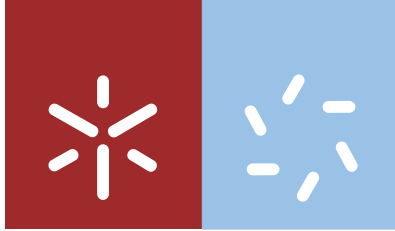


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Maria João Carneiro Neto

Aplicações eletroquímicas de eletrólitos baseados em líquidos iónicos



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Maria João Carneiro Neto

Aplicações eletroquímicas de eletrólitos baseados em líquidos iónicos

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 2013

DECLARAÇÃO

Nome: Maria João Carneiro Neto

Endereço eletrónico: PG19026@alunos.uminho.pt

Título da Tese de Mestrado: Aplicações eletroquímicas de eletrólitos baseados em líquidos iónicos

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

Ano de conclusão: 2013

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

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

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras Professora Maria José Medeiros e Professora Manuela Silva pelas contribuições significativas prestadas no desenvolvimento deste projeto, por todo o apoio e disponibilidade demonstrado ao longo deste trabalho e por terem feito tudo o que estava ao seu alcance para que eu tivesse a melhor formação possível.

Ao Doutor José Esperança por me ter recebido e guiado durante a minha estadia no ITQB. A todos os colegas de laboratório agradeço a simpatia com que me receberam.

Gostaria também de agradecer à Doutora Ana Paula Esteves pelo apoio e disponibilidade demonstrada.

Aos meus pais e ao meu irmão agradeço todo o apoio e compreensão que me têm dado ao longo destes anos.

Resumo

Aplicações eletroquímicas de eletrólitos baseados em líquidos iônicos

Os bio-solventes são solventes biodegradáveis, o que significa que após o seu uso podem ser decompostos pelos microorganismos presentes no meio ambiente. Para evitar o uso dos solventes orgânicos voláteis novos solventes têm sido desenvolvidos e utilizados como é o caso dos fluidos supercríticos e mais recentemente os líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos são sais, líquidos à temperatura ambiente, que são conhecidos pelo seu excelente desempenho como eletrólitos, com condutividade iônica e estabilidade eletroquímica e térmica elevada. Estes meios apresentam a vantagem de serem menos tóxicos e podem constituir assim uma alternativa eficaz em relação aos solventes orgânicos convencionais. Os líquidos iônicos podem ser também utilizados na preparação de eletrólitos poliméricos sólidos (SPEs) que consistem num sal dissolvido numa matriz polimérica formando uma solução sólida condutora de iões. A elevada estabilidade, baixo custo de produção e a possibilidade de construir células com arquiteturas inovadoras apresentadas pelos eletrólitos poliméricos tornou-os candidatos à substituição em aplicações comerciais, dos eletrólitos sólidos e líquidos anteriormente testados. Recentemente, a síntese de SPEs baseados em polímeros naturais tem atraído bastante atenção. O interesse nestes materiais resulta da sua biodegradabilidade, baixo custo de produção e boas propriedades físicas e químicas.

Neste trabalho foram realizados estudos sobre o comportamento eletroquímico de compostos modelo nos líquidos iônicos com vista à sua futura aplicação em electrossíntese. É também descrita a síntese e caracterização de SPEs baseados em polímeros naturais (gellan gum), líquidos iônicos e sais de lantanídeo (triflato de érbio). Os SPEs sintetizados foram caracterizados em relação à sua estrutura e morfologia, condutividade iônica e estabilidade eletroquímica.

Abstract

Electrochemical applications of electrolytes based on ionic liquids

The bio-solvents are bio-degradable solvents, which means that after used can be decomposed by microorganisms present in the environment.

To avoid the use of volatile organic solvents, new solvents have been developed and used, as is the case for supercritical fluids and more recently ionic liquids. Ionic liquids are salts, liquid at room temperature, which are known for their excellent performance as electrolytes with ionic conductivity and high thermal and electrochemical stability. Those media have the advantage that they are less toxic and can thus constitute an efficient alternative compared to conventional organic solvents. Ionic liquids may also be used in the preparation of solid polymer electrolytes (SPEs) comprising a salt dissolved in a polymer matrix forming a solid ion-conducting solution. The high stability, low production cost and possibility to build cells with innovative architectures presented by polymer electrolyte became candidates for replacement in the commercial applications of solid electrolytes and fluids previously tested. Recently, the synthesis of SPEs based on natural polymers has attracted much attention. The interest in these materials results from their biodegradability, low production cost and good physical and chemical properties. In this work, we have studied the electrochemical behavior of model compounds in ionic liquids with a view to future application in electrosynthesis. It is also described the synthesis and characterization of SPEs based on natural polymers (gellan gum) ionic liquids and lanthanide salts (erbium triflate). The SPEs have been characterized with respect to their structure and morphology, ionic conductivity and electrochemical stability.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	V
Abstract	VII
Siglas e Abreviaturas	XIII
Índice de figuras	XV
Índice de tabelas	XIX

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Bio-solventes.....	3
1.2 Líquidos iônicos.....	4
1.3. Catálise eletroquímica.....	7
1.3.1 Princípios gerais.....	7
1.3.2 Catálise redox.....	8
1.3.3 Catálise química.....	8
1.4 Aplicações.....	9
1.5 Eletrólitos poliméricos sólidos.....	14

Capítulo 2 – Fundamentos teóricos

2.1 Métodos eletroquímicos.....	19
2.1.1 Voltametria cíclica.....	19
2.1.1.1 Transferência eletrônica reversível.....	20
2.1.1.2 Transferência eletrônica irreversível.....	21

2.1.1.3 Transferência eletrônica quase-reversível.....	23
2.1.2 Reações químicas acopladas a processos de transferência eletrônica.....	24
2.1.2.1 Mecanismo do tipo EC.....	24
2.1.2.2 Mecanismo do tipo ECE.....	25
2.1.2.3 Mecanismo catalítico do tipo EC'.....	27
2.1.3 Eletrólises exaustivas a potencial controlado.....	28
2.2 Métodos de caracterização.....	30
2.2.1 Espectroscopia de Impedância Complexa.....	30
2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	31
2.2.3 Espectroscopia de Raios-X (XRD).....	32
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	34
2.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	35

Capítulo 3 – Procedimento experimental

3.1 Instrumentação.....	39
3.2 Células e eletrodos.....	39
3.3 Limpeza do material de vidro e eletrodos.....	42
3.4 Solventes e eletrólitos.....	42
3.5 Síntese dos líquidos iônicos	43
3.6 Reagentes	44
3.7 Voltametria cíclica.....	45
3.8 Eletrólises exaustivas a potencial controlado.....	45
3.9 Extração e análise dos produtos da eletrólise.....	46
3.10 Eletrólitos poliméricos sólidos.....	46
3.10.1 Síntese dos eletrólitos poliméricos sólidos.....	46
3.10.2 Caracterização dos eletrólitos poliméricos sólidos.....	48

3.10.2.1 Espectroscopia de Impedância Complexa.....	49
3.10.2.2 Estabilidade eletroquímica.....	50
3.10.2.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	51
3.10.2.4 Espectroscopia de Raios-X (XRD).....	52
3.10.2.5 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	52
3.10.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	52

Capítulo 4 – Resultados experimentais e discussão

4.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos líquidos iônicos [Ch][NTf ₂], [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] e [C ₂ mim][NTf ₂].....	55
4.2 Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br ₂ nos líquidos iônicos.....	57
4.3 Redução eletroquímica do complexo [Ni(tmc)]Br ₂ na presença do bromoéster 1a	63
4.4 Eletrólises exaustivas a potencial constante do complexo [Ni(tmc)]Br ₂ na presença do bromoéster 1	67
4.5 Caracterização dos eletrólitos poliméricos sólidos.....	72
4.5.1 Estrutura e morfologia.....	72
4.5.2 Condutividade iônica.....	77
4.5.3 Estabilidade eletroquímica.....	79
Conclusão	81
Referências Bibliográficas	82

Siglas e Abreviaturas

RTIL	Líquido iônico à temperatura ambiente
[C ₂ mim][C ₂ SO ₄]	1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato
[Ch][NTf ₂]	(2-hidroxietil)trimetilamônio bis(trifluorometanosulfonil)imida
DSC	calorimetria diferencial de varrimento
SPEs	eletrólitos poliméricos sólidos
A	área do eletrodo
D	coeficiente de difusão
C _o [∞]	concentração da espécie eletroativa no seio da solução
E _p ^c	potencial de pico catódico
E _p ^a	potencial de pico anódico
E _{1/2}	potencial de meia onda
E°	potencial de eletrodo formal
I _p ^c	intensidade de corrente de pico catódico
I _p ^a	intensidade de corrente de pico anódico
I _c	intensidade de corrente de pico do catalisador na presença de substrato
I _d	intensidade de corrente de pico do catalisador na ausência de substrato
ER	eletrodo de referência
ES	eletrodo secundário
ET	eletrodo de trabalho
α _c	coeficiente de transferência eletrônica catódica
k	constante de velocidade
v	velocidade de varrimento de potencial
n	número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo
[Ni(tmc)]Br ₂	brometo de 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanoníquel(II)

RMN	ressonância magnética nuclear
XRD	difração de raios-X
Z	impedância
Z'	componente real da função impedância
Z''	componente imaginária da função impedância
F	constante de faraday
k_m	coeficiente de transporte de massa da espécie eletroativa
q	carga elétrica

Índice de figuras

Figura 1.1 – Exemplos de poluição.

Figura 1.2 – Exemplos de líquidos iônicos à temperatura ambiente simples.

Figura 1.3 – Esquema de um processo catalítico de transferência eletrônica em fase homogênea, entre o catalisador (P/Q) e um substrato.

Figura 1.4 – Processo de redução do substrato A mediado por um catalisador redox, P.

Figura 1.5 – Processo de redução do substrato A catalisado por complexos metálicos segundo um mecanismo de catálise química.

Figura 1.6 – Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varrimento de 100 mV/s em BMIM⁺BF₄⁻: (A) 4,0 mM de [Ni(II)(salen)] e (B) 2,0 mM de [Ni(II)(salen)] e 5 mM de iodoetano [Adaptada da ref. 14].

Figura 1.7 – Voltamograma cíclico do líquido iônico C₂BtBF₄ [Adaptada da ref. 6].

Figura 1.8 – Voltamograma cíclico obtido para uma solução 0,01 mol L⁻¹ de ferroceno em C₂BtBF₄ [Adaptada da ref. 6].

Figura 1.9 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o líquido iônico BMIM⁺BF₄⁻ a 100 mV/s na presença de moleculares *sieves* ao longo do tempo: (A) obtido imediatamente após a adição de moleculares *sieves*, (B) obtido 20 minutos depois da curva (A), (C) obtido 90 minutos depois da curva (A) e (D) obtido 180 minutos depois da curva (A) [Adaptada da ref. 14].

Figura 2.1 - Variação do potencial em função do tempo [adaptada da ref. 25].

Figura 2.2 - Voltamograma cíclico para um processo reversível [25].

Figura 2.3 - Voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível [25].

Figura 2.4 – Gráfico da I_p em função da $v^{1/2}$, mostrando a transição do comportamento reversível para irreversível com o aumento de v [adaptada da ref. 25].

Figura 2.5 – Traçado de I_p^c/v^{1/2} em função de log v para um mecanismo ECE. Curva calculada para $k = 10 \text{ s}^{-1}$.

Figura 2.6 – a) Representação esquemática do princípio de funcionamento dos XRD (lei de Bragg); b) Difratogramas de XRD característicos de materiais semicristalinos (a) e amorfos (b).

Figura 3.1 – Potencióstato/galvanostato utilizado.

Figura 3.2 – Célula de vidro utilizada nas experiências de voltametria cíclica.

Figura 3.3 – Célula utilizada nas eletrólises exaustivas.

Figura 3.4 – Balança analítica utilizada para a pesagem das amostras.

Figura 3.5 – Fotografia do filme dos SPE sintetizado.

Figura 3.6 – Forno de Buchi TO 51 utilizado para a secagem dos SPEs.

Figura 3.7 – Imagem da célula eletroquímica utilizada para as medições da condutividade iônica.

Figura 3.8 – Imagem do forno de Buchi TO 51 no qual se efetua a preparação térmica e a medição da condutividade iônica.

Figura 3.9 – Imagem da célula utilizada na medição da estabilidade eletroquímica dos eletrólitos poliméricos sólidos.

Figura 3.10 – Aparelho de DSC do laboratório de eletrólito poliméricos (Departamento de Química – UM) e o interior do respetivo forno. No forno à esquerda coloca-se a amostra e à direita o cadinho de referência.

Figura 4.1 - Voltamograma cíclico obtido para o líquido iónico [Ch][NTf₂] num elétrodo de carbono vítreo a 100 mV/s.

Figura 4.2 - Voltamograma cíclico obtido para o líquido iónico [C₂mim][C₂SO₄] num elétrodo de carbono vítreo a 100 mV/s.

Figura 4.3 - Voltamograma cíclico obtido para o líquido iónico [C₂mim][NTf₂] num elétrodo de carbono vítreo a 100 mV/s.

Figura 4.4 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iónico [Ch][NTf₂] 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^c) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ($v^{1/2}$) para uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iónico [Ch][NTf₂].

Figura 4.6 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iónico [C₂mim][C₂SO₄] num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

Figura 4.7 – 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 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iónico [C₂mim][C₂SO₄].

Figura 4.8 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iónico [C₂mim][NTf₂] num elétrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

Figura 4.9 – 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 $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Figura 4.10 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s.

Figura 4.11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s.

Figura 4.12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s.

Figura 4.13 – Voltamogramas cíclicos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença do bromoéster **1** no líquido iônico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s antes e depois da eletrólise.

Figura 4.14 – Termogramas de DSC dos sistemas Gellan_nEr e $\text{Gellan}_n[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$. Todas as amostras foram sujeitas a um programa de temperaturas entre -60 e 200°C , a uma velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 4.15 – Difractogramas de XRD dos sistemas Gellan_nEr , $\text{Gellan}_n[\text{Ch}][\text{NTf}_2]/\text{Er}$ e da matriz polimérica. O intervalo de 2ϕ foi de 10 a 60° .

Figura 4.16 – Imagens de AFM para o eletrólito polimérico $\text{Gellan}_5[\text{Ch}][\text{NTf}_2]/\text{Er}$.

Figura 4.17 - Imagens de SEM obtidas para os eletrólitos poliméricos: (a) Matriz de Gellam Gum; (b) $\text{Gellan}_{2,5}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$; (c) Gellan_5Er ; (d) $\text{Gellan}_5[\text{Ch}][\text{NTf}_2]/\text{Er}$.

Figura 4.18 – Variação da condutividade iônica com a temperatura para a amostra $\text{Gellan}_{2,5}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$.

Figura 4.19 – Voltamogramas dos eletrólitos poliméricos a) Gellan_5Er , b) $\text{Gellan}_2[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ e c) $\text{Gellan}_5[\text{Ch}][\text{NTf}_2]/\text{Er}$, à velocidade de varrimento de 100 mV/s.

Índice de tabelas

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

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

Tabela 2.3 - Critérios de diagnóstico para um sistema quase-reversível.

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 catalítico do tipo EC'.

Tabela 3.1 – Líquidos iônicos à temperatura ambiente utilizados no trabalho.

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)]Br₂ no líquido iônico [Ch][NTf₂] 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 dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iônico [C₂mim][C₂SO₄] num eletrodo de carbono vítreo.

Tabela 4.3 – Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iônico [C₂mim][NTf₂] num eletrodo de carbono vítreo.

Tabela 4.4 – Potenciais de eletrodo formal e coeficientes de difusão obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ em [Ni(tmc)]Br₂ nos líquidos iônicos num eletrodo de carbono vítreo.

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Bio-solventes

Os bio-solventes são solventes biodegradáveis, o que significa que após o seu uso podem ser decompostos pelos microorganismos presentes no meio ambiente. Desta forma, estes quando se decompõem perdem as suas propriedades químicas que são nocivas quando em contato com o meio ambiente [1]. Ultimamente têm havido uma grande preocupação em relação ao meio ambiente, e por isso tem havido uma procura cada vez maior de solventes alternativos aos solventes orgânicos voláteis usados na maioria das aplicações como o tolueno, o clorofórmio ou o acetato de etilo que são tóxicos e inflamáveis podendo dessa forma causar efeitos adversos para a saúde, contribuir para o efeito de estufa e contaminar o meio ambiente [1,2]. No entanto, para evitar o uso dos solventes orgânicos voláteis novos solventes têm sido desenvolvidos e utilizados como é o caso dos fluidos supercríticos e mais recentemente os líquidos iônicos, entre outros. Os líquidos iônicos têm sido uma área de grande interesse por possuírem propriedades únicas e estas poderem ser alteradas significativamente pela variação do catião ou/e do anião [2].



Figura 1.1 – Exemplos de poluição.

1.2. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (RTILs do inglês Room Temperature Ionic Liquids) são líquidos, à temperatura ambiente, compostos por íons. Estes são normalmente compostos por cátions grandes e assimétricos e aniões orgânicos ou inorgânicos [3]. Estes fatores tendem a reduzir a energia da malha da forma cristalina do sal e, portanto, diminui o ponto de fusão. Os líquidos iônicos podem ser agrupados em duas categorias principais, ou seja, sais simples (feitos de um único anião e catião) e líquidos iônicos binários. Por exemplo, o $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ é um sal simples enquanto que misturas de cloreto de alumínio (III) e cloreto de 1,3-dialquilimidazólio (um sistema líquido iônico binário) contêm diferentes espécies iônicas, e o seu ponto de fusão e propriedades dependem das frações molares presentes do cloreto de alumínio (III) e cloreto de 1,3-dialquilimidazólio [4]. Na figura 1.2 são apresentados exemplos de líquidos iônicos simples.

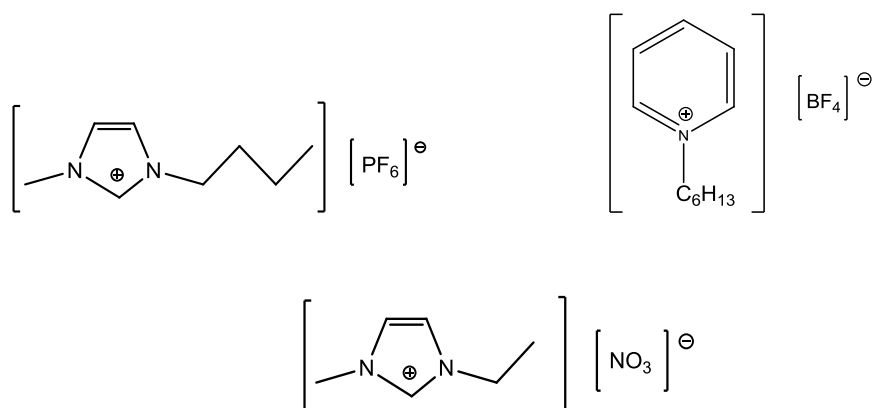


Figura 1.2 – Exemplos de líquidos iônicos à temperatura ambiente simples.

Geralmente os líquidos iônicos têm uma pressão de vapor baixa, apresentam uma elevada estabilidade térmica, química e eletroquímica e as suas propriedades podem ser ajustáveis relativamente à polaridade, hidrofobicidade e miscibilidade [5]. Num estudo feito por S.Zhang *et al.* [6] a estabilidade térmica de três líquidos iônicos ($[\text{C}_4\text{Bt}][\text{Br}]$, $[\text{C}_4\text{Bt}][\text{BF}_4]$ e $[\text{C}_2\text{Bt}][\text{PF}_6]$) foi investigada através da técnica de TGA. Os resultados obtidos indicavam que a estabilidade térmica dos líquidos iônicos pode ser modificada com a combinação de diferentes aniões e que os líquidos iônicos contendo o catião benzotriazólio podem chegar a ter estabilidades térmicas

extremamente altas como foi o caso do $[C_2Bt][PF_6]$, que apresenta uma estabilidade térmica até aos 345°C, e por isso podem ter um potencial uso como alternativa aos solventes tradicionais.

