz-Germany, (2009) 18.
- [20] – S.I. Nikitenko, C. Cannes, C. Le Naour, P. Moisy, D. Trubert, *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 9497.
- [21] – P. Giridhar, K.A. Venkatesan, S. Subramaniam, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, *Radiochimica Acta*, 94 (2006) 415.
- [22] – Y. Suzuki, T. Nankawa, T. Ozaki, T. Ohnoki, A.J. Francis, Y. Enokida, I. Yamamoto, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44 (2007) 1227.
- [23] – C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal (1993).
- [24] – R. Greef, R. Peat, M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 3<sup>a</sup> ed., Ellis Horwood Limited, Chichester (1993).
- [25] – J.E.B Randels, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 327.
- [26] – A. Ševčík, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
- [27] – R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem. Commun.*, 36 (1964) 706.
- [28] – C.J.R. Silva, *Preparação e Caracterização de Eletrólitos Poliméricos*, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho (1996).
- [29] – F.M.R. Pereira, *Espectroscopia de Impedância aplicada à caracterização de células parasitadas numa plataforma de microfluídica*, Tese Mestrado, Universidade Nova de Lisboa (2012).

- [30] – P.C.V. Barbosa, *Desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos sólidos*, Tese Doutorado, Universidade do Minho (2010).
- [31] – D.L. Chinaglia, G. Gozzi, R.A.M. Alfaro, R. Hessel, *Impedance spectroscopy used in a teaching lab*, Dep. Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Univ. Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, SP, Brasil (2009).
- [32] – C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 2 (1973).
- [33] – E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory: Experiment and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey (2005).
- [34] – C.F. Gonçalves, *Novos Materiais: Síntese, crescimento e propriedades físicas*, Tese Mestrado, Universidade do Minho (2005).
- [35] - T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd ed., Chichester, John Wiley & Sons (1995).
- [36] - E.L. Charsley, S.B. Warrington, *Thermal analysis; Techniques and applications*, Cambridge, Royal Society of Chemistry (1992).
- [37] – P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press Inc., New York (2010).
- [38] – R.A. Wilson, H.A. Bullen, *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory of Atomic Force Microscopy (AFM)*, Department of Chemistry, Northern Kentucky University (2006).
- [39] – J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3<sup>a</sup> ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nova Iorque (2003).
- [40] – B. Bosnich, M.L. Tobe, G.A. Webb, *Inorganic Chemistry*, 4 (1965) 1109.
- [41] – S.C. Roy, S. Adhikari, *Tetrahedron*, 45 (1993) 8415.
- [42] – J.M. Savéant, E. Viannelo, *Electrochimica Acta*, 10 (1965) 905.

- [43] – L.T. Costa, R.L. Lavall, R.S. Borges, J. Rieumont, G.G. Silva, M.C.C. Ribeiro, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1568.
- [44] – R. Leones, F. Sentanin, L.C. Rodrigues, I.M. Marrucho, J.M.S.S. Esperança, A. Pawlicka, M.M. Silva, *Express Polymer Letters*, vol.6, 12 (2012) 1007.
- [41] – R. Leones, L.C. Rodrigues, A. Pawlicka, J.M.S.S. Esperança, M.M. Silva, *Electrochemistry Communications*, 22 (2012) 189.
- [46] – C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics*, 11 (1983) 91.