Para que uma substância possa ser considerada como um RTIL, o seu ponto de fusão tem que ser menor que 100°C. Os fatores que influenciam o ponto de fusão são a distribuição da carga nos iões, a simetria dos iões e as interações de *van der Waals*. Outra das características que define os líquidos iónicos é a sua densidade. A maioria dos líquidos iónicos conhecidos são mais densos que a água, com valores que variam entre 1,0 e 1,6 g cm⁻³, e sabe-se que a densidade diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquílica de uma forma sistemática. No entanto, a maior desvantagem dos líquidos iónicos é o facto de apresentarem uma elevada viscosidade o que vai afetar negativamente a transferência de massa e a energia requerida para a mistura em sistemas líquido-líquido heterogéneos [3].

Os líquidos iónicos podem apresentar alterações nas suas propriedades dependendo dos iões de que são constituídos. Dos vários catiões utilizados o mais conhecido é o imidazólio apesar de se saber que há um aumento da biodegradabilidade com o aumento da cadeia carbonada ($\geq C_6$) como é o caso do catião piridínio. No caso dos aniões é o bis(trifluorometanosulfonyl)imida, abreviadamente $[NTf_2]^-$. Qualquer um dos dois apresenta ser uma escolha ideal em aplicações eletroquímicas devido às suas boas características de solubilização e larga janela eletroquímica. Estes são também quimicamente e termicamente estáveis e apresentam uma elevada condutividade e reduzida viscosidade. Outro anião também muito utilizado nos líquidos iónicos é o etilsulfato ($[C_2SO_4]^-$) que é miscível em água ao contrário do $[NTf_2]^-$ que é hidrofóbico [7,8].

A estabilidade dos líquidos iónicos a altas temperaturas, combustibilidade baixa, e até mesmo a viscosidade relativamente alta de alguns deles em comparação com solventes convencionais, são características interessantes para algumas aplicações [9]. Devido à larga variedade de componentes dos líquidos iónicos, eles podem apresentar variações estruturais que podem ser usadas para sintetizar líquidos iónicos com propriedades mais adequadas para uma determinada aplicação em particular. Estas aplicações podem incluir novos tipos de lubrificantes e fluidos para motores térmicos, eletrodeposição, dispositivos de captura de energia e dióxido de carbono (CO₂), células de combustível, condensadores eletroquímicos, baterias, entre outros, de fato, a importância científica e tecnológica dos líquidos iónicos abrange hoje em dia uma ampla gama de aplicações [9,10]. Entre os dispositivos de energia, têm sido feitos estudos sobre a incorporação de líquidos iónicos como eletrólitos em membranas poliméricas que têm sido desenvolvidas para a aplicação em células de combustível de forma a reduzir o aquecimento global e os custos de energia.

Uma vez que as propriedades de transporte das membranas porosas e densas podem ser modificadas com a adição de substâncias o que poderia favorecer/rejeitar a passagem de algumas das partículas ou íons numa mistura, a incorporação de líquidos iónicos na estrutura de uma membrana pode aumentar a sua seletividade e/ou especificidade [10].

Em estudos anteriores realizados por Sue *et al.* de forma a fabricar uma célula de combustível analisaram membranas às quais foram adicionados diferentes líquidos iónicos, onde observaram que as membranas apresentavam boa estabilidade térmica ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) e uma boa condutividade iónica ($>10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$).

Os líquidos iónicos são importantes no campo da energia, especialmente, nas baterias de lítio e nas células de combustível, que beneficiam muito com o facto de estes não serem praticamente voláteis e não serem inflamáveis. Verificou-se que os líquidos iónicos com base nos aniões $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{PF}_6]^-$, exibem uma ampla e estável janela eletroquímica.

As baterias de íão lítio têm sido utilizadas como fontes de alimentação de dispositivos eletrónicos como os telemóveis e os computadores portáteis [10]. No entanto, as baterias de íão lítio que consistem em eletrólitos convencionais, tais como carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, e carbonato de dietilo, podem sofrer fuga térmica e ruptura da célula em caso de sobreaquecimento ou se for sobrecarregada. Nos últimos anos tem sido feito um esforço significativo na investigação de líquidos neste tipo de aplicação de forma a obter uma bateria mais segura [9,10].

O condensador eletroquímico de dupla camada elétrica (DLEC do inglês Double-layer electrochemical capacitors) é um dispositivo promissor de armazenamento de energia para veículos híbridos e veículos com células de combustível. Isso porque ele tem maior capacidade de armazenar energia do que as baterias recarregáveis convencionais [10].

Os líquidos iónicos têm características que fazem deles candidatos promissores para uso como eletrólitos em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, uma vez que podem aumentar a segurança do dispositivo devido às suas propriedades não voláteis e não inflamáveis, no entanto os líquidos iónicos tem a desvantagem de que devido à sua elevada viscosidade, eles rapidamente perdem a sua condutividade eletrolítica com o aumento da temperatura [11].

1.3. Catálise eletroquímica

1.3.1 Princípios gerais

O processo de transferência eletrônica de um determinado substrato presente em solução pode ocorrer diretamente entre o substrato e a superfície do eletrodo ou pode ser conduzido por espécies eletroativas que vão atuar como mediadores da transferência eletrônica [12].

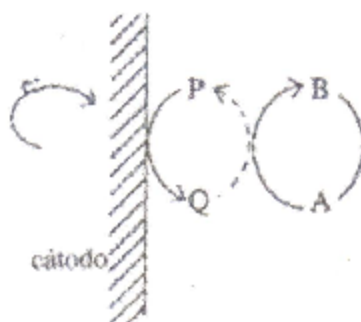


Figura 1.3 – Esquema de um processo catalítico de transferência eletrônica em fase homogênea, entre o catalisador (P/Q) e um substrato.

A catálise eletroquímica pode ser realizada em fase homogênea ou em fase heterogênea. Na catálise homogênea, o processo de redução ou de oxidação de um determinado substrato pode ser mediado por um complexo metálico, que atua como catalisador, e que vai transferir os elétrons entre a superfície do eletrodo e o substrato que se encontra na mesma fase do catalisador. Na catálise heterogênea o complexo metálico que funciona como mediador do processo de transferência eletrônica pode ser imobilizado na superfície do eletrodo através da adsorção, por formação de ligações químicas covalentes com o eletrodo ou então pela introdução do complexo metálico numa matriz polimérica que está adsorvida à superfície do eletrodo [12,13]. O mecanismo pelo qual ocorre a reação entre o catalisador e o substrato pode ser dividido em dois tipos que são designados por catálise redox e catálise química.

1.3.2 Catálise redox

Na catálise redox o processo de transferência eletrônica entre a espécie catalisadora e o substrato ocorre segundo um mecanismo em que não existe a formação de espécies intermediárias. Assim, o catalisador funciona como um mediador que transfere os elétrons do eletrodo para o substrato ou do substrato para o eletrodo. Na figura 1.4 está representado o mecanismo de catálise redox, onde se designa o catalisador redox como o par P/Q e A como o substrato [12].

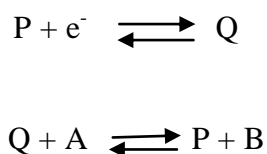


Figura 1.4 – Processo de redução do substrato A mediado por um catalisador redox, P.

Os catalisadores redox apresentam grandes vantagens neste tipo de aplicações uma vez que são estáveis e ao interagirem rapidamente com o substrato são regenerados no eletrodo rapidamente permitindo assim obter uma densidade de corrente elétrica elevada a potenciais mais positivos do que aqueles a que ocorrem a redução eletroquímica direta do substrato [12,13].

1.3.3 Catálise química

Na catálise química a transferência eletrônica entre o complexo e o substrato ocorre por um mecanismo em que há a formação de uma espécie intermediária entre o catalisador e o substrato. Na figura 1.5 está representado o mecanismo da reação catalítica onde P é a forma oxidada do catalisador e Q a sua forma reduzida [12].

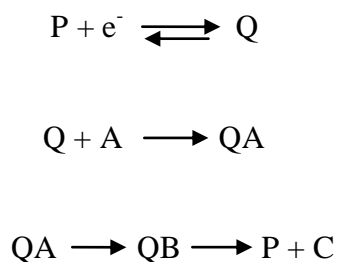


Figura 1.5 – Processo de redução do substrato A catalisado por complexos metálicos segundo um mecanismo de catálise química.

Quando por um mecanismo de catálise redox não é conseguida a ativação de um determinado substrato de uma forma eficaz o uso de catalisadores químicos pode tornar-se uma forma viável para a redução ou oxidação de um substrato para o qual as reações de oxidação ou de redução direta na superfície do eletrodo são muito lentas e que só ocorrem a valores de potencial muito elevados [12].

1.4 Aplicações

Num estudo recente [14] foi analisado o comportamento do complexo [Ni(II)(salen)] no líquido iónico [BMIM][BF₄] por voltametria cíclica. Os autores verificaram pelo voltamograma cíclico obtido que o complexo [Ni(II)(salen)] se reduz segundo um processo reversível e os valores de E_{pc} e E_{pa} foram -0,82 e -0,73, respetivamente, que são valores mais positivos do que aqueles obtidos noutros solventes convencionais.

No entanto, eles também estavam especialmente interessados no uso do [Ni(I)(salen)] eletrogerado como catalisador para a redução de compostos orgânicos halogenados como o iodoetano em líquidos iónicos, tendo neste caso utilizado o líquido iónico [BMIM][BF₄]. Pelo voltamograma cíclico obtido para a solução do complexo [Ni(II)(salen)] na presença do iodoetano observaram claramente que a corrente catódica para a redução do [Ni(II)(salen)] aumentava devido à regeneração do [Ni(II)(salen)] após a clivagem da ligação carbono-iodo do iodoetano e como era esperado não se observou a corrente anódica para a oxidação do [Ni(I)(salen)]. Na figura 1.6 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos neste estudo.

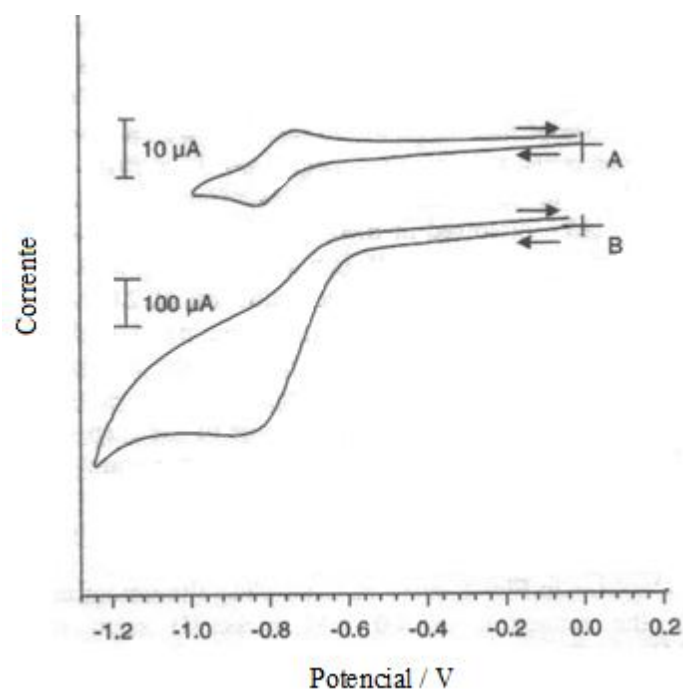


Figura 1.6 – Voltamogramas cíclicos obtidos à velocidade de varrimento de 100 mV/s em $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$: (A) 4,0 mM de $[\text{Ni(II)(salen)}]$ e (B) 2,0 mM de $[\text{Ni(II)(salen)}]$ e 5 mM de iodoetano [Adaptada da ref. 14].

Durante a última década, e principalmente nos últimos tempos devido a preocupações com o meio ambiente, têm surgido um grande número de publicações sobre a aplicação dos líquidos iônicos em eletrossíntese. Os eletrólitos para aplicações eletroquímicas devem ser resistentes à redução e à oxidação eletroquímica e segundo a literatura [15] os líquidos iônicos são conhecidos por serem eletroquimicamente estáveis num intervalo entre 2 e 6 V.

Num estudo recente [6] a estabilidade eletroquímica do líquido iônico C_2BtBF_4 foi analisada por voltametria cíclica. A figura 1.7 mostra o voltamograma cíclico que foi obtido para este líquido iônico.

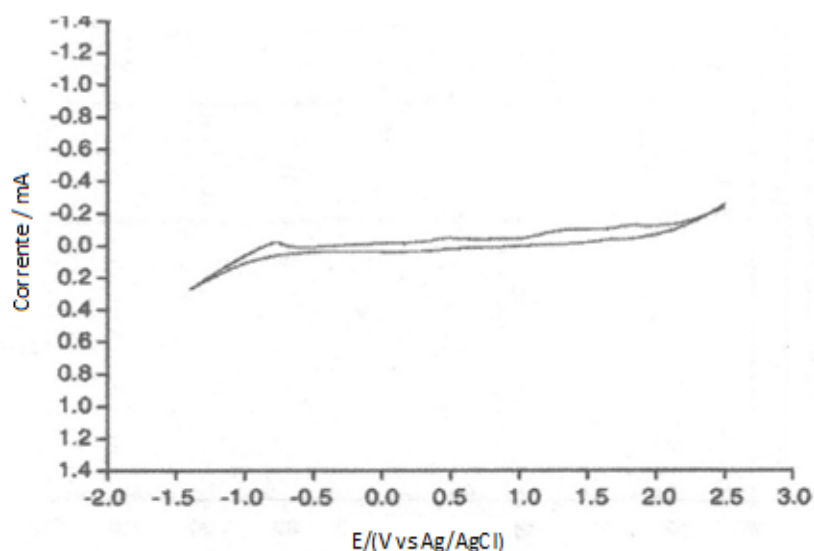


Figura 1.7 – Voltamograma cíclico do líquido iónico C_2BtBF_4 [Adaptada da ref. 6].

O líquido iónico apresentava uma janela eletroquímica de cerca de 3V. A reação de redução envolvendo o catião $[C_2Bt]^+$ começa a aproximadamente -1,8 V que é similar a outros catiões como o catião imidazólio. O processo de oxidação no elétrodo começa por volta dos 2,3 V envolvendo o anião $[BF_4]^-$ que ocorre a um potencial menor do que o do anião $[NTf_2]^-$.

A fim de continuar a analisar a excelente função que os líquidos iónicos apresentam como eletrólitos, os autores analisaram por voltametria cíclica a reação de oxidação do ferroceno neste líquido iónico onde observaram que os picos catódico e anódico aparecem a 0,513 e 0,344 V, respetivamente (figura 1.8).

Estes resultados mostram que os líquidos iónicos podem ser úteis em eletroquímica devido à sua extensa janela de potenciais acessíveis e à sua facilidade de solubilizar produtos químicos.

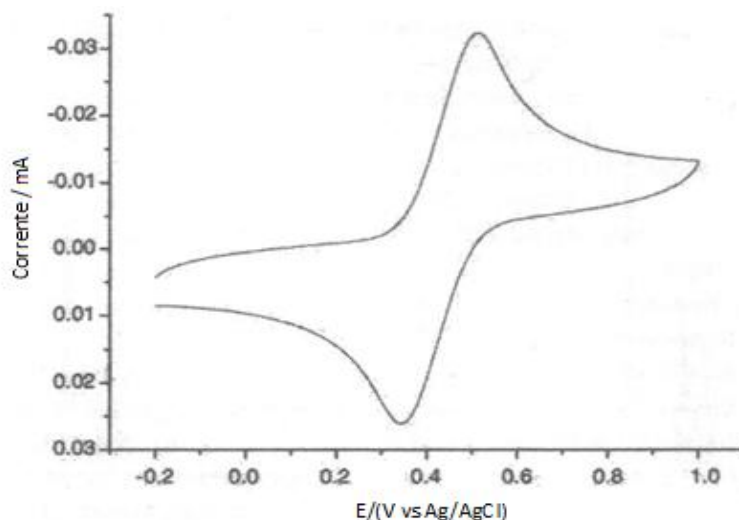


Figura 1.8 – Voltamograma cíclico obtido para uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno em C_2BtBF_4 [Adaptada da ref. 6].

Os líquidos iônicos têm também chamado à atenção devido à sua larga aplicação em síntese orgânica, catálise e processos de extração, muito devido ao facto destes serem solúveis em outros solventes. No entanto, os líquidos iônicos podem rapidamente absorver a água presente na atmosfera e a presença desta água pode afetar significativamente as experiências de voltametria cíclica. Num outro estudo [14] foi analisado o líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ por voltametria cíclica (figura 1.9) onde se pode verificar que a onda que começa a $-0,7 \text{ V}$ pode ser atribuída à redução da água. Para tentar resolver este problema foi adicionado à célula eletroquímica molecular *sieves* para eliminar os efeitos da água residual presente no líquido iónico, que quando em contato com este por vários períodos de tempo verificou-se que a corrente de fundo diminuiu significativamente. Depois de 90 minutos a onda devido à redução da água residual quase não é perceptível e passados 180 minutos no voltamograma cíclico não há nenhuma evidência da redução da água.

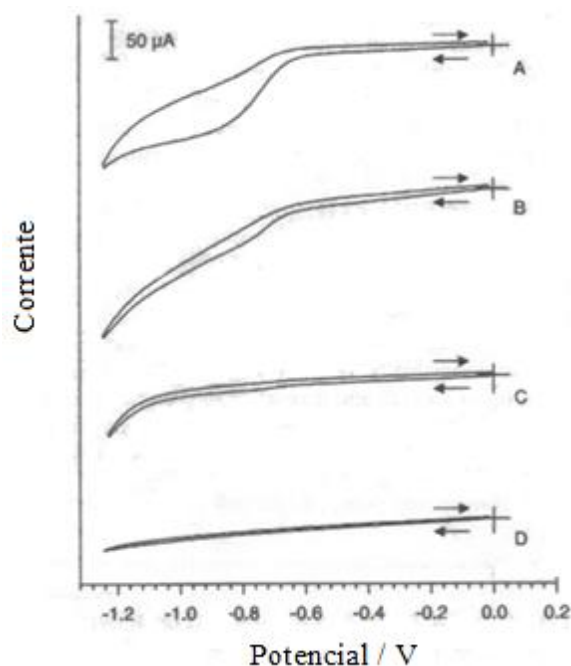


Figura 1.9 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o líquido iônico $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ a 100 mV/s na presença de moleculares *sieves* ao longo do tempo: (A) obtido imediatamente após a adição de moleculares *sieves*, (B) obtido 20 minutos depois da curva (A), (C) obtido 90 minutos depois da curva (A) e (D) obtido 180 minutos depois da curva (A) [Adaptada da ref. 14].

Em eletroquímica, devido às suas propriedades desejáveis (alta condutividade iônica e uma ampla janela de potenciais), os líquidos iônicos foram considerados como eletrólitos versáteis para eletrossíntese. Num estudo realizado por H. Wang et al [16] foi realizada a eletrocarboxilação, que é um método mais fácil de fixação do CO_2 , de olefinas ativadas no líquido iônico à temperatura ambiente $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, onde o comportamento eletroquímico foi analisado por voltametria cíclica. Por esta técnica foi analisada a redução eletroquímica do cinamato de etilo no líquido iônico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Verificaram que para o líquido iônico o voltamograma cíclico mostrava que o potencial catódico era mais negativo que -1,8V, quando se adicionou ao líquido iônico o cinamato de etilo o voltamograma cíclico mostrava dois picos de redução sucessivos irreversíveis a -1,45 e -1,63 V, que representa a transferência de dois elétrons da redução da dupla ligação, por fim verificaram que ao adicionar CO_2 há um aumento significativa do primeiro pico e o segundo pico desaparece completamente. Este comportamento indica que ocorreu uma reação química entre o intermediário eletrogerado e o CO_2 .

Concluíram assim, que o comportamento eletroquímico do cinamato de etilo no líquido iônico por voltametria cíclica mostrou que a eletroredução foi controlada por difusão e que para além disso o líquido iônico poderia ser reutilizado várias vezes para a eletrocarboxilação do cinamato de etilo.

1.5 Eletrólitos poliméricos sólidos

Um eletrólito é uma substância que, dissociada ou ionizada, origina iões positivos e negativos quando dissolvida ou fundida, tornando-se assim um condutor de eletricidade [17].

Um eletrólito polimérico sólido (SPE do inglês Solid Polymer Electrolyte) consiste num sal dissolvido numa matriz polimérica formando uma solução sólida condutora de iões [18]. A elevada estabilidade, baixo custo de produção e a possibilidade de construir células com arquiteturas inovadoras apresentadas pelos eletrólitos poliméricos tornou-os candidatos com potencial à substituição em aplicações comerciais, dos eletrólitos sólidos e líquidos anteriormente testados.

A flexibilidade apresentada pelos SPEs permite-lhes manter bom contato interfacial com os eletrodos, mesmo quando ocorrem variações de volume associadas a processos de carga/descarga das células [19,20]. De um modo geral, a condutividade observada para estes materiais a 100°C varia entre 10^{-4} e 10^{-3} S.cm⁻¹, decrescendo significativamente, à temperatura ambiente, para valores compreendidos entre 10^{-8} e 10^{-6} S.cm⁻¹. A condutividade observada para temperaturas próximas da temperatura ambiente limitam a aplicação dos SPEs apenas a dispositivos que consigam de forma segura manter as temperaturas elevadas de operabilidade, como é o caso dos veículos elétricos [20].

A condutividade tal como as outras propriedades físicas e químicas dos SPEs dependem da natureza do polímero, do sal e das condições de preparação.

Os SPEs apresentam boas propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas que podem ser devidas a vários fatores como, a concentração de grupos polares com pares de eletrões disponíveis colocados ao longo da cadeia polimérica e capazes de coordenar mais facilmente os catiões dos sais adicionados, a distância entre os grupos de coordenação deve permitir a maximização da interação catião-polímero e a utilização de sais com baixa energia de reticulação de modo a formar complexos polímero-sal [21,22].

Assim a seleção dos componentes de um SPE mais apropriados, permite a construção de diferentes células adaptadas à aplicação em diferentes dispositivos eletroquímicos.

Os critérios para a seleção do polímero a utilizar na preparação dos SPEs deve cumprir os requisitos que permitam obter o filme de SPE desejado. Deste modo, o polímero idealmente selecionado deve apresentar propriedades amorfas e possuir grupos polares capazes de estabelecer ligações de coordenação com os cátions dos sais adicionados.

Durante as últimas duas décadas a maioria dos eletrólitos poliméricos eram baseados no polióxido de etileno (PEO), no entanto recentemente têm havido muitos estudo focados na procura de novos tipos de eletrólitos baseados em polímeros naturais em resposta á preocupação com o crescente problema ambiental [23]. Muitos biopolímeros têm mostrado ser extremamente interessantes como é o caso da gelatina, agar e gellan gum que são usados usualmente nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentar. Têm havido uma maior atenção no uso destes polímeros naturais devido à sua biodegradabilidade, baixo custo de produção e boas propriedades físicas e químicas [24].

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Capítulo 2 – Fundamentos teóricos

2.1 Métodos eletroquímicos

2.1.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é a técnica normalmente usada para efetuar o primeiro estudo de um sistema. É a partir dela que se pode obter informação acerca da termodinâmica do processo de oxidação/redução, da cinética do processo de transferência eletrónica, da cinética de reações químicas acopladas aos processos de transferência eletrónica e dos coeficientes de difusão. Nesta técnica é aplicado a um eléctrodo de trabalho um varrimento linear cíclico do potencial e a intensidade de corrente elétrica resultante é registada em função do potencial aplicado. À resposta obtida dá-se a designação de voltamograma cíclico [25,26].

O potencial pode ser varrido catodicamente ou anodicamente, sendo expresso por:

$$E = E_j \pm vt \quad (1)$$

onde E_j é o potencial inicial, v é a velocidade de varrimento de potencial e E é o potencial no tempo t . A figura 2.1 mostra este tipo de varrimento linear cíclico de potencial.

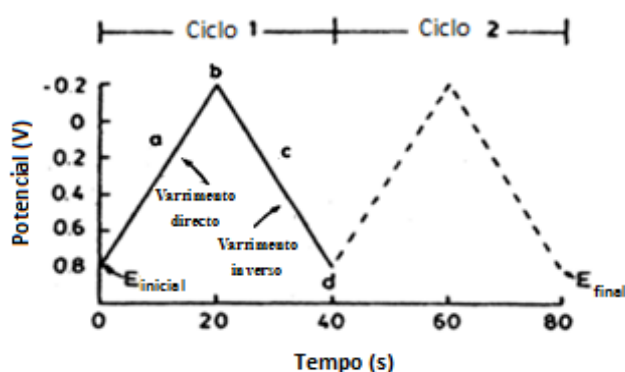


Figura 2.1 - Variação do potencial em função do tempo [adaptada da ref. 25].

2.1.1.1 Sistema reversível

Consideremos uma reação de transferência eletrónica do tipo representado pela equação (2),



supondo que inicialmente apenas a espécie O está presente na solução. Quando a velocidade do processo de transporte de massa (normalmente, difusão) da espécie electroactiva para a vizinhança do eléctrodo é inferior à velocidade do processo de transferência eletrónica, a velocidade global do processo é determinada pelo processo de transporte de massa da espécie electroactiva O e o processo diz-se reversível [25,26]. O voltamograma cíclico total 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.

Quando o transporte de massa é essencialmente assegurado por difusão, o fluxo de massa da espécie electroactiva para a superfície do eléctrodo é descrito pelas leis de Fick. A concentração da espécie electroactiva à superfície do eléctrodo é controlada pelo potencial de eléctrodo de acordo com a equação de Nernst [25].

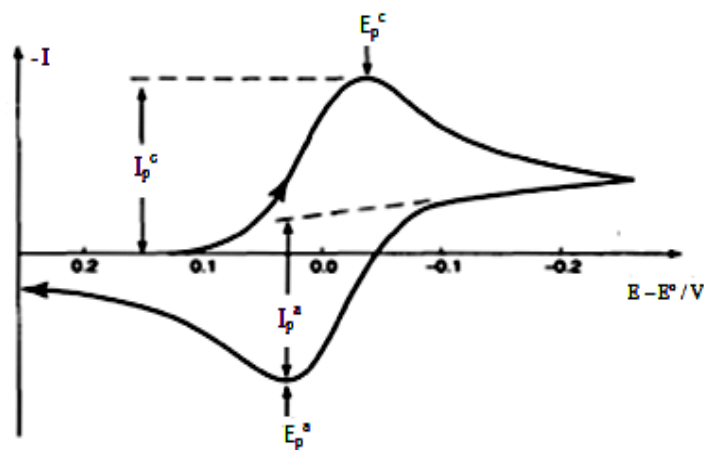


Figura 2.2 - Voltamograma cíclico para um processo reversível [25].

A equação da intensidade de corrente de pico para o varrimento de potencial catódico obtida por Randles – Sevcik [25,26], a 25 °C, é dada por:

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

onde I_p é a intensidade de corrente de pico (A), n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo de trabalho (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão de O ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_0^∞ é a concentração de O no seio da solução (mol cm^{-3}) e ν é a velocidade de varrimento de potencial (V s^{-1}). Através da análise da equação 1.3 pode concluir-se que a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a concentração da espécie O e com raiz quadrada do coeficiente de difusão de O e da velocidade de varrimento de potencial.

Para demonstrar que um dado processo de transferência eletrónica é reversível deve-se verificar se são satisfeitas as condições apresentadas na tabela 2.1.

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

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

2.1.1.2 Sistema irreversível

Quando a velocidade do processo de transferência eletrónica é inferior à velocidade do processo de transporte de massa, a velocidade global do processo é determinada pelo processo de transferência eletrónica e o processo designa-se por irreversível [25,26].

Um processo totalmente irreversível surge quando o valor da velocidade de transferência eletrônica anódica é baixo e apenas se observa uma intensidade de corrente elétrica, correspondente à reação catódica:



Neste caso a intensidade de corrente de pico, a 25 °C, é dada por [25,26]:

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

onde α_c representa o coeficiente de transferência eletrônica para o processo de redução, n_α o número de elétrons envolvidos até, e incluindo, o passo determinante da velocidade e os outros símbolos têm o significado habitual.

A figura 2.3 apresenta o voltamograma cíclico típico para um processo totalmente irreversível.

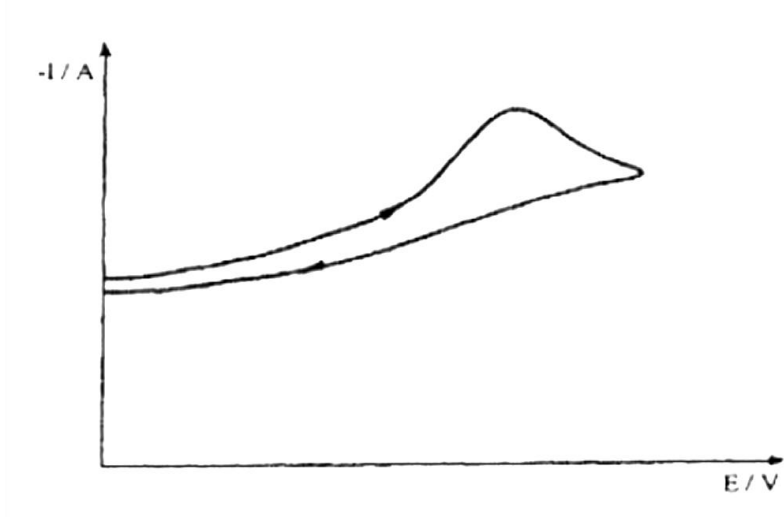


Figura 2.3 - Voltamograma cíclico para um processo totalmente irreversível [25].

Na tabela 2.2 são apresentados os critérios para diagnosticar um processo considerado totalmente irreversível.

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

1. Ausência de pico inverso

2. $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha_c n_\alpha$ mV

3. $|I_p| \propto \nu^{1/2}$

4. E_p desloca-se na direção catódica $30/\alpha_c n_\alpha$ mV para um aumento de 10 vezes em ν

2.1.1.3 Sistema quase-reversível

É usual observar-se um processo que é reversível a baixas velocidades de varrimento tornar-se irreversível a velocidades de varrimento altas, passando por região de valores intermédios, onde se verifica que a velocidade do processo de transferência eletrónica é da mesma ordem de grandeza da velocidade do processo de transporte de massa. Sendo assim, a velocidade global do processo depende da velocidade dos dois processos e o processo diz-se quase-reversível [18,19].

A transição do comportamento reversível para quase-reversível e por fim para irreversível está demonstrada na figura 2.4.

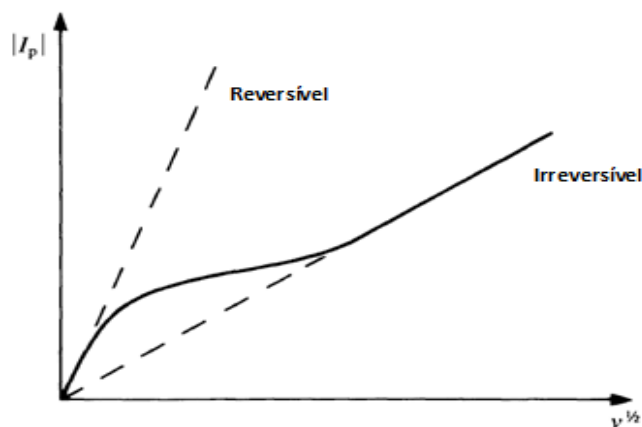


Figura 2.4 – Gráfico da I_p em função da $\nu^{1/2}$, mostrando a transição do comportamento reversível para irreversível com o aumento de ν [adaptada da ref. 25].

Os critérios para diagnosticar um processo considerado quase-reversível são apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Critérios de diagnóstico para um sistema quase-reversível.

-
1. ΔE_p é maior do que $59/n$ mV e aumenta com v
 2. E_p^c desloca-se para potenciais mais negativos com o aumento de v
 3. $|I_p|$ aumenta com $v^{1/2}$ mas não é proporcional a $v^{1/2}$
 4. $|I_p^a/I_p^c| = 1$, quando $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$
-

2.1.2 Reações químicas acopladas a processos de transferência eletrônica

Uma das mais importantes aplicações da voltametria cíclica centra-se no estudo de reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica num sistema eletroquímico. É conveniente então classificar estes processos, em que transferências eletrônicas estão associadas a reações químicas homogêneas, usando letras que significam a natureza do passo envolvido. Deste modo, E representa uma transferência eletrônica à superfície do eletrodo e C representa uma reação química homogênea.

Seguidamente serão abordados os mecanismos do tipo EC, ECE e catalítico EC' [25,26].

2.1.2.1 Mecanismo do tipo EC

Um processo de transferência eletrônica seguido de uma reação química é designado por mecanismo EC.

Este processo pode ser descrito pelas equações (6) e (7) em que a transferência eletrônica é reversível e a reação química irreversível.



O produto da reação de transferência eletrónica, R, reage quimicamente para produzir uma espécie Y que é eletroquimicamente inativa aos potenciais onde a espécie O se reduz.

Neste mecanismo observa-se que quando a constante de velocidade k da reação química é elevada e a velocidade de varrimento de potencial é baixa, no varrimento de potencial no sentido inverso, o pico de intensidade de corrente elétrica anódico é inferior ao pico de intensidade de corrente elétrica catódico, uma vez que a espécie R é removida da região próxima do eletrodo transformando-se na espécie Y. Por outro lado, quando a constante de velocidade, k , é muito superior à velocidade de varrimento de potencial, a espécie R é totalmente convertida na espécie Y e, deste modo, o pico de intensidade de corrente anódica não se observa.

Na tabela 2.4 são apresentados os critérios para diagnosticar um mecanismo do tipo EC.

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

-
1. $|I_p^a / I_p^c|$ é menor que 1, mas tende para 1 quando v aumenta
 2. $I_p^c/v^{1/2}$ diminui ligeiramente quando v aumenta
 3. E_p^c desloca-se negativamente $30/n$ mV na região de controlo cinético para um aumento de 10 vezes em v para uma reação de 1ª ordem e $19/n$ mV para uma reação de 2ª ordem.
-

2.1.2.2 Mecanismo do tipo ECE

Num mecanismo do tipo ECE o produto resultante da primeira transferência eletrónica reage quimicamente dando origem à espécie O', que é posteriormente reduzida. Este tipo de mecanismo é esquematizado pelas equações seguintes:



Apenas será considerado o caso em que as transferências eletrônicas são reversíveis e a reação química irreversível.

No caso em que k é elevado relativamente à velocidade de transporte de massa, a reação de transferência eletrônica assemelha-se a um processo de (n_1+n_2) eletrões. Se o valor de k for pequeno, o processo assemelha-se a um processo de n_1 eletrões. Desta forma, para um dado sistema, à medida que a velocidade de varrimento aumenta, o número de eletrões envolvidos decrescerá de (n_1+n_2) para n_1 . Este comportamento pode ser verificado através do gráfico $I_p^c/v^{1/2}$ em função de $\log v$, como demonstra a figura 2.5.

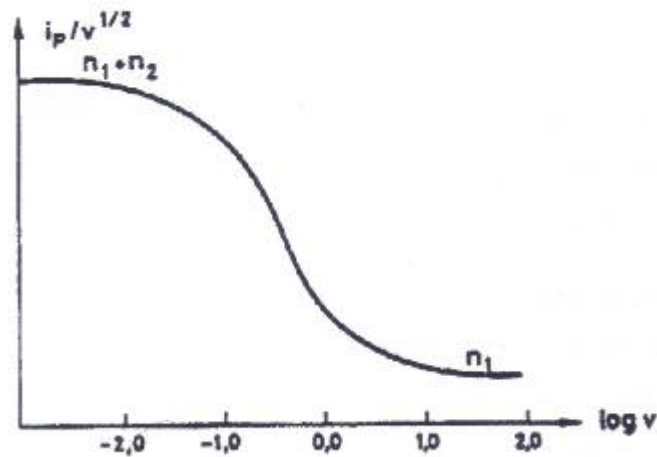


Figura 2.5 – Traçado de $I_p^c/v^{1/2}$ em função de $\log v$ para um mecanismo ECE. Curva calculada para $k = 10 \text{ s}^{-1}$.

Os valores da constante de velocidade, k , podem ser obtidos por análise da região de transição entre os dois patamares da curva. A equação (11) de Nicholson e Shain permite determinar a constante de velocidade k .

$$I_p^c/v^{1/2} = -\pi^{1/2} F C_0^\infty \left(\frac{DnF}{RT} \right)^{1/2} (n_1 \chi C_0^\infty + n_2 \phi C_0^\infty) \quad (11)$$

Na tabela 2.5 são apresentados os critérios para diagnosticar um mecanismo do tipo ECE.

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

-
1. $|I_p^c / v^{1/2}|$ 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. $|I_p^a / I_p^c|$ aumenta com v e tende para um, para valores de v elevados
-

2.1.2.3 Mecanismo catalítico do tipo EC'

Este tipo de mecanismo envolve, para além do processo de transferência eletrónica inicial entre a espécie P em solução e a superfície do eletrodo, um processo de transferência eletrónica em fase homogénea, que ocorre entre a espécie Q e um substrato Z segundo uma reação química, em que a espécie P inicial é regenerada.

O esquema que se segue traduz este tipo de mecanismo:



O valor da intensidade de corrente de pico catódica obtida neste mecanismo pode surgir aumentado relativamente ao obtido num mecanismo de transferência eletrónica simples reversível, uma vez que no decorrer do processo a espécie P é regenerada, podendo por isso sofrer novamente redução.

A análise cinética deste tipo de mecanismo pode ser feita de duas formas distintas:

1. utilizando uma concentração de substrato, Z, muito superior à concentração da espécie P (catalisador), pelo que se pode considerar que a concentração de Z à superfície do eléctrodo não varia no decorrer da reação. Nestas circunstâncias pode considerar-se a reação química de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do catalisador ($k = k_{\text{cat}}C_Z$);

2. utilizando concentrações de substrato, Z, da mesma ordem de grandeza da concentração da espécie P. Nestas condições não se pode considerar que a concentração do substrato, Z, se mantém inalterável dentro da camada de reação junto da superfície do eléctrodo.

Alguns critérios para diagnosticar um mecanismo catalítico do tipo EC' quando a reação química é de pseudo-primeira ordem são apresentados na tabela 2.6.

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

-
1. O valor da razão $|I_p^c / v^{1/2}|$ aumenta com a diminuição de v
 2. Os valores de I_p^c são maiores que os previstos pela equação de Randles e Sevcik
 3. O valor de $|I_p^a / I_p^c|$ é muito inferior à unidade
 4. Os valores de I_p^c podem atingir um valor de patamar para velocidades de varrimento de potencial baixas
-

2.1.3 Eletrólises exaustivas a potencial controlado

A técnica descrita anteriormente, voltametria cíclica, envolve reações de eléctrodo em que não há consumo apreciável da substância electroactiva, isto é, a concentração da espécie electroactiva no interior da solução praticamente não sofre alteração. E isto porque a característica principal deste método consiste em utilizar uma razão muito pequena entre a área do eléctrodo de trabalho (A) e o volume da solução (V). No entanto, para estudar o mecanismo de uma reação devem-se realizar eletrólises que permitem separar e identificar os produtos. A estas eletrólises, onde toda a espécie eletroativa é consumida no processo, dá-se a designação de eletrólises exaustivas.

Nas eletrólises exaustivas ao contrário do que acontece nas voltametrias cíclica são utilizados valores elevados da razão A/V , isto porque nestas condições a utilização de um eletrodo de grande área permite a passagem de correntes elevadas, convertendo assim rapidamente e de uma forma quantitativa, os reagentes em produtos [27].

As eletrólises exaustivas podem ser realizadas a potencial controlado ou a corrente constante, mas apenas será considerada a eletrólise exaustiva a potencial controlado. Nesta técnica o potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante relativamente a um eletrodo de referência.