# *Anexo I*



# Experiência 2



```

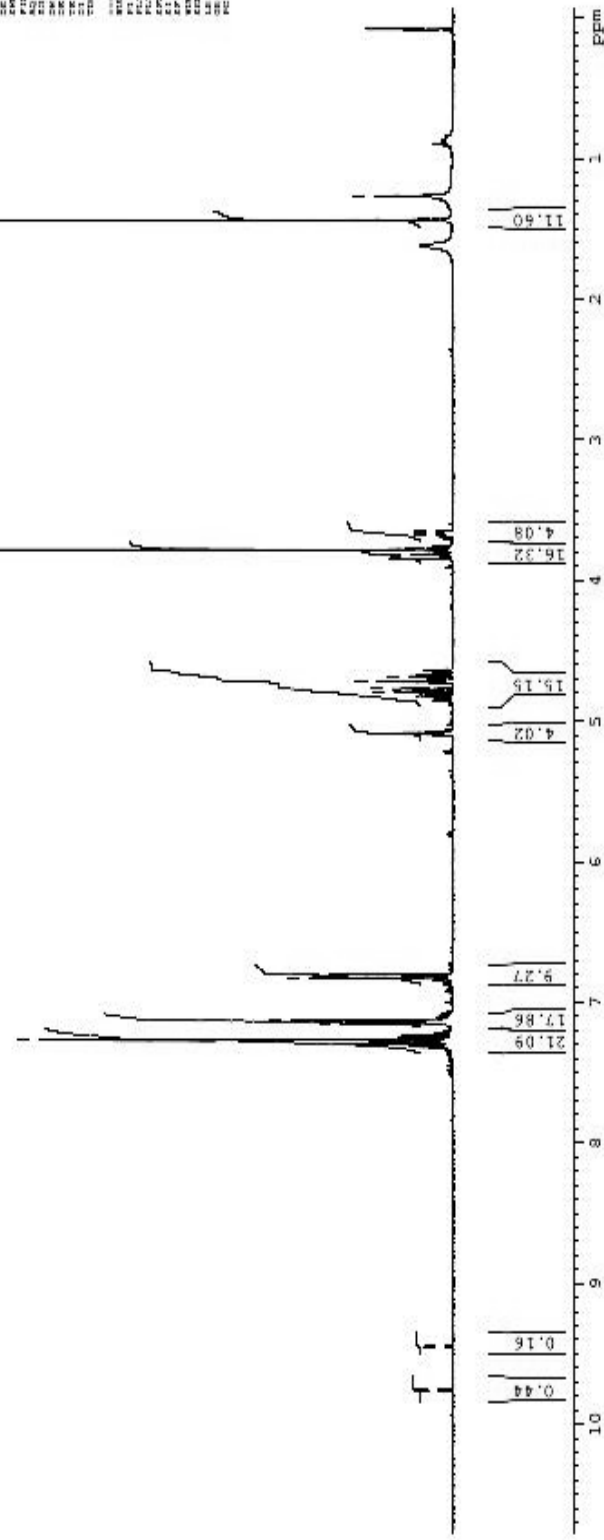
NAME: 13 810 8115_0010
PROCNO: 1
F2: 1
F3: 1
F4: 1
F5: 1
F6: 1
F7: 1
F8: 1
F9: 1
F10: 1
F11: 1
F12: 1
F13: 1
F14: 1
F15: 1
F16: 1
F17: 1
F18: 1
F19: 1
F20: 1
F21: 1
F22: 1
F23: 1
F24: 1
F25: 1
F26: 1
F27: 1
F28: 1
F29: 1
F30: 1
F31: 1
F32: 1
F33: 1
F34: 1
F35: 1
F36: 1
F37: 1
F38: 1
F39: 1
F40: 1
F41: 1
F42: 1
F43: 1
F44: 1
F45: 1
F46: 1
F47: 1
F48: 1
F49: 1
F50: 1
F51: 1
F52: 1
F53: 1
F54: 1
F55: 1
F56: 1
F57: 1
F58: 1
F59: 1
F60: 1
F61: 1
F62: 1
F63: 1
F64: 1
F65: 1
F66: 1
F67: 1
F68: 1
F69: 1
F70: 1
F71: 1
F72: 1
F73: 1
F74: 1
F75: 1
F76: 1
F77: 1
F78: 1
F79: 1
F80: 1
F81: 1
F82: 1
F83: 1
F84: 1
F85: 1
F86: 1
F87: 1
F88: 1
F89: 1
F90: 1
F91: 1
F92: 1
F93: 1
F94: 1
F95: 1
F96: 1
F97: 1
F98: 1
F99: 1
F100: 1
  