A carga elétrica total, $q(\infty)$, consumida numa eletrólise permite determinar o número de elétrons envolvidos no processo global de transferência de carga, através da lei de Faraday, traduzida pela equação (14):

$$q(\infty) = nFC_0V \quad (14)$$

onde q é a quantidade de eletricidade em coulombs, n é o número de elétrons envolvidos, F a constante de faraday, C_0 a concentração da espécie electroactiva 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 através da equação (15):

$$I(t) = I(0)\exp(-pt) \quad (15)$$

onde $I(t)$ é a intensidade de corrente em A ao fim do tempo t em s, $I(0)$ é a intensidade de corrente inicial e p a constante de velocidade da eletrólise, controlada por transporte de massa, dada por:

$$p = k_m \frac{A}{V} \quad (16)$$

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

Através das equações acima mencionadas conclui-se que a eletrólise será tanto mais rápida, quanto mais eficaz for a agitação da solução da eletrólise e também quanto maior for a razão A/V.

2.2 Métodos de caracterização

2.2.1. Espectroscopia de Impedância Complexa

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade, com especialização nas áreas da física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos [28].

A condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos é uma propriedade dependente de vários fatores, entre os quais se encontram, a massa molecular e o tipo de grupos terminais do polímero, o grau de cristalinidade, a concentração de sal que é adicionado, os raios iônicos, a valência e a polarizabilidade dos aniões e catiões adicionados, e fatores como a temperatura e a pressão exercida sobre a amostra [29]. Geralmente, as condutividades nos eletrólitos poliméricos variam entre 10^{-3} e 10^{-4} S cm⁻¹ a 100 °C e 10^{-6} e 10^{-8} S cm⁻¹ à temperatura ambiente [30].

A condutividade iônica total é determinada pelo somatório da totalidade das espécies com carga (m) capazes de se descolar por ação do potencial elétrico ou químico. Esta grandeza depende não só da mobilidade das espécies móveis (μ_m), mas também do número (n_m) e da respetiva carga (z_m) [28].

$$\sigma_{total} = \sum \mu_m n_m z_m \quad (17)$$

A determinação da condutividade iônica total de um eletrólito pode ser realizada através de várias técnicas mas a mais apropriada baseia-se na espectroscopia de impedâncias complexa. Nesta técnica a amostra é colocada entre dois elétrodos, é aplicado um potencial elétrico periódico de pequena intensidade e de frequência variável e é registada a intensidade de corrente elétrica que é produzida.

A impedância (Z) é definida pela razão entre o potencial elétrico aplicado, $E(t)$ e a intensidade de corrente elétrica que percorre a célula, $I(t)$.

O resultado desta técnica apresenta-se sob a forma de gráfico do tipo Z'' (componente imaginária da função impedância) vs Z' (componente real da função impedância). A condutividade iônica total é facilmente obtida a partir da fórmula $\sigma = d/AR$, em que d é a espessura do eletrólito, A é a área dos eletrodos e R a resistência elétrica associada ao eletrólito polimérico [28].

2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica onde é medida a diferença de fluxo de calor que é transferida entre a amostra e a referência em função da temperatura enquanto são submetidas a um programa de temperaturas controlado [31].

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a calorimetria diferencial de varrimento, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor, sendo o segundo o mais utilizado. A sua simplicidade relativa de construção, a conveniência de uso e uma precisão adequada para a maioria das aplicações tornaram este equipamento a principal escolha de muitos fabricantes.

No DSC por compensação de energia a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas enquanto no DSC de fluxo de calor que está equipado com uma resistência de aquecimento a amostra e a referência encontram-se no mesmo forno. Este último, traz vantagens em relação ao primeiro principalmente ao nível da calibração uma vez que pode ser usado um só padrão de calibração, normalmente uma amostra de índio puro, para calibrar a escala calorimétrica para a gama de temperaturas em estudo.

Outra vantagem importante da DSC é o facto da quantidade de amostra necessária ser relativamente pequena, na ordem dos 5 a 15 mg. Além disso na preparação das amostras é necessário ter em conta o tamanho das partículas, o empacotamento e a sua capacidade e condutividade térmicas. Em relação aos fatores instrumentais o mais importante é a velocidade de aquecimento mas também os materiais usados na confecção dos cadinhos, a localização reprodutível da sonda de temperatura e a escolha da atmosfera [32].

2.2.3. Espectroscopia de Raios-X (XRD)

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de elevada energia e de reduzido comprimento de onda, apresentando valores comparáveis às distâncias interatômicas nos cristais. Um difratograma de raios-X (XRD) é como impressão digital da amostra analisada, podendo identificar-se fases cristalográficas por comparação com difratogramas de referência. Esta técnica não destrutiva e bastante rápida apresenta como principal conclusão a identificação da composição cristalina e a pureza da fase [33,34].

A difração de raios-X consiste na incidência de raios-X numa substância de estrutura completamente aleatória, isto é, as ondas eletromagnéticas penetram na estrutura, onde os raios são dispersos em todas as direções. Se houverem, no entanto, planos cristalinos ordenados haverá direções preferenciais nas quais se dá interferência construtiva dos raios-X onde as ondas refletidas pelos diferentes planos se encontram em fase [33,34]. Para que tal se verifique é necessário que exista uma certa relação entre o c.d.o da radiação incidente, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência, isto é, deve obedecer à lei de Bragg, que é definida pela seguinte equação (18):

$$n\lambda = 2d \sin\phi \quad (18)$$

em que n é um número inteiro positivo, denominado ordem de difração, λ o c.d.o da radiação incidente e d a distancia entre planos dos cristais, como se pode ver na figura 2.7:

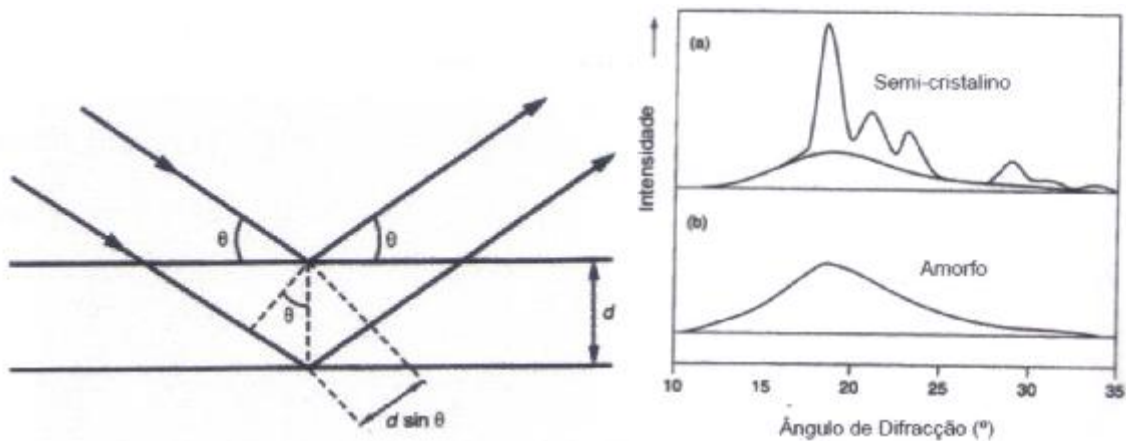


Figura 2.6 – a) Representação esquemática do princípio de funcionamento dos XRD (lei de Bragg); b) Difratogramas de XRD característicos de materiais semicristalinos (a) e amorfos (b).

O difratograma típico é caracterizado pela existência de picos finos [33,34]. Ao observar a figura 2.6 b (a) podemos verificar que os materiais semicristalinos também apresentam esse tipo de pico, sendo nestes casos possível determinar o tamanho médio da cristalite a partir do pico, através da utilização da equação de Debye-Scherrer, equação (19):

$$d = \frac{0,9\lambda}{lma \cos\phi} \quad (19)$$

onde λ é o c.d.o da radiação de raios-X , lma é a largura a meia altura do máximo do pico de difração (em radianos) e ϕ é o ângulo de Bragg.

Em relação aos materiais amorfos [33,34], os difratogramas apresentam curvas largas e arredondas. Tendo em conta a posição máxima no difratograma é possível determinar a distância intermolecular do material amorfo utilizando a equação de Scherrer modificada, equação (20):

$$L = \frac{I\lambda}{A \cos\phi} \quad (20)$$

onde A é a área integrada do pico (em radianos) e I é a sua identidade.

2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrônica de varrimento por apresentar excelente profundidade de foco, produz imagens de elevada resolução da superfície de uma amostra. O microscópio eletrônico de varrimento é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons num ponto da superfície da amostra-alvo, e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material-alvo. As amostras são percorridas sequencialmente por um feixe de elétrons acelerado por uma tensão que varia entre os 0 e 40 KV, finamente focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas. Da interação do feixe eletrónico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e elétrons, tais como elétrons secundários, raios-X característicos, elétrons retrodispersivos e elétrons Auger. São os elétrons secundários e os elétrons retrodispersivos os responsáveis pela imagem obtida pois resultam da interação na zona superficial da amostra. Os primeiros, uma vez que se encontram confinados a uma pequena zona próxima da zona de impacto permitem a obtenção de uma melhor resolução da imagem obtida. Os raios-X emitidos permitem obter informação quantitativa e qualitativa da amostra, permitindo obter por exemplo, a composição química da amostra. A análise simultânea dos sinais recolhidos pelos detetores permite caracterizar cada ponto da amostra em termos de topografia, número atómico, propriedades cristalinas, composição química elementar, campos magnéticos e orientação cristalina local da amostra.

A espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) é uma técnica de microanálise química levada a cabo em conjunto com um microscópio eletrônico de varrimento (SEM). A técnica utiliza raios-X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com feixes de elétrons, com o objetivo de caracterizar a composição elementar do volume de amostra analisada. A conjugação destas técnicas SEM/EDS permite obter imagens tridimensionais da amostra, e mapas de composição dos elementos à superfície da amostra [35].

2.2.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica é um dos diversos tipos de microscópio de sonda onde o sensor utilizado é um sensor de força em forma de ponta condutora ou isolante. Esta técnica apresenta um elevado poder de resolução, as amostras não necessitam de qualquer tratamento, nem mesmo de serem condutoras de corrente elétrica. Outra grande vantagem é o facto de as amostras poderem ser observadas no seu ambiente. Esta técnica não necessita de corrente entre a superfície da amostra e a ponta, o que permite efetuar estudos em regiões potenciais inacessíveis.

Esta técnica de microscopia permite efetuar estudos topográficos e mecânicos de superfícies tais como atrito, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência [36].

O microscópio de força atômica varre sequencialmente a superfície da amostra registando as forças inter-atômicas entre a sonda e a amostra (como por exemplo: covalente, van der waals, iónicas, de adesão, etc.). Este princípio simples permite registar forças que variam de 10^{-6} a 10^{-9} N, reproduzindo imagens com resolução atômica.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

Capítulo 3 - Procedimento experimental

3.1 Instrumentação

As experiências de voltametria cíclica e eletrólises exaustivas a potencial controlado foram realizadas utilizando um potencióstato/galvanostato (figura 3.1), marca Autolab, modelo PGSTAT 12. A aquisição e tratamento de dados foram efetuados pelo programa “General Purpose Electrochemical System” da Eco – Chemie.

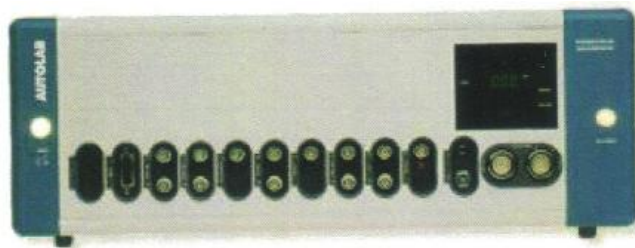


Figura 3.1 – Potencióstato/galvanostato utilizado.

As pesagens realizadas no decorrer do trabalho foram efetuadas numa balança analítica de marca Precisa, modelo 40 Sm-200 A, com uma precisão de 0,00001 g.

Para a limpeza do material foi utilizado um banho de ultra-sons, marca Struers Metason 60 e a água utilizada para esse efeito foi tratada num purificador MILLIPORE QGARD00R1.

3.2 Células e eléctrodos

As experiências de voltametria cíclica foram realizadas utilizando uma célula de vidro com três eléctrodos como a representada na figura 3.2.

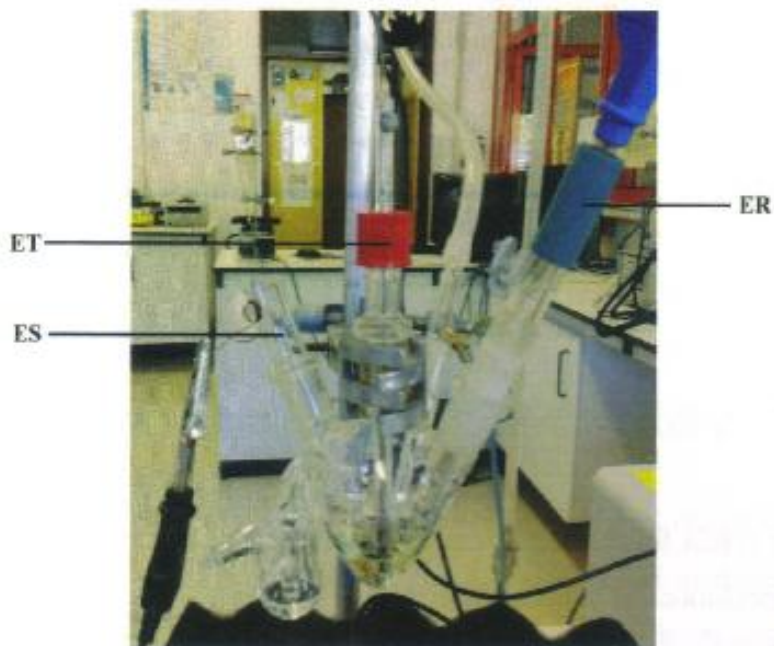


Figura 3.2 – Célula de vidro utilizada nas experiências de voltametria cíclica.

O elétrico de trabalho (ET) utilizado no estudo foi um elétrico de carbono vítreo ($A = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). O elétrico secundário (ES) era constituído por um fio de platina enrolado em espiral. O elétrico de referência (ER) foi o elétrico de Ag/AgCl/3M KCl. A célula representada na figura 3.2 possuía também um tubo para o desarejamento das soluções com um gás inerte, árgon, o que permitiu remover o oxigénio presente na solução.

As eletrólises exaustivas a potencial controlado foram realizadas numa célula de vidro que se encontra representada na figura 3.3.



Figura 3.3 – Célula utilizada nas eletrólises exaustivas.

Nesta célula foi utilizado como eletrodo de trabalho um disco de carbono vítreo reticulado com 0,4 cm de espessura e 2,4 cm de diâmetro ($A = 200 \text{ cm}^2$) ou um disco de feltro de carbono. O eletrodo de referência utilizado nas eletrólises foi um eletrodo de Ag/AgCl/3M KCl e o eletrodo secundário era constituído por uma barra cilíndrica de grafite com 5 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento. O eletrodo de trabalho e o de referência encontravam-se no mesmo compartimento, enquanto que o eletrodo secundário estava num compartimento separado do compartimento de trabalho por uma placa porosa coberta com uma membrana feita de uma mistura de celulose metilada e uma solução de *N,N* – dimetilformamida (DMF) contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de tetrafluoroborato de tetrabutílamónio (Bu_4NBF_4).

Para além dos eletrodos mencionados, foi também colocado um eletrodo de carbono vítreo com área de $7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ no compartimento de trabalho para a realização das voltametrias cíclicas antes, durante e no final das eletrólises. Foi utilizado também um agitador magnético para permitir uma agitação constante durante as eletrólises e deste modo assegurar o transporte de massa do substrato do interior da solução para a superfície do eletrodo de trabalho.

3.3 Limpeza dos elétrodos e material de vidro

As células e todo o material de vidro foram lavados com detergente, passadas por água e colocadas num recipiente com água desionizada. Seguidamente, esse recipiente foi colocado num banho de ultra-sons durante 10 min. Após este procedimento, todo o material foi passado por acetona e colocado numa estufa a 70 °C.

O elétrodo de carbono vítreo foi polido numa camurça com alumina 0,05 µm e posteriormente lavados com água e acetona. O elétrodo de referência Ag/AgCl/3M KCl foi lavado com água e acetona.

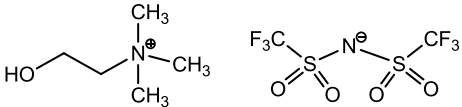
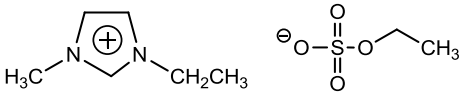
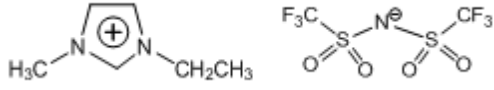
3.4 Solventes e eletrólitos

A escolha de um solvente apropriado em eletroquímica é muito importante e por isso deve possuir, entre outros, os seguintes requisitos: deve ser electroinactivo na região de potenciais usados para o estudo de um dado composto, não deve reagir com a espécie em estudo e deve solubilizá-la.

Tanto nas experiências de voltametria cíclica e eletrólises exaustivas a potencial controlado como na síntese dos eletrólitos poliméricos os meios utilizados foram os líquidos iónicos à temperatura ambiente, uma vez que o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico de determinados substratos nestes meios e posteriormente realizar a síntese e caracterização de membranas.

Os líquidos iónicos utilizados nos estudos de voltametria cíclica e eletrólises exaustivas a potencial controlado foram o [C₂mim][NTf₂], [Ch][NTf₂] e o [C₂mim][C₂SO₄], e na síntese dos eletrólitos poliméricos apenas o [Ch][NTf₂] (tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Líquidos iônicos à temperatura ambiente utilizados no trabalho.

Nome formal	Abreviatura	Estrutura [15]	Origem e Grau de Pureza
(2-hidroxietil)trimetilamônio bis(trifluorometanosulfonyl)imida	[Ch][NTf ₂]		Sintetizado no ITQB
1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato	[C ₂ mim][C ₂ SO ₄]		Merck (>98%)
1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometanosulfonyl)imida	[C ₂ mim][NTf ₂]		Sintetizado no ITQB

3.5 Síntese dos líquidos iônicos

O líquido iônico [Ch][NTf₂] foi previamente sintetizado no laboratório de Termodinâmica Molecular do ITQB (Instituto de Tecnologia Química e Biológica) [37] e o líquido iônico [C₂mim][C₂SO₄] foi adquirido comercialmente.

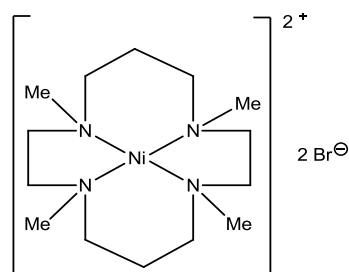
O [Ch][NTf₂] foi preparado dissolvendo-se [Ch][Cl] (Sigma, 98%) em água destilada. A esta solução foi adicionada uma solução de LiNTf₂ (bis(trifluorometanosulfonyl)imida de lítio) sob agitação, ficando a estabilizar durante 1 hora. Após a estabilização, observou-se uma camada de líquido iônico no fundo do frasco. O líquido iônico foi extraído com diclorometano num funil de separação.

A camada inferior foi então recolhida e o solvente removido no evaporador rotativo sob vácuo. Este foi posteriormente seco na linha de alto vácuo sob agitação e aquecimento a 70 °C durante cerca de 24 horas.

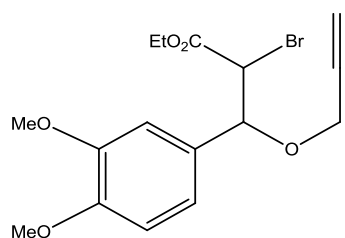
O líquido iónico adquirido comercialmente foi aquecido e agitado sob vácuo, durante cerca de 24 horas (60 °C, 0,01 mbar), para remover qualquer solvente ou reagente não reativos.

3.6 Reagentes

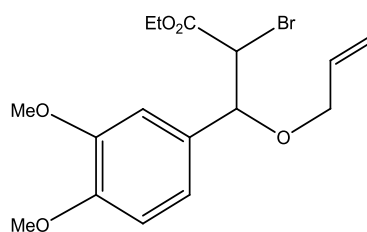
O complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [38].



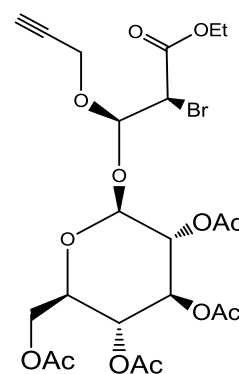
Os bromoésteres 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-propargiloxipropanoato de etilo (**1a**), 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-aliloxiperpanoato de etilo (**1b**) e (2S, 3R)-2-bromo-3-propargiloxi-3-(2',3',4',6'-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosiloxi)propanoato de etilo (**1c**) foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na literatura [39].



1a



1b



1c

3.7 Voltametria cíclica

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

O estudo por voltametria cíclica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ foi ainda realizado na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** nos líquidos iônicos.

A solução foi transferida para uma célula eletroquímica e seguidamente procedeu-se à remoção de oxigénio fazendo borbulhar árgon na solução durante alguns minutos.

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

3.8 Eletrólises exaustivas a potencial controlado

Nas eletrólises exaustivas a potencial constante, o potencial utilizado na experiência foi determinado por voltametria cíclica, cerca de 100 mV mais negativo do que o potencial de pico catódico do catalisador na presença do bromoéster **1**, e mantido a um valor constante no decorrer da eletrólise. A eletrólise prosseguiu até que a redução da espécie em estudo fosse praticamente completa, ou seja, até que a intensidade de corrente no final da eletrólise fosse aproximadamente 1% do valor inicial da intensidade de corrente registado no início da experiência.

Foi preparada inicialmente 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 **1** em 15 mL de líquido iónico. Seguidamente a solução foi transferida para o compartimento de trabalho e desarejada com árgon durante uma hora de modo a remover todo o oxigénio.

Durante o decorrer da eletrólise foi mantida uma agitação constante e eficaz da solução a eletrolisar utilizando uma barra magnética. Foi também registada a intensidade de corrente como função do tempo, a qual foi decrescendo à medida que a eletrólise avançava.

3.9 Extração e análise dos produtos da eletrólise

No final da eletrólise os produtos resultantes da reação foram extraídos. Assim, a mistura da eletrólise foi colocada num funil de decantação à qual se adicionou aproximadamente o mesmo volume de ciclohexano (ou éter dietílico). Após agitação da mistura separou-se a fase orgânica do líquido iônico. Repetiu-se este procedimento mais cinco vezes. Em seguida lavou-se a fase orgânica com água duas vezes e secou-se com sulfato de magnésio (MgSO_4). Filtrou-se para um balão volumétrico pesado previamente (m_i) e evaporou-se o solvente até à secura. O balão foi pesado novamente com o produto (m_f): $m_{\text{produto}} = m_f - m_i$. Por último, os produtos ciclizados **2a**, **2b** e **2c** foram identificados por espectroscopia de ressonância magnética de próton (RMN de ^1H) por comparação com os dados de caracterização já publicados [40].

3.10 Eletrólitos poliméricos sólidos

3.10.1 Síntese dos eletrólitos poliméricos sólidos

Os eletrólitos poliméricos baseados no polímero Gellan Gum (Sigma-Aldrich) e líquido iônico ($[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$), Gellan Gum e o sal $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, Gellan Gum, líquido iônico ($[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$) e o sal $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, foram preparados de acordo com a literatura [41]. O sal de $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, foi sintetizado no laboratório de Eletrólitos Poliméricos segundo o procedimento referido por Gonçalves *et al* [41]. Para o eletrólito polimérico baseado em Gellan Gum e líquido iônico ($[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$) dissolveu-se cerca de 0,5 g de Gellan Gum comercial em 50 cm^3 de água ultra-pura (Milli-Q[®]), durante alguns minutos, à temperatura ambiente. A seguir adicionou-se diferentes quantidades de líquido iônico (0,1, 0,2 e 0,25 g) pesados numa balança (Mettler AT261 DeltaRange[®], $\pm 0,00001$) (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Balança analítica utilizada para a pesagem das amostras.

No caso dos eletrólitos poliméricos baseados em Gellan Gum e o sal $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, dissolveu-se cerca de 0,5g de Gellan Gum comercial em 50 cm^3 de água ultra-pura, durante alguns minutos, à temperatura ambiente. A seguir adicionou-se diferentes quantidades de triflato de érbio (0,04, 0,05 e 0,1g). Todas as soluções foram preparadas sob agitação constante. Quando todos os compostos se dissolveram, as soluções foram decantadas em placas de Petri, nas quais se mantiveram durante 8 dias à temperatura ambiente para formar filmes transparentes (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Fotografia do filme dos SPE sintetizado.

Para retirar todo o solvente foi feita uma secagem final a 60°C sob vácuo, num Buchi TO 51 (Figura 3.6).

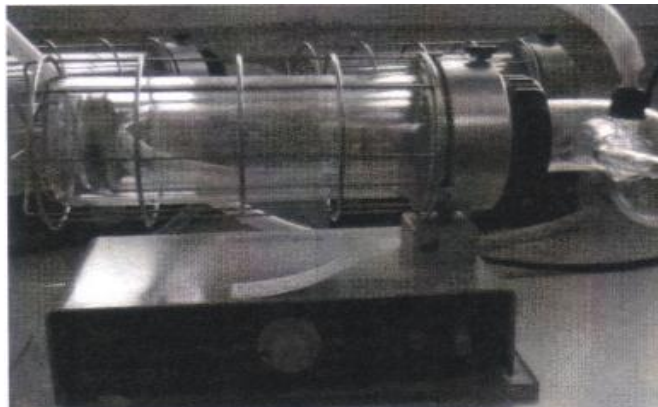


Figura 3.6 – Forno de Buchi TO 51 utilizado para a secagem dos SPEs.

3.10.2 Caracterização dos eletrólitos poliméricos sólidos

Os SPEs preparados foram caracterizados por várias técnicas experimentais, tendo algumas delas sido realizadas noutras universidades. As análises de raios-X (XRD) e Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) foram realizadas na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro e as análises de Microscopia de Força Atómica (AFM) na Universidade de São Paulo, no IQSC, em São Carlos, Brasil.

As várias técnicas utilizadas tinham como principais objetivos estudar a estrutura e morfologia (DSC, XRD, SEM e AFM), a condutividade iónica (espectroscopia de impedância complexa) e a estabilidade eletroquímica (voltametria cíclica) dos SPEs sintetizados.

3.10.2.1 Espetroscopia de Impedância Complexa

Um disco de cada um dos filmes sintetizados foi colocado entre dois elétrodos de ouro de 10 mm de diâmetro, sendo, este conjunto, colocado numa célula eletroquímica apresentada figura 3.7.



Figura 3.7 – Imagem da célula eletroquímica utilizada para as medições da condutividade iônica.

Antes desta montagem, foi medida a espessura de cada uma dos elétrodos, com um micrómetro (Mytutoyo, MDC-25P), de forma a poder-se avaliar a espessura do eletrólito (no final da experiência foi medido também a espessura do conjunto elétrodos + eletrólito). A célula foi colocada no interior de um forno Buchi TO 51 (Figura 3.8) e o eletrólito sujeito a um tratamento térmico a 60°C durante 2 horas. No dia seguinte, foi efetuada a determinação da condutividade numa gama de temperaturas crescentes, entre 20°C e 100°C, com intervalos de 5°C a 10 °C entre cada determinação. A temperatura foi controlada por um termopar, colocado perto do filme, controlado por um termómetro eletrónico (Fluka). Entre cada determinação aguardou-se cerca de 30 minutos para que a temperatura estabilizasse. 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).



Figura 3.8 – Imagem do forno de Buchi TO 51 no qual se efetua a preparação térmica e a medição da condutividade iónica.

3.10.2.2 Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica dos eletrólitos foi determinada usando uma célula representada na figura 3.9, no interior de uma caixa de luvas. As amostras foram centradas num contra-eléctrodo de lítio (Aldrich, 99.9%, diâmetro 10 mm, 1 mm de espessura) colocado num colector de corrente de aço inoxidável. A montagem da célula ficou completa com um microeléctrodo de ouro de 25 μm de diâmetro polido com o pó Micropolish II (Buehler). As medições foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um aparelho Autolab PGSTAT-12 (Eco Chemis) para traçar os voltamogramas a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mVs^{-1} .



Figura 3.9 – Imagem da célula utilizada na medição da estabilidade eletroquímica dos eletrólitos poliméricos sólidos.

3.10.2.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Foram cortados círculos, entre 2-15 mg de cada uma das amostras, sendo depois selados numa prensa (Mettler) em cadinhos de alumínio (Mettler) de 40 μL previamente pesados, cujas tampas foram também previamente perfuradas para permitir a libertação dos produtos de decomposição.

Todas as amostras foram sujeitas a um programa de temperaturas entre -60 e 200 $^{\circ}\text{C}$, a uma velocidade de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As análises foram realizadas num calorímetro diferencial de varrimento Mettler DSC821^e (figura 3.10), sob um fluxo de 20 $\text{cm}^{-3} \text{min}^{-1}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ a uma velocidade de varrimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ permanecendo à temperatura de 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 min.



Figura 3.10 – Aparelho de DSC do laboratório de eletrólito poliméricos (Departamento de Química – UM) e o interior do respetivo forno. No forno à esquerda coloca-se a amostra e à direita o cadinho de referência.

3.10.2.4 Espectroscopia de Raios-X (XRD)

Os difratogramas foram registados usando um difractor de raios-X Philips X'Pert MPD. As amostras foram expostas à radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), numa gama 2θ entre 1 e 70 °, com uma resolução de 0.05 ° e um tempo de aquisição de 35 segundos por ponto.

3.10.2.5 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

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

3.10.2.6 Microscopia de Força Atómica (AFM)

As imagens de AFM foram obtidos 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, discussão e conclusão

4.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos líquidos iônicos [Ch][NTf₂], [C₂mim][C₂SO₄] e [C₂mim][NTf₂].

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos num eletrodo de carbono vítreo a 100 mV/s para os líquidos iônicos [Ch][NTf₂], [C₂mim][C₂SO₄] e [C₂mim][NTf₂], respetivamente.

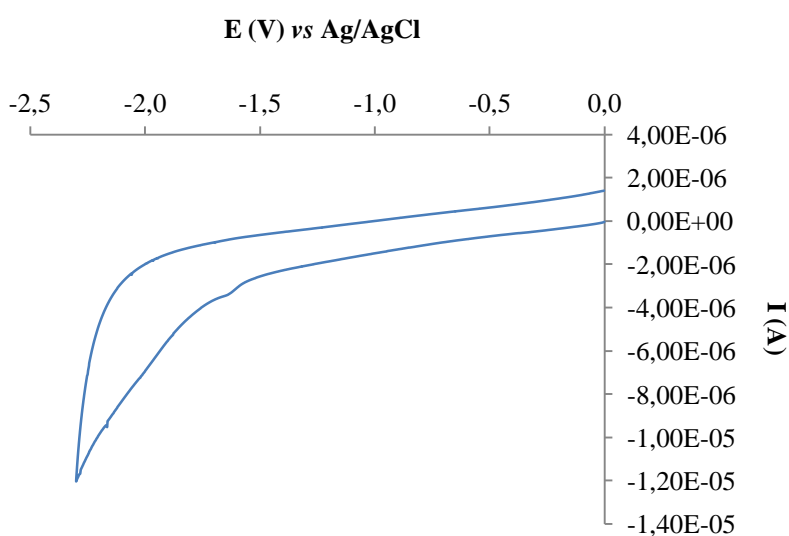


Figura 4.1 - Voltamograma cíclico obtido para o líquido iónico [Ch][NTf₂] num eletrodo de carbono vítreo a 100 mV/s.

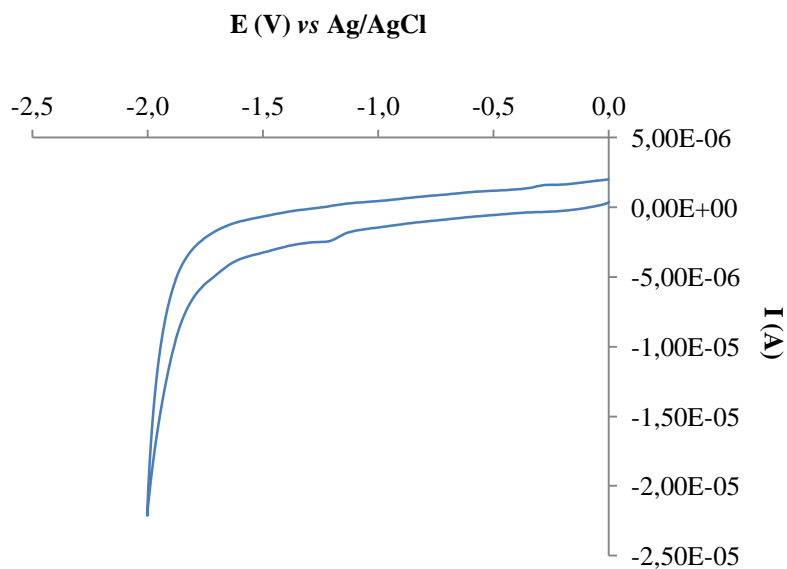


Figura 4.2 - Voltamograma cíclico obtido para o líquido iónico $[C_2mim][C_2SO_4]$ num eléctrodo de carbono vítreo a 100 mV/s.

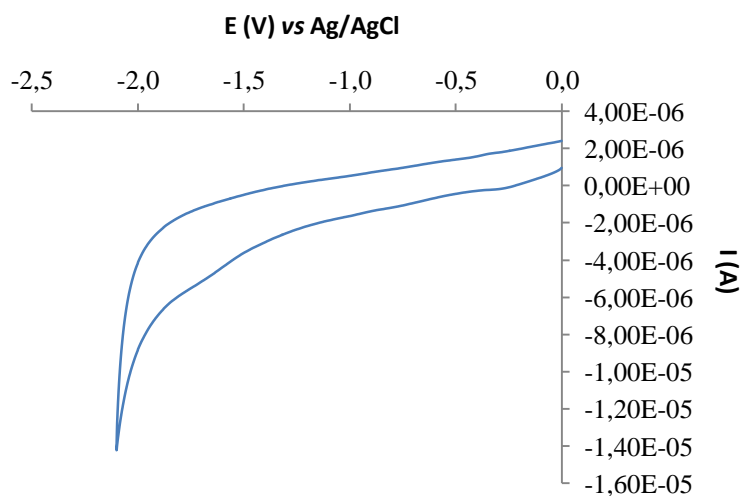


Figura 4.3 - Voltamograma cíclico obtido para o líquido iónico $[C_2mim][NTf_2]$ num eléctrodo de carbono vítreo a 100 mV/s.

A estabilidade eletroquímica do meio na região catódica é determinada pelo catião e foi aproximadamente -2,3 V vs Ag/AgCl para $[Ch][NTf_2]$ e -2,0 V vs Ag/AgCl para $[C_2mim][C_2SO_4]$ e $C_2mim][NTf_2]$.

Portanto, os líquidos iônicos estudados são potencialmente apropriados para a redução do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ que ocorre na região de potenciais de -0,4 a -1,5 V vs Ag/AgCl.

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

Foram efetuados estudos de voltametria cíclica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ nos três líquidos iônicos, concretamente no $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ e $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Nas figuras 4.4, 4.6 e 4.8 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ nos líquidos iônicos $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ e $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, respetivamente, às velocidades de varrimento indicadas. Nas figuras 4.5, 4.7 e 4.9 são também apresentados os gráficos da intensidade de corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial.

Nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentados os resultados obtidos nessas experiências.

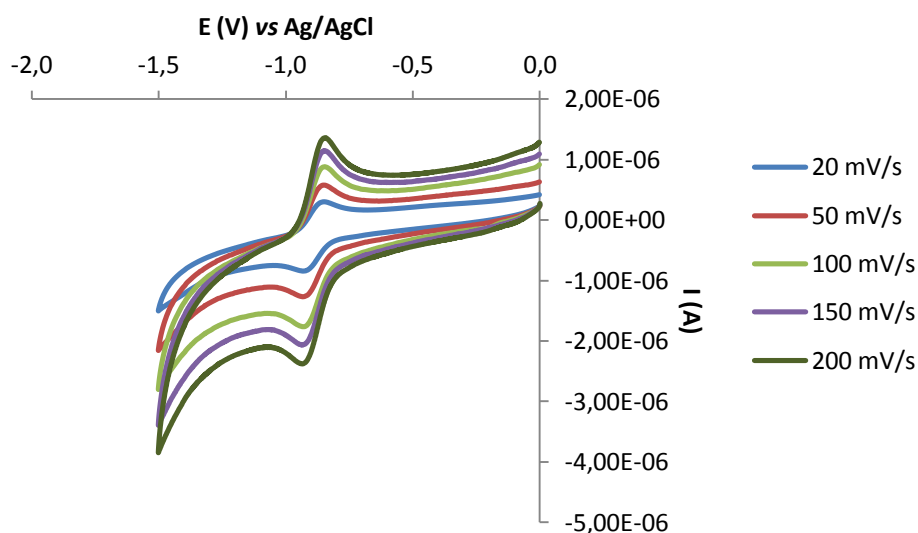


Figura 4.4 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no líquido iônico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ num eléctrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

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

ν (mV/s)	E_p^c (V)	E_p^a (V)	$ E_p^c - E_p^a $ (V)	I_p^c (A)	I_p^a (A)	$ I_p^c/\nu^{1/2} $ ($\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$)	$ I_p^a/I_p^c $
20	-0,959	-0,891	0,068	$-5,80 \times 10^{-7}$	$5,70 \times 10^{-7}$	$4,10 \times 10^{-6}$	0,98
50	-0,958	-0,888	0,070	$-8,90 \times 10^{-7}$	$8,61 \times 10^{-7}$	$3,98 \times 10^{-6}$	0,96
100	-0,957	-0,887	0,070	$-1,30 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$4,11 \times 10^{-6}$	0,96
150	-0,963	-0,890	0,072	$-1,44 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$3,71 \times 10^{-6}$	1,02
200	-0,959	-0,889	0,070	$-1,72 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^{-6}$	1,01

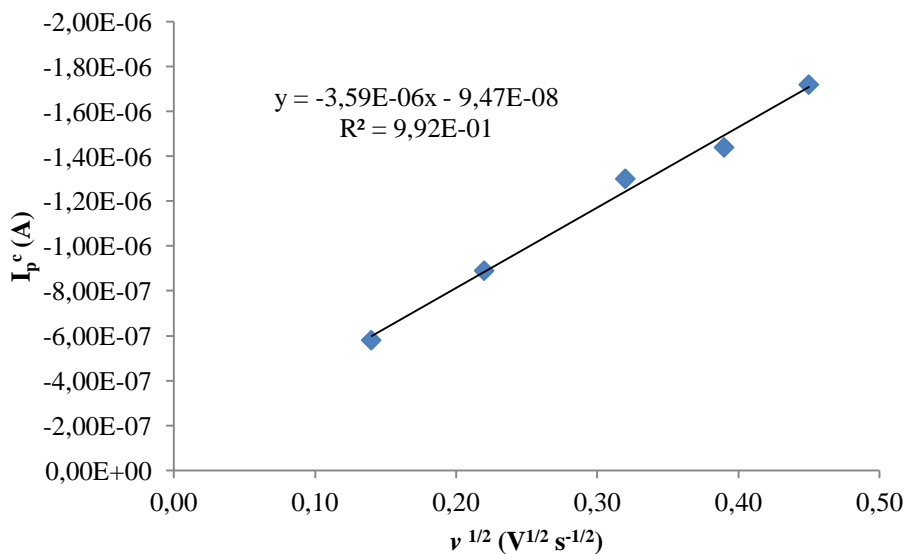


Figura 4.5 – Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico (I_p^c) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ($\nu^{1/2}$) para uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no líquido iônico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$.