```

1.438  
1.267

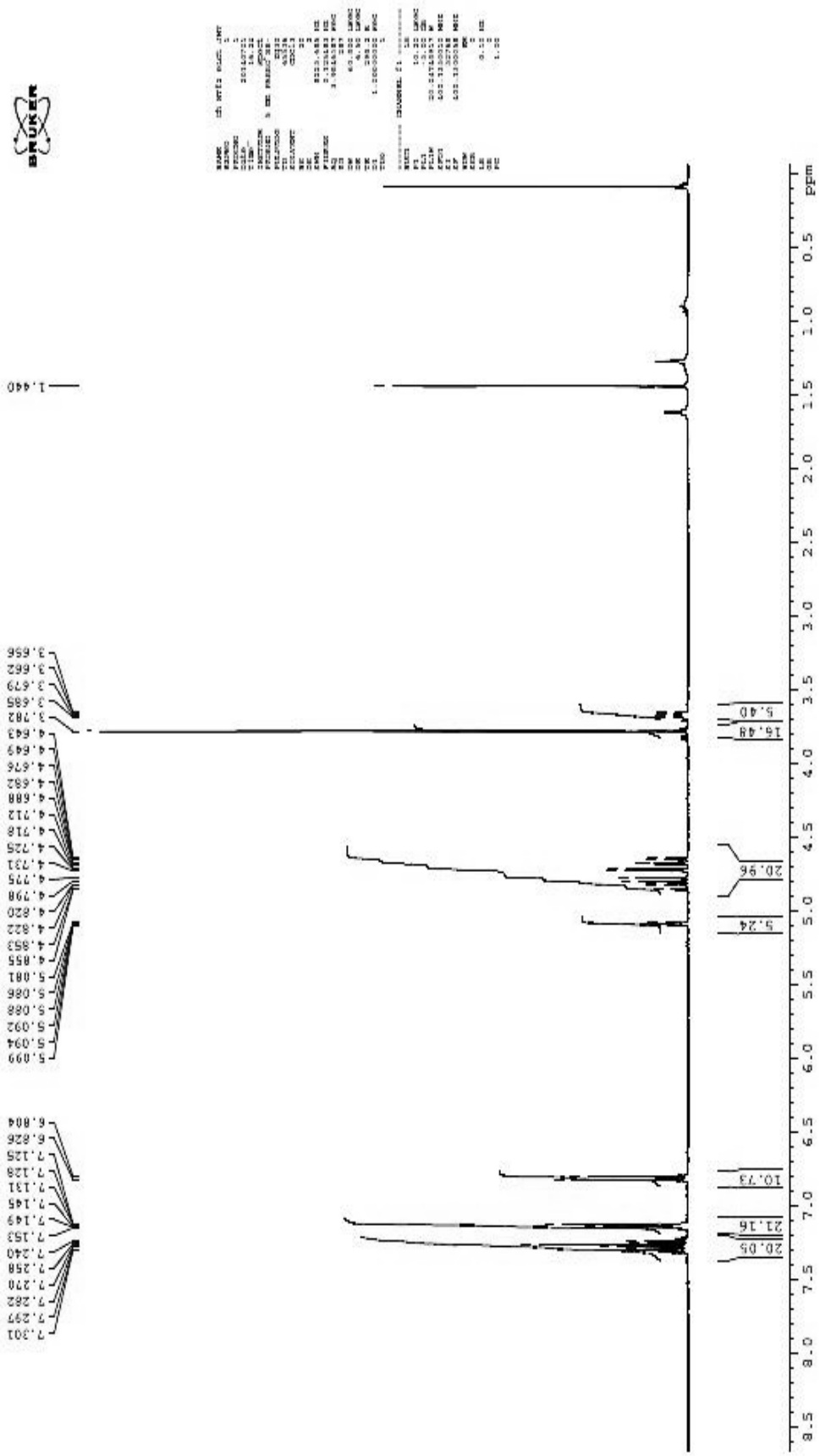
3.554  
3.559  
3.677  
3.683  
3.781  
3.787  
3.813  
3.844  
4.680  
4.716  
4.723  
4.773  
4.796  
5.085  
5.092