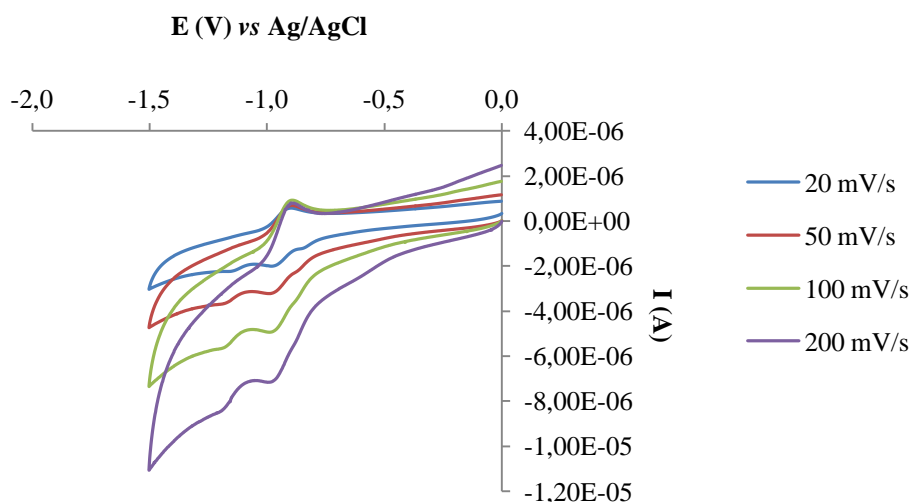


Figura 4.6 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no líquido iónico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ num eléctrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

Tabela 4.2 – Resultados de voltametria cíclica 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 iónico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ num eléctrodo de carbono vítreo.

ν (mV/s)	E_p^c (V)	E_p^a (V)	$ E_p^c - E_p^a $ (V)	I_p^c (A)	I_p^a (A)	$\frac{ I_p^c/\nu^{1/2} }{(\text{A V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2})}$	$ I_p^a/I_p^c $
20	-0,975	-0,907	0,067	$-8,85 \times 10^{-7}$	$8,51 \times 10^{-7}$	$6,26 \times 10^{-6}$	0,96
50	-0,976	-0,907	0,069	$-1,31 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$5,87 \times 10^{-6}$	1,01
100	-0,979	-0,908	0,071	$-2,06 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-6}$	$6,52 \times 10^{-6}$	0,98
150	-0,979	-0,906	0,073	$-2,36 \times 10^{-6}$	$2,34 \times 10^{-6}$	$6,08 \times 10^{-6}$	0,99
200	-0,981	-0,909	0,072	$-2,89 \times 10^{-6}$	$2,84 \times 10^{-6}$	$6,45 \times 10^{-6}$	0,98

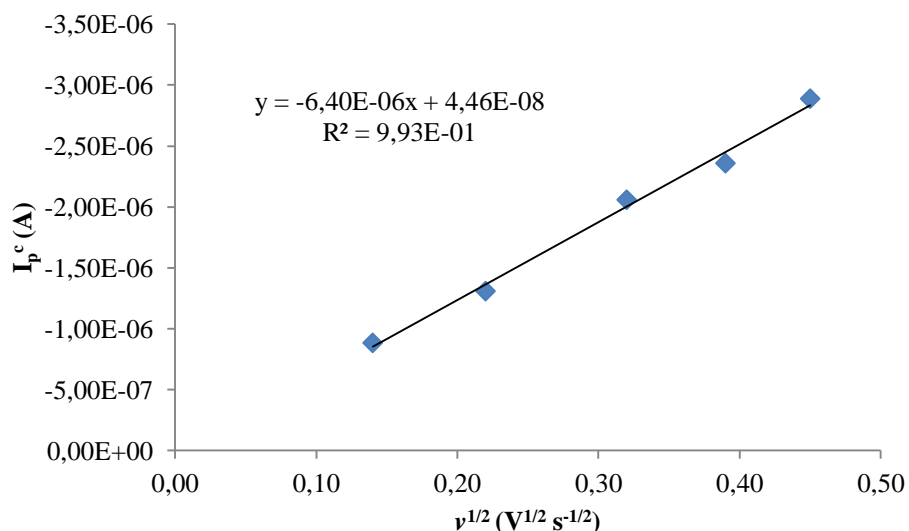


Figura 4.7 – Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico (I_p^c) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ($v^{1/2}$) para uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$.

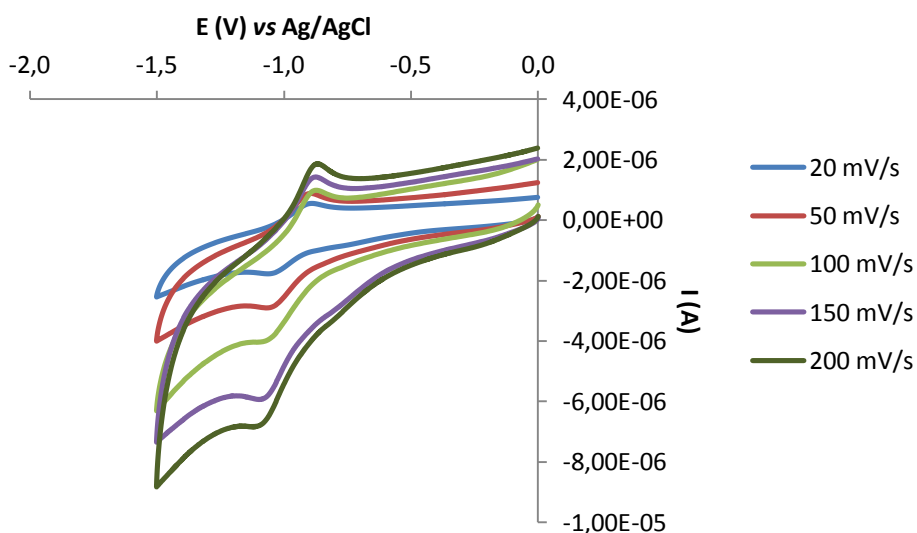


Figura 4.8 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ no líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ num eletrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas.

Tabela 4.3 – Resultados de voltametria cíclica obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iônico [C₂mim][NTf₂] num eletrodo de carbono vítreo.

ν (mV/s)	E_p^c (V)	E_p^a (V)	$ E_p^c - E_p^a $ (V)	I_p^c (A)	I_p^a (A)	$ I_p^c/\nu^{1/2} $ (A V ^{1/2} s ^{-1/2})	$ I_p^a/I_p^c $
20	-1,06	-0,901	0,159	$-8,96 \times 10^{-07}$	$8,94 \times 10^{-07}$	$6,33 \times 10^{-07}$	1,00
50	-1,06	-0,905	0,152	$-1,38 \times 10^{-06}$	$1,37 \times 10^{-06}$	$5,93 \times 10^{-06}$	0,99
100	-1,05	-0,880	0,167	$-1,97 \times 10^{-06}$	$1,88 \times 10^{-06}$	$6,26 \times 10^{-06}$	0,95
150	-1,09	-0,884	0,205	$-2,60 \times 10^{-06}$	$2,62 \times 10^{-06}$	$6,50 \times 10^{-06}$	1,01
200	-1,09	-0,880	0,213	$-2,91 \times 10^{-06}$	$2,88 \times 10^{-06}$	$6,50 \times 10^{-06}$	0,99

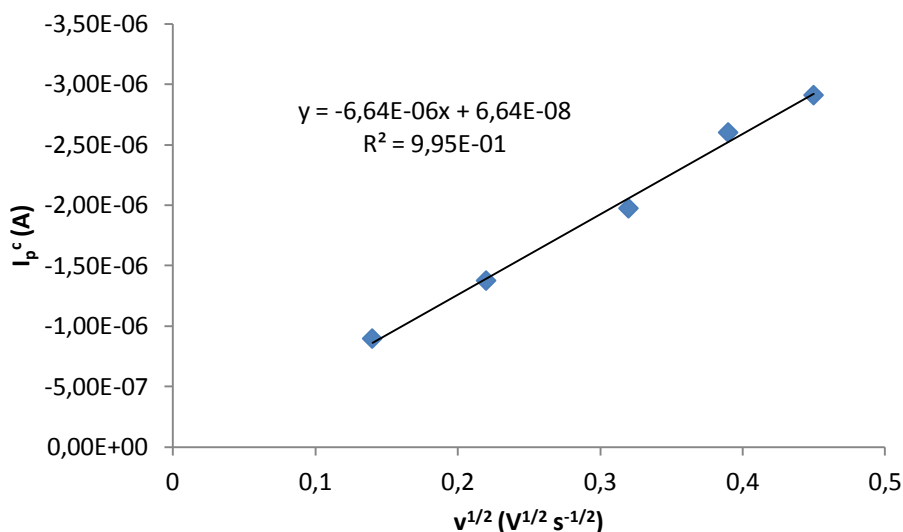


Figura 4.9 – Gráfico da intensidade de corrente de pico catódico (I_p^c) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ($\nu^{1/2}$) para uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ no líquido iônico [C₂mim][NTf₂].

Analisando as figuras 4.4, 4.6 e 4.8 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) e também um pico anódico que corresponde à oxidação do complexo de Ni(I) ao complexo de Ni(II), em qualquer dos líquidos iônicos utilizados.

Observa-se também na figura 4.6 que os voltamogramas cíclicos apresentam um segundo pico catódico que poderá ser resultado da redução de alguma impureza ou água que esteja contida no líquido iônico [C₂mim][C₂SO₄].

Os dados apresentados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 permitem verificar que os valores de potencial de pico catódico, E_p^c , e de pico anódico, E_p^a , praticamente não variam com a velocidade de varrimento de potencial e que a razão $|I_p^a/I_p^c|$ é aproximadamente um. Também se verifica que os valores $|E_p^c - E_p^a|$ estão próximos de 70 mV nos líquidos iônicos [Ch][NTf₂] e [C₂mim][C₂SO₄]. A variação apresentada na separação dos potenciais de pico catódico e anódico pode ser devida à existência de queda ôhmica. No caso do líquido iônico [C₂mim][NTf₂] os valores $|E_p^c - E_p^a|$ são superiores a 70 mV nos líquidos iônicos. A variação apresentada na separação dos potenciais de pico catódico e anódico pode ser devida à existência de queda ôhmica. A observação dos dados anteriores mostra ainda que o parâmetro $|I_p/v^{1/2}|$ é independente da velocidade de varrimento de potencial, o que indica que o processo é controlado por difusão.

Com base nos dados apresentados nas tabelas acima mencionadas, foi possível calcular o potencial de eletrodo formal do complexo [Ni(tmc)]Br₂, em cada um dos líquidos iônicos, através da fórmula $(E_p^c + E_p^a)/2$. Os valores são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Potenciais de eletrodo formal e coeficientes de difusão obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em [Ni(tmc)]Br₂ nos líquidos iônicos num eletrodo de carbono vítreo.

Meio	E^o (V)	D (cm ² s ⁻¹)
[Ch][NTf ₂]	- 0,924	$3,57 \times 10^{-8}$
[C ₂ mim][C ₂ SO ₄]	- 0,943	$1,13 \times 10^{-7}$
[C ₂ mim][NTf ₂]	- 0,980	$1,22 \times 10^{-7}$

Assim, a forma dos voltamogramas cíclicos apresentados nas figuras 4.4, 4.6 e 4.8 e os dados das tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, permitem-nos concluir que a redução do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ corresponde a um processo reversível nos líquidos iónicos $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ e a um processo quase-reversível no líquido iónico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Nas figuras 4.5, 4.7 e 4.9 apresenta-se o gráfico da variação de I_p^c com $v^{1/2}$ para a solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ nos líquidos iónicos estudados. A partir da análise gráfica observa-se uma relação linear entre a intensidade de corrente elétrica e a raiz quadrada da velocidade de varrimento, indicando que o processo é controlado por difusão. Através do declive da recta I_p^c vs $v^{1/2}$ foi possível calcular os coeficientes de difusão do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ que se apresentam na tabela 4.4.

4.3 Redução eletroquímica do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença do bromoéster **1a**

Nas figuras 4.10 a 4.12 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença do bromoéster **1a** nos diferentes líquidos iónicos, num eléctrodo de carbono vítreo às velocidades de varrimento de potencial indicadas nas figuras.

Na tabela 4.5 apresentam-se os valores obtidos para os potenciais de pico catódico (E_p^c), para os valores das intensidades de corrente de pico catalítica (I_c), para as intensidades de corrente de pico catódico do complexo de Ni(II) na ausência do bromoéster **1** (I_d) e para a razão I_c/I_d .

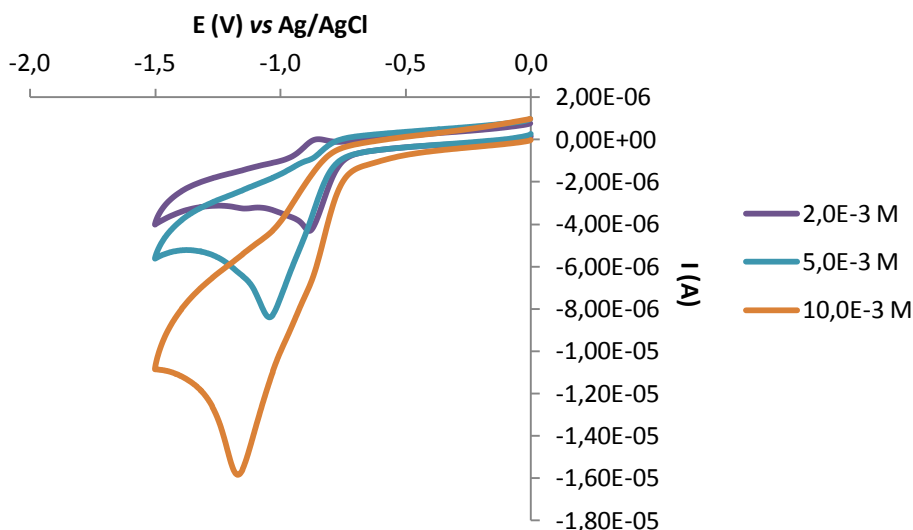


Figura 4.10 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iónico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s.

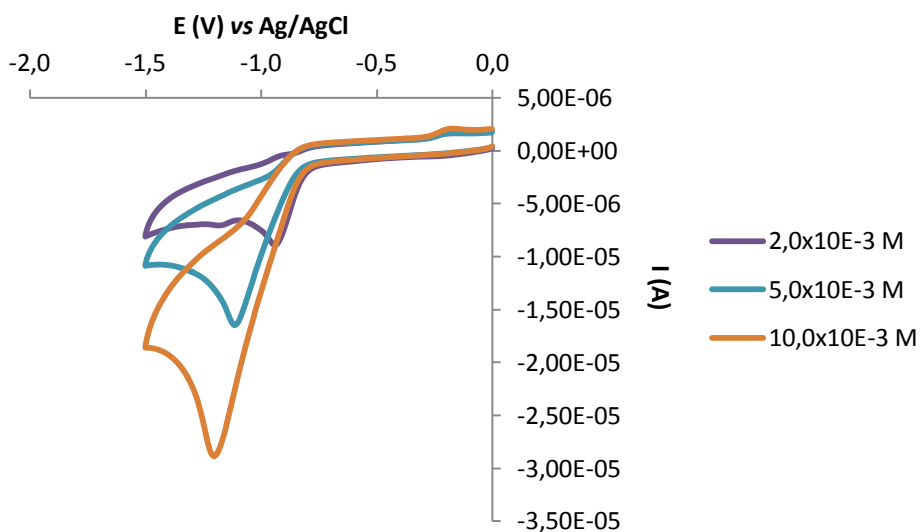


Figura 4.11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iónico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s.

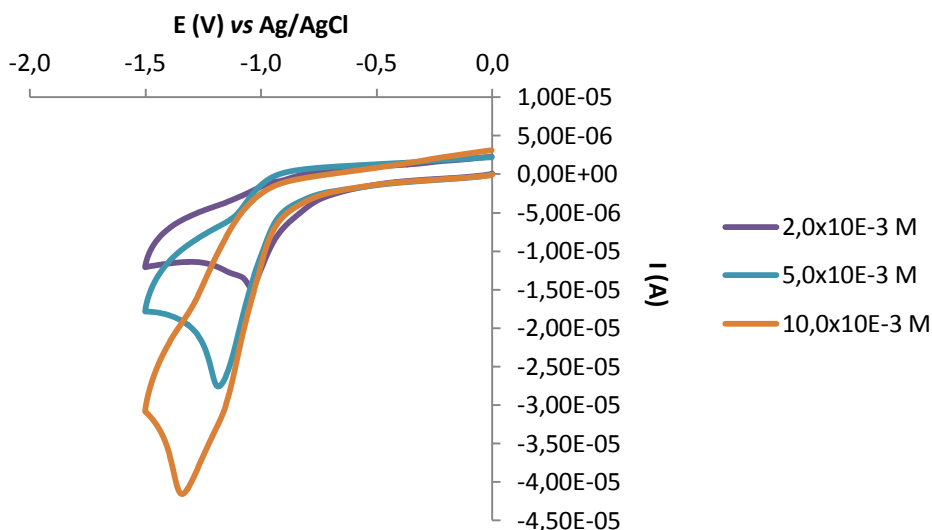
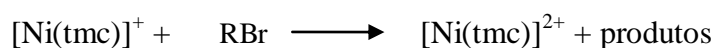
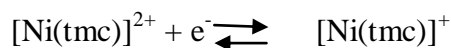


Figura 4.12 – Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença de diferentes concentrações do bromoéster **1a** no líquido iónico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s.

Através da análise das figuras anteriores pode verificar-se que a intensidade de corrente de pico catódica do complexo de Ni(II) aumenta à medida que aumenta a concentração do bromoéster ao mesmo tempo que os potenciais de pico catódico se deslocam para valores mais negativos. Observa-se ainda que o pico anódico, que corresponde à oxidação de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ a $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ desaparece por causa do consumo químico de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$, isto é, o complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ que se forma reage com o substrato.

A corrente catalítica observada, I_c , é devida à regeneração do complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ após a clivagem da ligação bromo-carbono do bromoéster **1a**, de acordo com o seguinte mecanismo:



onde RBr corresponde ao bromoéster **1a**.

Estes resultados sugerem que, na escala de voltametria cíclica, a reação entre o haleto insaturado **1a** e o complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ eletrogerado é sempre rápida (desaparecimento do pico anódico correspondente à oxidação de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ a $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$) e que a regeneração do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ pela reação química subsequente é também um processo rápido (o aumento da intensidade de corrente catódica para a redução do complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$ na presença do bromoéster **1a** é uma medida da velocidade à qual o complexo é regenerado). Os dados obtidos dessas experiências encontram-se na tabela 4.5 onde são apresentados os valores da razão I_c/I_d para diferentes concentrações de substrato às velocidades de varrimento indicadas.

Tabela 4.5 – Valores da razão I_c/I_d obtidos por voltametria cíclica 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 diferentes concentrações de bromoéster **1a** nos três líquidos iônicos para diferentes velocidades de varrimento de potencial.

Líquido Iônico	ν (mV/s)	I_c/I_d [a]		
		$2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$10 \times 10^{-3} \text{ M}$
[Ch][NTf ₂]	50	2,76	5,36	10,7
	100	3,00	5,59	10,1
	200	2,51	5,95	10,3
[C ₂ mim][EtSO ₄]	50	4,49	8,45	14,7
	100	3,53	7,22	12,5
	200	3,72	7,16	12,3
[C ₂ mim][NTf ₂]	50	5,69	12,3	16,7
	100	5,63	11,7	17,3
	200	5,40	11,1	17,5

[a] I_c = intensidade de corrente de pico catódico do catalisador na presença de substrato; I_d = intensidade de corrente de pico catódico do catalisador na ausência de substrato.

Analisando os dados da tabela observa-se que para uma dada concentração de catalisador a extensão da reação catalítica aumenta à medida que a concentração do bromoéster **1a** aumenta e que a regeneração do catalisador é um processo rápido.

4.4 Eletrólises exaustivas a potencial constante do complexo [Ni(tmc)]Br₂ na presença do bromoéster 1

Foram realizadas eletrólises exaustivas a potencial constante para misturas do complexo [Ni(tmc)]Br₂ na presença do bromoéster **1** nos líquidos iônicos [Ch][NTf₂], [C₂mim][EtSO₄] e [C₂mim][NTf₂].

Estas experiências foram realizadas numa célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado foi um eletrodo de carbono vítreo reticulado (CVR) ou feltro de carbono (FC), o de referência um eletrodo de Ag/AgCl/3M KCl e o secundário uma barra cilíndrica de grafite. Foi também utilizado um eletrodo de carbono vítreo para efetuar ensaios de voltametria cíclica no início da eletrólise, para assim se poder determinar o potencial a aplicar durante experiência.