6.802  
6.824  
7.129  
7.143  
7.147  
7.151  
7.270  
7.299

9.434  
9.454  
9.755  
9.768



# Experiência 4





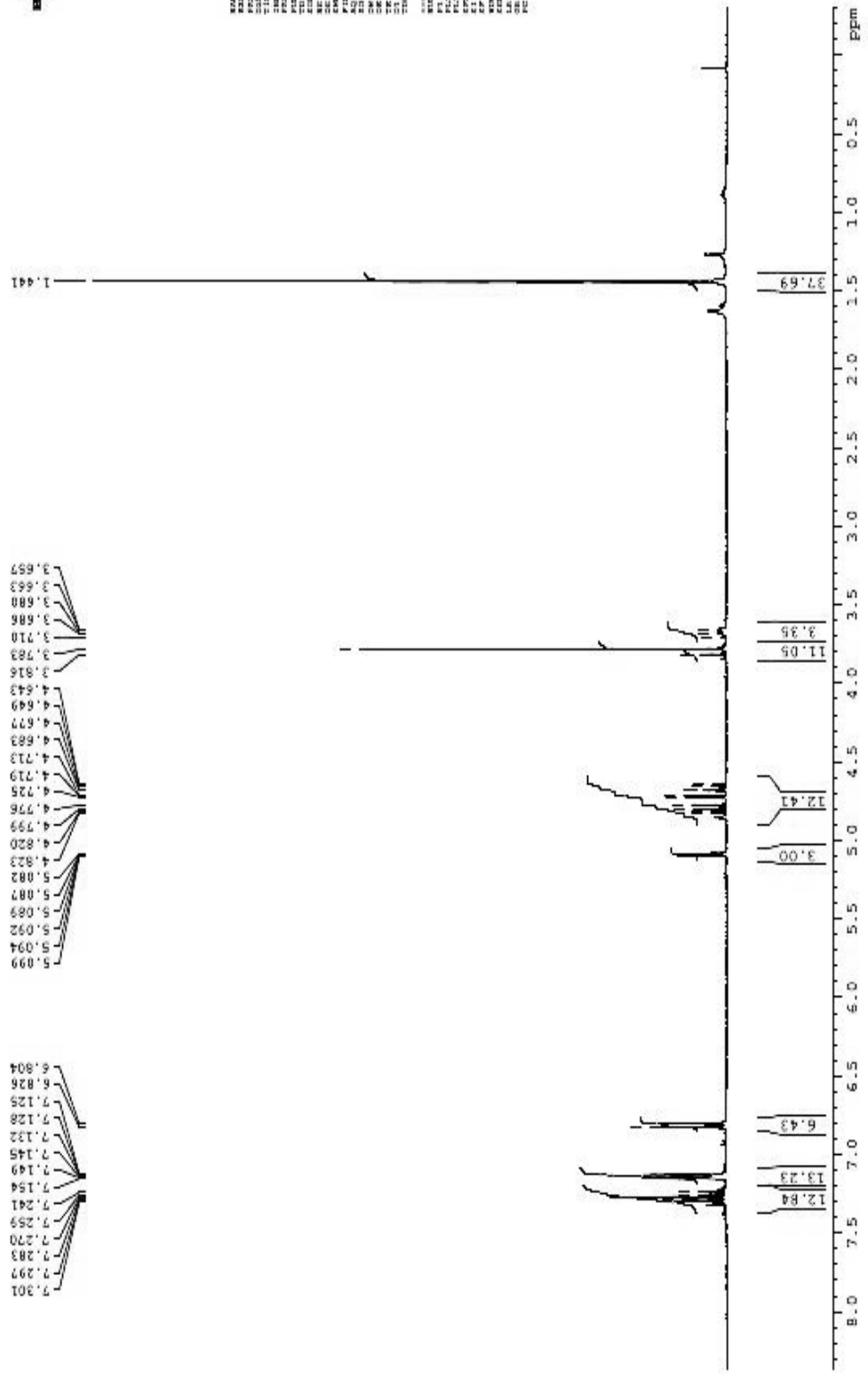




```

NAME: 05_MF_01_0001
PROCNO: 1
F2: 500.13
F1: 101.25
AQ: 1.17733
RG: 327.500
SOLVENT: DMSO
D1: 1.50000000
AQ2: 0.10000000
AQ3: 0.10000000
AQ4: 0.10000000
AQ5: 0.10000000
AQ6: 0.10000000
AQ7: 0.10000000
AQ8: 0.10000000
AQ9: 0.10000000
AQ10: 0.10000000
AQ11: 0.10000000
AQ12: 0.10000000
AQ13: 0.10000000
AQ14: 0.10000000
AQ15: 0.10000000
AQ16: 0.10000000
AQ17: 0.10000000
AQ18: 0.10000000
AQ19: 0.10000000
AQ20: 0.10000000
AQ21: 0.10000000
AQ22: 0.10000000
AQ23: 0.10000000
AQ24: 0.10000000
AQ25: 0.10000000
AQ26: 0.10000000
AQ27: 0.10000000
AQ28: 0.10000000
AQ29: 0.10000000
AQ30: 0.10000000
AQ31: 0.10000000
AQ32: 0.10000000
AQ33: 0.10000000
AQ34: 0.10000000
AQ35: 0.10000000
AQ36: 0.10000000
AQ37: 0.10000000
AQ38: 0.10000000
AQ39: 0.10000000
AQ40: 0.10000000
AQ41: 0.10000000
AQ42: 0.10000000
AQ43: 0.10000000
AQ44: 0.10000000
AQ45: 0.10000000
AQ46: 0.10000000
AQ47: 0.10000000
AQ48: 0.10000000
AQ49: 0.10000000
AQ50: 0.10000000
AQ51: 0.10000000
AQ52: 0.10000000
AQ53: 0.10000000
AQ54: 0.10000000
AQ55: 0.10000000
AQ56: 0.10000000
AQ57: 0.10000000
AQ58: 0.10000000
AQ59: 0.10000000
AQ60: 0.10000000
AQ61: 0.10000000
AQ62: 0.10000000
AQ63: 0.10000000
AQ64: 0.10000000
AQ65: 0.10000000
AQ66: 0.10000000
AQ67: 0.10000000
AQ68: 0.10000000
AQ69: 0.10000000
AQ70: 0.10000000
AQ71: 0.10000000
AQ72: 0.10000000
AQ73: 0.10000000
AQ74: 0.10000000
AQ75: 0.10000000
AQ76: 0.10000000
AQ77: 0.10000000
AQ78: 0.10000000
AQ79: 0.10000000
AQ80: 0.10000000
AQ81: 0.10000000
AQ82: 0.10000000
AQ83: 0.10000000
AQ84: 0.10000000
AQ85: 0.10000000
AQ86: 0.10000000
AQ87: 0.10000000
AQ88: 0.10000000
AQ89: 0.10000000
AQ90: 0.10000000
AQ91: 0.10000000
AQ92: 0.10000000
AQ93: 0.10000000
AQ94: 0.10000000
AQ95: 0.10000000
AQ96: 0.10000000
AQ97: 0.10000000
AQ98: 0.10000000
AQ99: 0.10000000
AQ100: 0.10000000

```



Experiencia 6



# *Anexo II*

## Frases de Segurança (S) e frases de Risco (R)

### N,N'-dimetilformamida (DMF)

R20/21: nocivo por inalação e em contato com a pele.

R36: irritante para os olhos.

R61: risco durante a gravidez com efeitos adversos para o feto.

S45: em caso de acidente ou de indisposição consultar imediatamente o médico.

S53: evitar a exposição obter instruções especiais antes da utilização.

### Sulfato de Magnésio

Não aplicável.

### Glicerol

S24/25: evitar contato com a pele e com os olhos.

### Pectina

R42: Pode causar sensibilização por inalação.

S 22/23: Não se devem respirar as poeiras e aerossóis.

S 24/25: Evitar contacto com a pele e olhos.

S 36/37: Usar luvas e vestuário de proteção adequado.