Na figura 4.13 são apresentados os voltamogramas cíclicos para uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de [Ni(tmc)]Br₂ na presença de $5,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de bromoéster **1** no líquido iônico [Ch][NTf₂] antes e depois da realização da eletrólise a uma velocidade de varrimento de potencial de 100 mV/s.

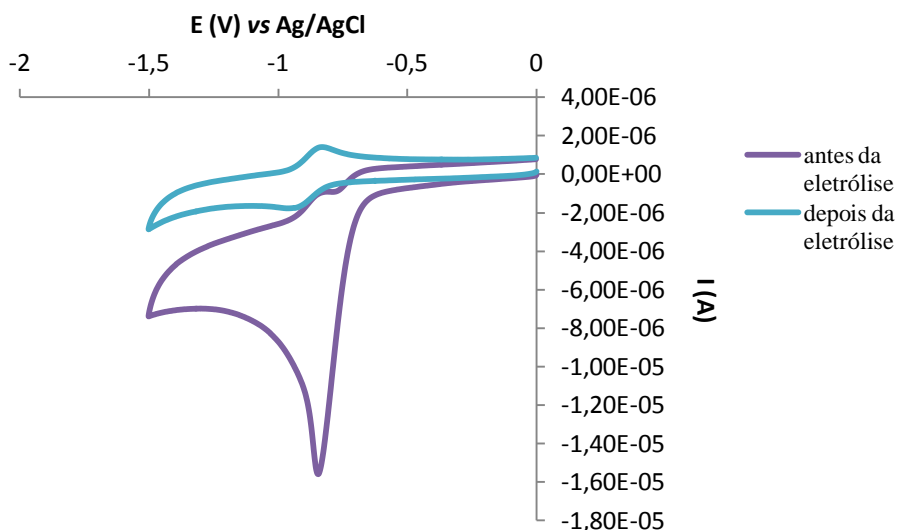


Figura 4.13 – Voltamogramas cíclicos para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ na presença do bromoéster **1** no líquido iônico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$ à velocidade de varrimento de potencial 100 mV/s antes e depois da eletrólise.

Pela análise da figura anterior verifica-se que no final da eletrólise todo o substrato foi reduzido e o catalisador foi regenerado.

Os potenciais usados nas eletrólises foram escolhidos cerca de 100 mV após o pico de redução do catalisador na presença de cada um dos haletos insaturados. Em cada caso, foram traçados as curvas de intensidade de corrente elétrica em função do tempo que permitiram determinar o número de elétrons envolvidos por molécula de bromoéster consumido durante a eletrólise.

Seguidamente, no final da eletrólise efetuou-se a extração dos produtos resultantes da eletrólise da mistura da reação. A identificação e quantificação dos produtos da eletrólise foi efetuada por espectroscopia de ressonância magnética de próton.

Na tabela 4.6 são apresentados os valores de n e os rendimentos dos produtos obtidos nestas experiências.

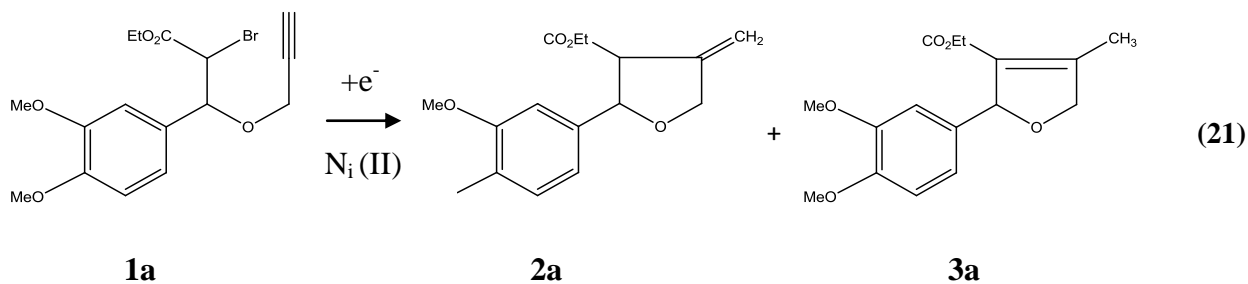
Tabela 4.6 – Resultados das eletrólises exaustivas a potencial controlado para a redução do bromoéster **1** pelo complexo de $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ eletrogerado nos líquidos iônicos.

Experiência	$[\text{Ni}(\text{tmc})]^{2+}$, M	[1], M	Líquido iônico	$n^{[a]}$	Produtos obtidos % ^[b]	
RBr = 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-propargiloxipropanoato de etilo (1a)					2a	3a
1	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[Ch][NTf ₂]	1,1	45	14
2	$6,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[Ch][NTf ₂]	1,2	77	23
3	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[Ch][NTf ₂]	1,4	63	15
4	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[C ₂ mim][EtSO ₄]	1,2	54	15
RBr = 2-bromo-3-(3',4'-dimetoxifenil)-3-aliloxiperpanoato de etilo (1b)					2b	
5	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[C ₂ mim][EtSO ₄]	1,1	26	
6	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[Ch][NTf ₂]	1,5	81	
RBr = (2S, 3R)-2-bromo-3-propargiloxi-3-(2',3',4',6'-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosiloxi)propanoato de etilo (1c)					2c	
7	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	[C ₂ mim][EtSO ₄]	1,0	50	

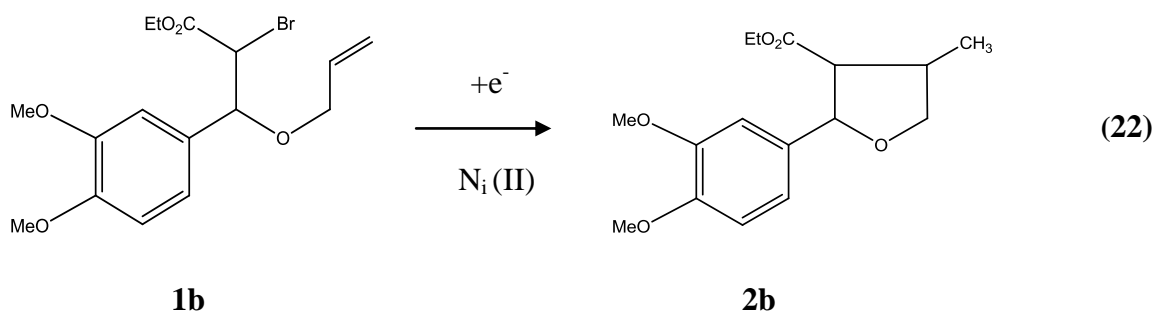
[a] Número de elétrons por molécula do reagente de partida; [b] %=rendimento expresso em percentagem de **1** incorporado no respectivo produto.

Através dos dados apresentados na tabela 4.6 observa-se que o número de elétrons envolvidos por molécula de bromoéster **1** é aproximadamente igual a um, o que indica que a reação de clivagem da ligação bromo-carbono de cada bromoéster catalisada pelo complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]^+$ eletrogerado envolve a transferência de um elétron.

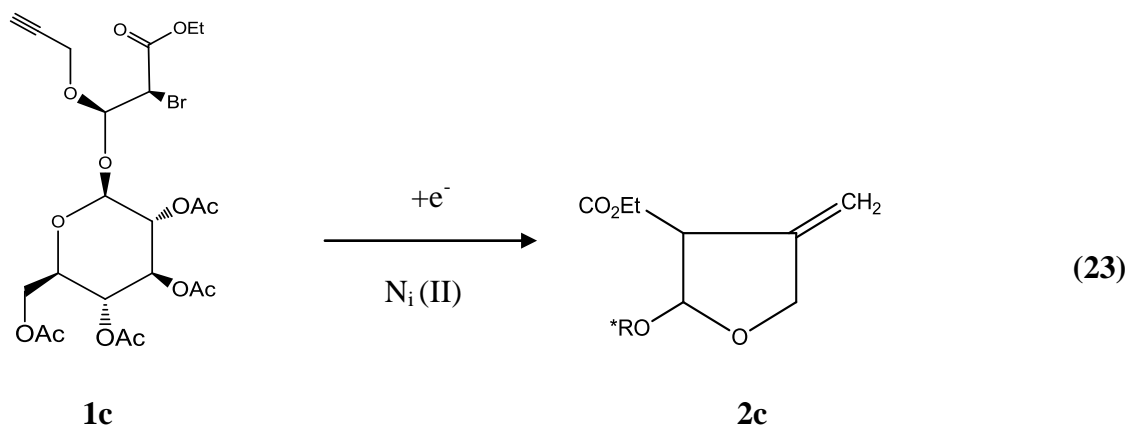
Podemos observar também que a redução catalítica do bromoéster **1a** dá origem a: 4-metileno-2-(3',4'-dimetoxifenil)-tetra-hidrofurano-3-carboxilato de etilo (**2a**) e 4-metil-2-(3',4'-dimetoxifenil)-2,5-di-hidrofurano-3-carboxilato de etilo (**3a**), equação (21):



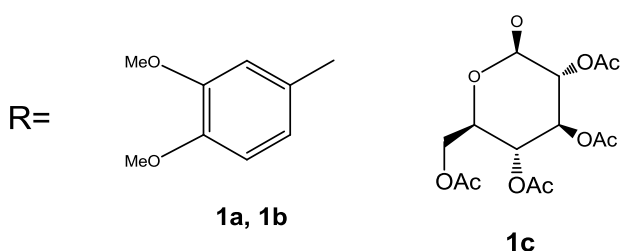
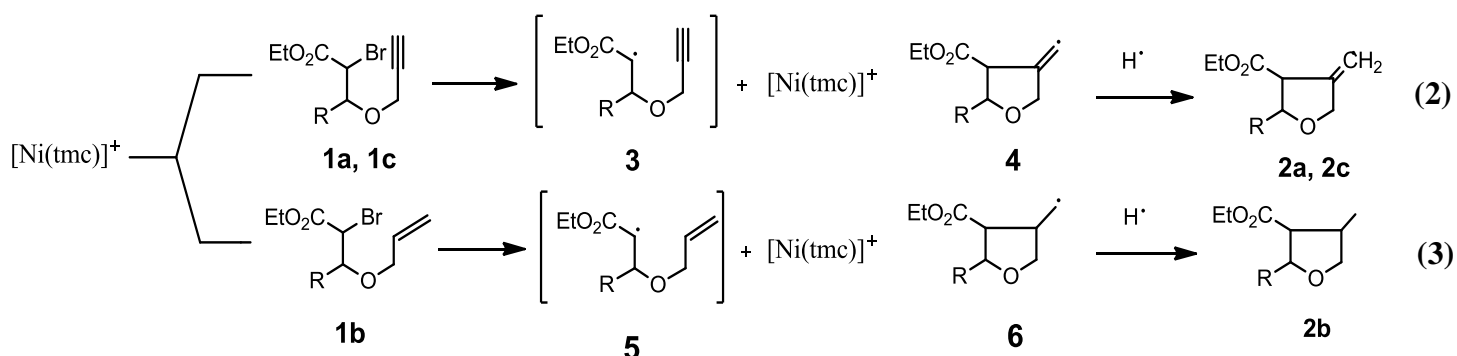
o bromoéster **1b** a: 4-metil-2-(3',4'-dimetoxifenil)-tetra-hidrofurano-3-carboxilato de etilo (**2b**), equação (22):



e o bromoéster **1c** a 2',3',4',6' -tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosiloxil-3-(etoxicarbonil)-4-metileno-tetra-hidrofurano (**2c**), equação (23):



Tendo em conta o número de elétrons envolvidos no processo e os produtos obtidos, podemos propor o seguinte mecanismo para a ciclização eletroreduziva indireta de cada haleto insaturado **1**:



Deste modo, num primeiro passo ocorrerá a redução do complexo de níquel (II) de acordo com a equação (1). Logo que o complexo de níquel (I) se forma este reage com o haleto insaturado **1**, originando os intermediários **3** e **5** de acordo com as equações (2) e (3), respetivamente.

Uma vez formados os intermediários **3** e **5**, estes sofrem ciclização intramolecular rápida, formando os radicais **4** e **6**, respetivamente, com regeneração do complexo de Ni (II). Posteriormente após abstração de um átomo de hidrogénio fornecido leva à formação dos produtos ciclizados **2**.

4.5 Caracterização dos eletrólitos poliméricos sólidos

Os estudos de caracterização dos SPEs foram efetuados utilizando as técnicas de espectroscopia de Impedância Complexa, Voltametria Cíclica, Calorimetria Diferencial de Varrimento, Espectroscopia de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

A matriz polimérica preparada demonstrou possuir propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas adequadas à aplicação em SPEs. Para este estudo foram preparados filmes de SPE baseados na matriz de Gellan Gum dopada com três diferentes quantidades de sal de triflato de érbio ($\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$) e líquido iônico $[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$. Todos os filmes dos sistemas preparados com recurso à matriz de Gellan Gum apresentam uma relativa transparência e flexibilidade. Os SPEs foram designados por $\text{Gellan}_n\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ e $\text{Gellan}_n[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$, em que n é a razão entre a massa de polímero e a massa de sal ou líquido iônico como apresentado na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Composição das amostras.

	Gellan Gum (g)	$\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (g)	Líquido iónico (g)
Gellan_5Er	0,5	0,10	-
$\text{Gellan}_{10}\text{Er}$	0,5	0,05	-
$\text{Gellan}_{12,5}\text{Er}$	0,5	0,04	-
$\text{Gellan}_5[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	0,5	-	0,10
$\text{Gellan}_{2,5}[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	0,5	-	0,20
$\text{Gellan}_2[\text{Ch}][\text{NTf}_2]$	0,5	-	0,25
$\text{Gellan}_5[\text{Ch}][\text{NTf}_2]/\text{Er}$	0,5	0,04	0,10

4.5.1. Estrutura e morfologia

Na figura 4.15 encontram-se ilustrados os resultados de DSC para os sistemas estudados. Os resultados sugerem que os materiais preparados, na sua maioria, são completamente amorfos no intervalo de temperaturas estudado, uma vez que não se observam fenómenos térmicos associados à fusão quer da matriz hospedeira, quer de complexos polímero-sal e polímero-líquido iónico.

Este resultado é semelhante ao encontrado por outros autores para polímeros naturais como a gelatina, o agar e o DNA. A exceção encontra-se nas amostras Gellan₁₀Er e Gellan_{12,5}Er que apresentam uma morfologia semi-cristalina uma vez que se observa um pico endotérmico cuja temperatura “onset” se localiza próxima dos 140 e 190°C, respetivamente. O pico endotérmico observado próximo dos 190°C para a amostra Gellan_{12,5}Er, desaparece quando a dopagem se realiza pela combinação do sal e do líquido iónico, o que permite concluir que a combinação do sal e do líquido iónico permite tornar mais amorfas as amostras preparadas, pela incorporação de diferentes aniões e catiões. Outra informação que é possível retirar destes termogramas é a ausência a aproximadamente 100°C de qualquer pico arredondado, o que prova a ausência de solvente.

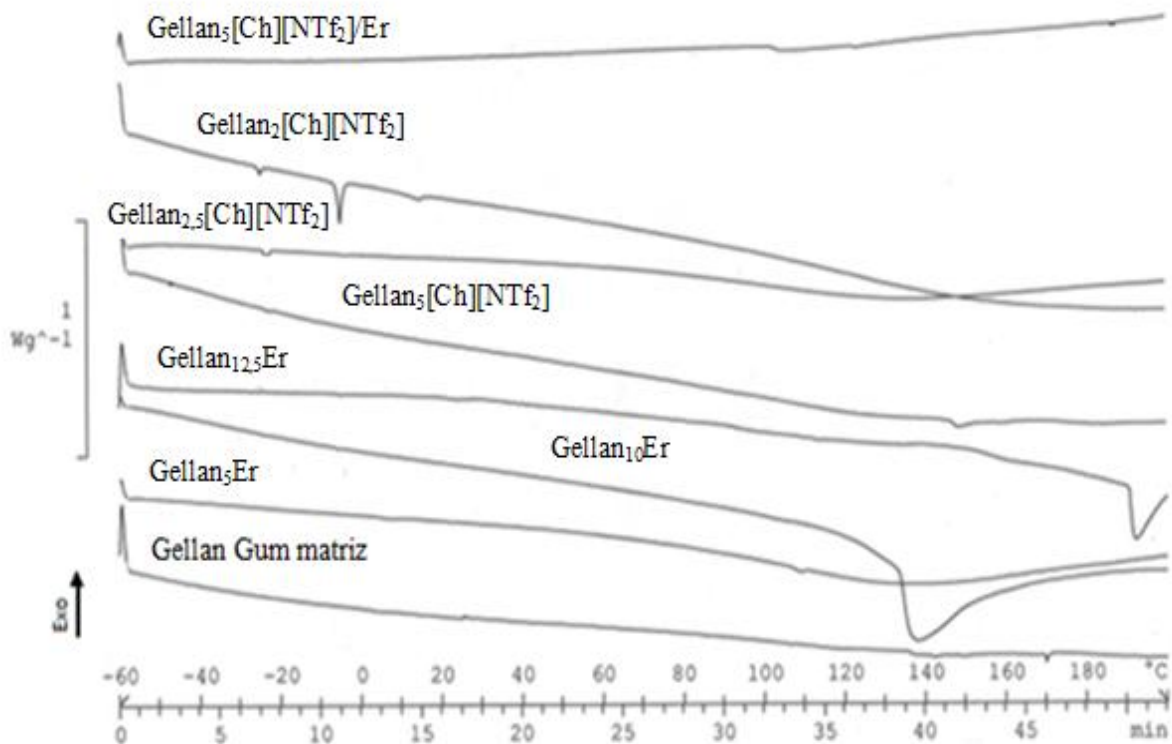


Figura 4.14 – Termogramas de DSC dos sistemas Gellan_nEr e Gellan_n[Ch][NTf₂]. Todas as amostras foram sujeitas a um programa de temperaturas entre -60 e 200°C, a uma velocidade de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Ainda em relação à morfologia dos SPEs, esta foi confirmada pela técnica de XRD (figura 4.16). Neste caso observa-se que o difractograma obtido para a amostra Gellan₅Er não sofreu grandes alterações relativamente ao difractograma da matriz polimérica o que nos permite dizer que a quantidade de sal adicionado nestas proporções faz com que o SPE apresenta uma morfologia predominantemente amorfa. No caso das amostras Gellan₁₀Er e Gellan_{12,5}Er ao adicionarmos uma maior quantidade de sal observa-se um pico a $2\phi = 19^\circ$ que poderá ser ou sal livre, isto é, sal que não se dissolveu completamente na matriz polimérica ou algum complexo que se formou entre o polímero e o sal. Estas amostras apresentam assim uma morfologia semi-cristalina como já foi observada através das análises de DSC. Esta observação é identificada para outros sistemas baseados em lantanídeos e outras matrizes [42]. São identificados também dois picos de Bragg bem definidos a aproximadamente $2\phi = 28^\circ$ e 44° e outros dois picos a $2\phi = 49^\circ$ e 50° que são próprios da matriz polimérica.

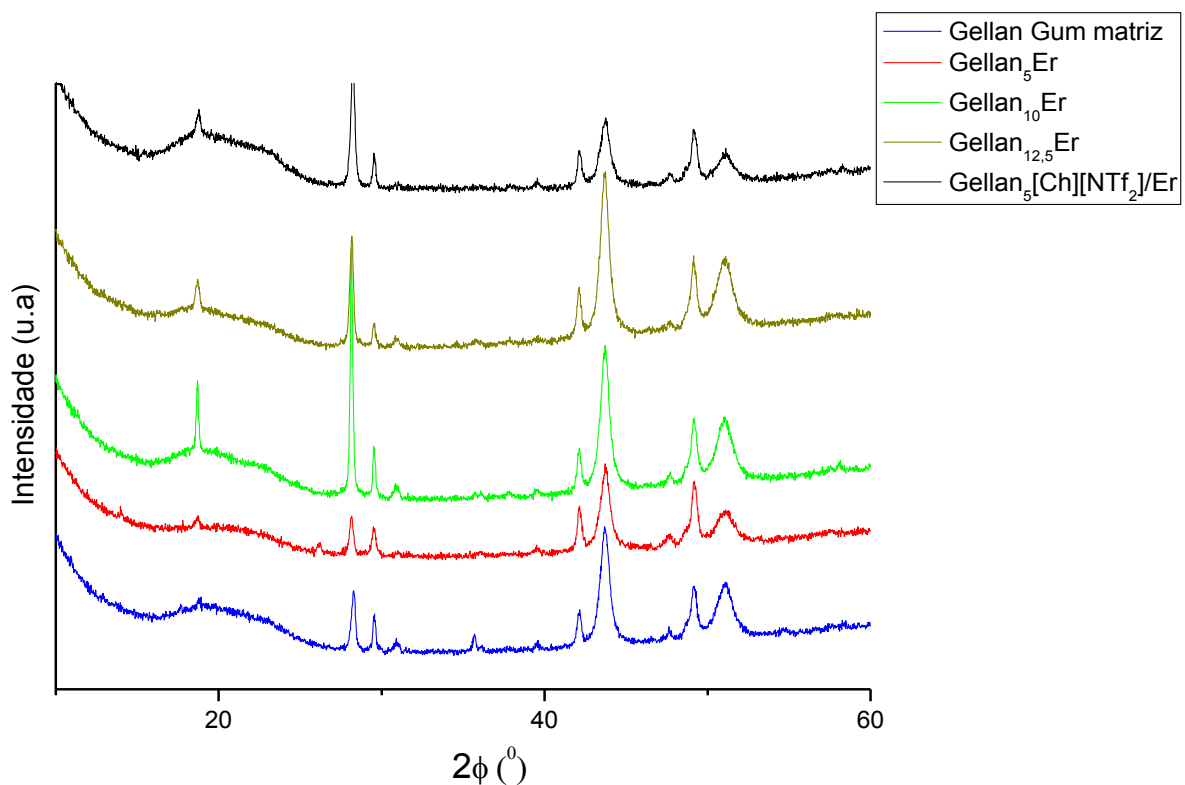


Figura 4.15 – Difractogramas de XRD dos sistemas Gellan_nEr, Gellan_n[Ch][NTf₂]/Er e da matriz polimérica. O intervalo de 2ϕ foi de 10 a 60° .

As características morfológicas da matriz dopada com triflato de érbio e líquido iônico foram também analisadas por microscopia de força atômica (AFM, do inglês atomic force microscopy). A figura 4.17 mostra uma imagem típica de AFM para a amostra Gellan₅[Ch][NTf₂]/Er. Baseado na análise topográfica do Gellan₅Er a rugosidade média é 984,1 μm. Quando comparado com a imagem de AFM para o Gellan₅[Ch][NTf₂]/Er, é observado que a adição do líquido iônico na preparação do eletrólito polimérico sólido torna a superfície menos rugosa. Na tabela 4.8 são apresentados os valores da rugosidade média obtida para as amostras selecionadas.

Tabela 4.8 – Rugosidade média obtida para amostras selecionadas dos sistemas Gellan_nEr, Gellan_n[Ch][NTf₂] e Gellan_n[Ch][NTf₂]/Er.

Amostra	Rugosidade média (μm)
Gellan ₅ Er	984,1
Gellan ₂ [Ch][NTf ₂]	354,7
Gellan ₅ [Ch][NTf ₂]/Er	203,1

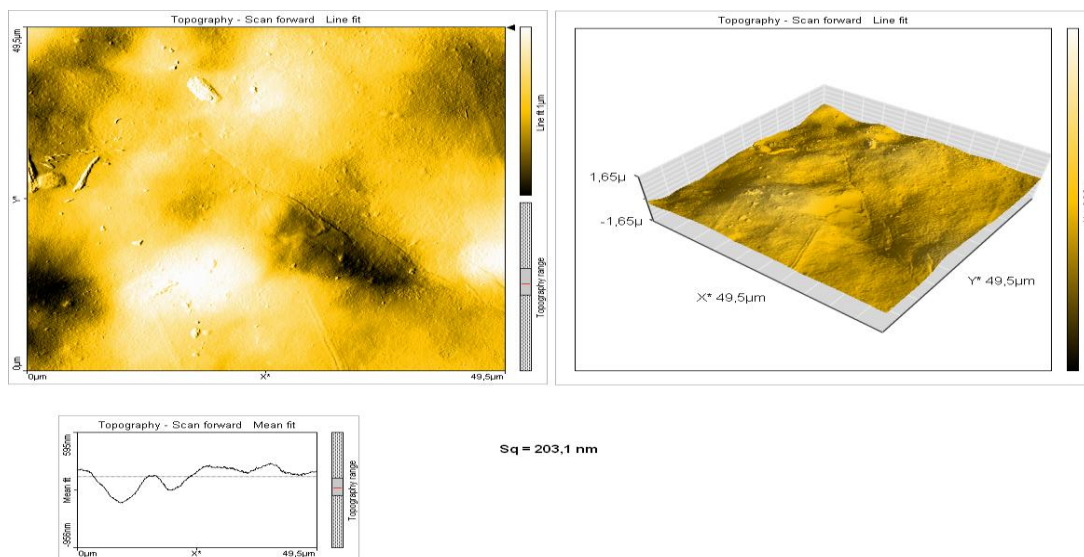


Figura 4.16 – Imagens de AFM para o eletrólito polimérico Gellan₅[Ch][NTf₂]/Er.

Pelas imagens de SEM obtidas pode-se verificar para a amostra Gellan_{2,5}[Ch][NTf₂] a presença de aglomerados do material o que significa que o líquido iônico não se dissolveu completamente na matriz justificando assim os valores baixos de condutividade observados. No entanto ao adicionar-se o sal triflato de érbio a amostra torna-se mais homogênea, dando origem a um aumento da condutividade, verificando-se ainda assim pequenos aglomerados.

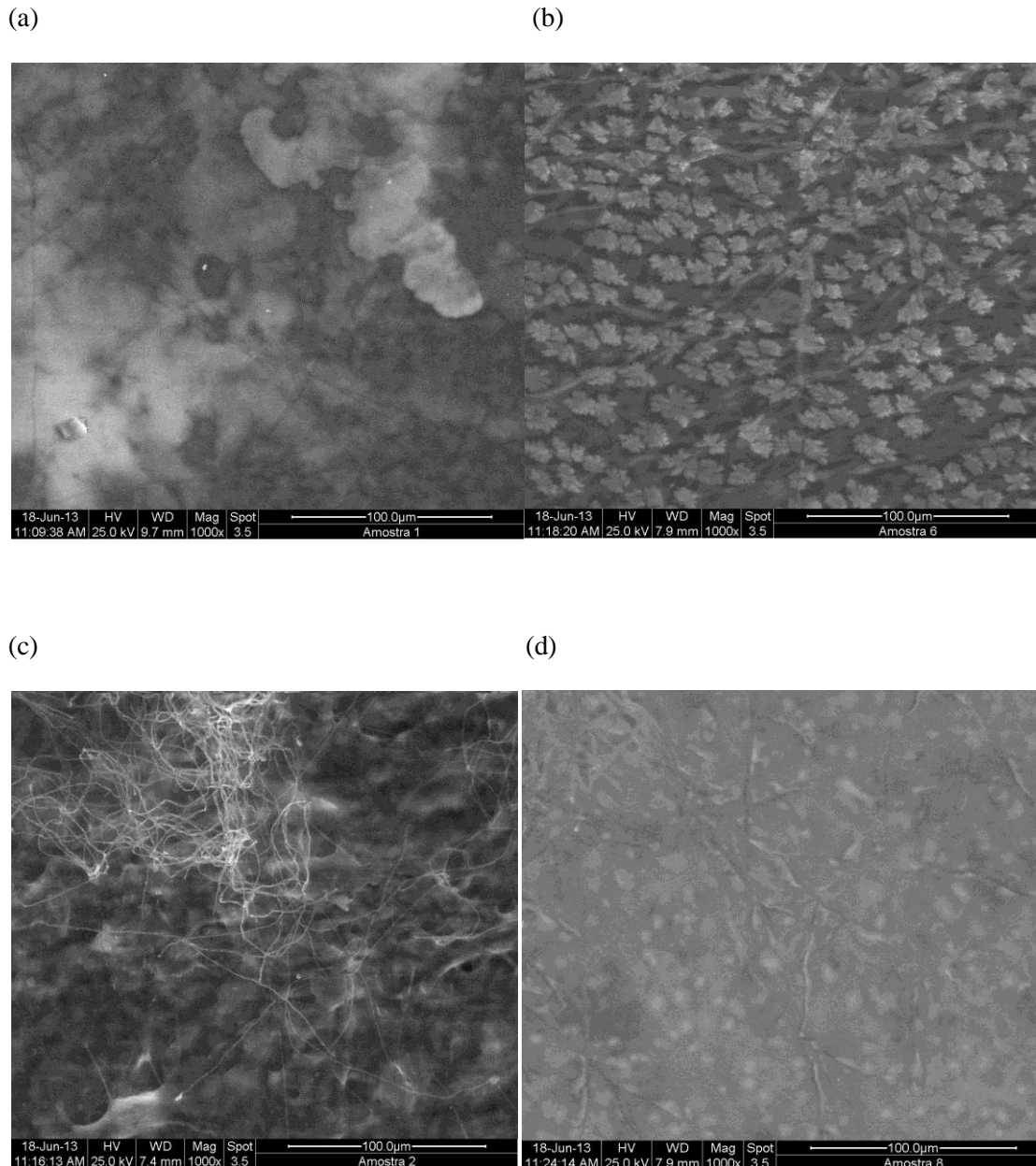


Figura 4.17 - Imagens de SEM obtidas para os eletrólitos poliméricos: (a) Matriz de Gellan Gum; (b) Gellan_{2,5}[Ch][NTf₂]; (c) Gellan₅Er; (d) Gellan₅[Ch][NTf₂]/Er.

4.5.2 Condutividade iónica

A condutividade iónica dos SPEs sintetizados foi estudada em função da quantidade de sal e líquido iónico adicionado e da temperatura.

A amostra Gellan_{2,5}[Ch][NTf₂] (figura 4.18) apresenta uma variação linear do logaritmo da condutividade com a temperatura, o que significa que não ocorreu qualquer transição de fases, ou seja, o SPE é predominantemente amorfo como já foi verificado pelas análises de DSC.

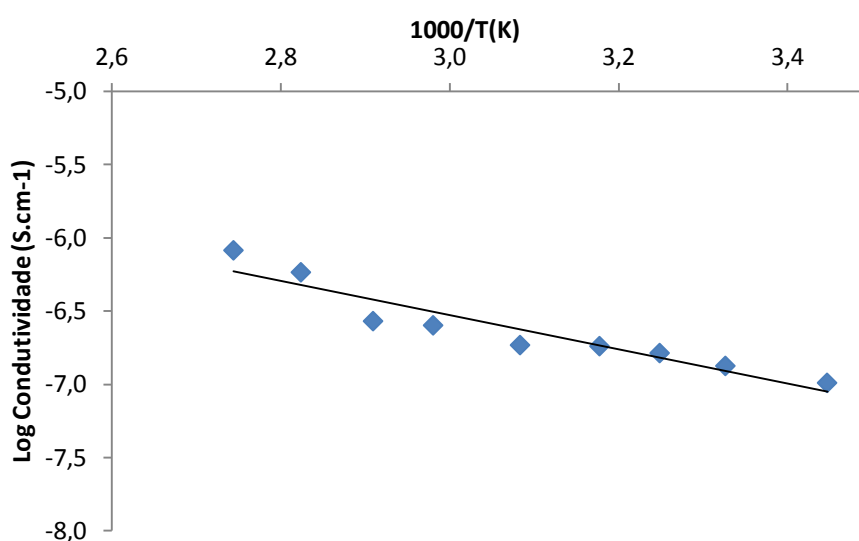


Figura 4.18 – Variação da condutividade iónica com a temperatura para a amostra Gellan_{2,5}[Ch][NTf₂].

Na tabela 4.9, verifica-se que para todas as amostras a condutividade iónica aumenta com o aumento da temperatura, contudo, o mesmo não acontece com o aumento da quantidade de sal ou líquido iónico adicionado. Com o aumento da temperatura, o movimento segmental das cadeias poliméricas e a dissociação do sal aumentam, induzindo um aumento da condutividade iónica total. O movimento segmental das cadeias poliméricas promove a mobilidade iónica pelos centros de coordenação e cria um volume livre no qual os iões se podem difundir.

Geralmente com o aumento da quantidade de sal ou líquido iônico adicionado significa que houve um aumento do número de espécies iônicas presentes, o que se deveria traduzir num aumento da condutividade iônica total. Esta situação não se verifica muito significativamente para estes sistemas podendo-se concluir que adição de uma maior quantidade de sal ou líquido iônico não influencia a condutividade do SPE. No entanto quando a preparação do SPE é feita pela adição tanto do sal como do líquido iônico observa-se um aumento da condutividade iônica.

Em comparação com outros SPEs baseados em diferentes materiais e sais [42] os valores de condutividade obtidos neste trabalho são muito inferiores àqueles que eram esperados, apresentando para as amostras dopadas com triflato de érbio valores na ordem dos 10^{-11} à temperatura ambiente e 10^{-10} a 90°C , no entanto quando dopadas com o líquido iônico estas apresentam valores de condutividade superiores com valores na ordem dos 10^{-7} à temperatura ambiente e 10^{-5} a 90°C . Normalmente, as condutividades nos eletrólitos poliméricos variam entre 10^{-3} e 10^{-4} a 100°C e 10^{-6} e 10^{-8} S.cm^{-1} à temperatura ambiente.

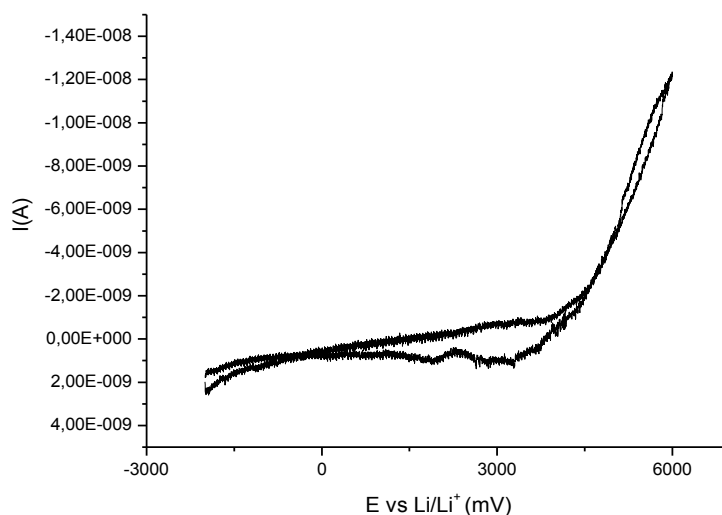
Tabela 4.9 – Valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos dopados com $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ e líquido iônico, a 25 e 90°C .

Amostra	$\sigma_{T=25^{\circ}\text{C}}$ (S.cm^{-1})	$\sigma_{T=90^{\circ}\text{C}}$ (S.cm^{-1})
Gellan₅Er	$8,79 \times 10^{-11}$	$3,96 \times 10^{-9}$
Gellan₁₀Er	$8,29 \times 10^{-11}$	$2,14 \times 10^{-10}$
Gellan_{12,5}Er	$2,21 \times 10^{-11}$	$3,11 \times 10^{-10}$
Gellan₅[Ch][NTf₂]	$5,21 \times 10^{-6}$	$3,83 \times 10^{-5}$
Gellan_{2,5}[Ch][NTf₂]	$1,02 \times 10^{-7}$	$8,21 \times 10^{-7}$
Gellan₂[Ch][NTf₂]	$7,78 \times 10^{-7}$	$4,43 \times 10^{-5}$
Gellan₅[Ch][NTf₂]/ Er	$4,46 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-5}$

4.5.3. Estabilidade eletroquímica

Os eletrólitos para aplicações eletroquímicas devem ser resistentes à redução e oxidação eletroquímicas. Segundo literatura [43], os SPEs devem ser eletroquimicamente estáveis dentro de uma gama de potencial de 1,0V.

Os líquidos iônicos são conhecidos por serem eletroquimicamente estáveis entre 2,0 e 6,0V, mas tipicamente 4,5V. A janela de estabilidade dos eletrólitos poliméricos sintetizados ao longo deste trabalho foi avaliada por voltametria cíclica, à temperatura ambiente, à velocidade de varrimento de 100 mV/s e encontra-se ilustrada na figura 4.19 para uma amostra de cada um dos sistemas estudados. O limite de decomposição anódico, que corresponde ao aumento súbito da corrente, verificado durante um varrimento de potencial, foi estudado para as amostras que contem maior quantidade de sal e líquido iônico. De uma forma geral, foi possível identificar o pico catódico destes materiais a -2,0V, o pico anódico a 6,0V e em média, a janela de estabilidade eletroquímica é cerca de 3,5V. Nos voltamogramas é possível observar picos catódicos, que podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição.



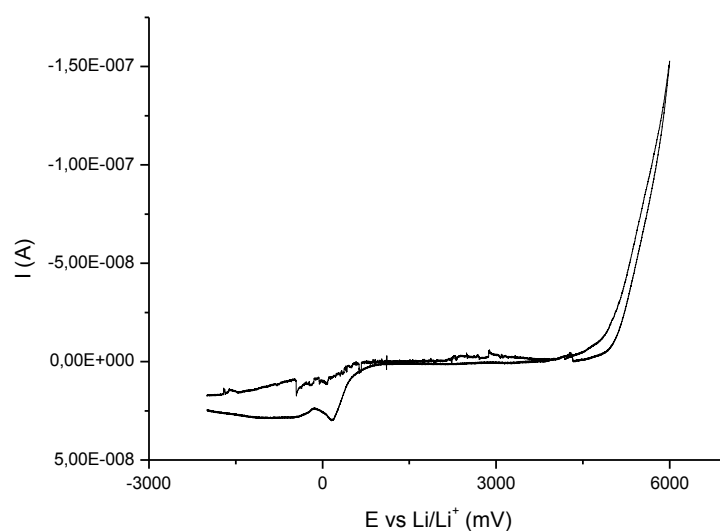
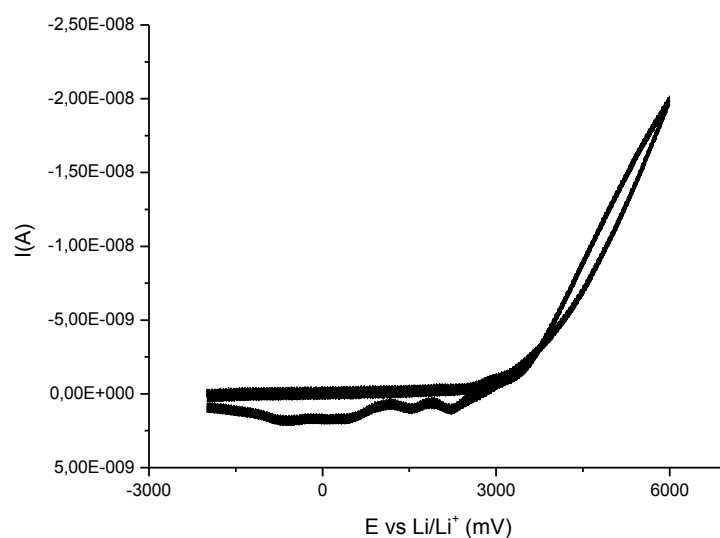


Figura 4.19 – Voltamogramas dos eletrólitos poliméricos a) Gellan₅Er, b) Gellan₂[Ch][NTf₂] e c) Gellan₅[Ch][NTf₂]/Er, à velocidade de varrimento de 100 mV/s.

A janela de estabilidade eletroquímica obtida é inferior às observadas para outros sistemas, entre os quais se destacam os SPEs dopados com sais de lítio. No entanto tendo em conta que em muitas aplicações não são aplicados potenciais superiores a 2V este valor é bastante bom.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a ciclização eletroquímica indireta dos haletos insaturados **1** utilizando o complexo $[\text{Ni}(\text{tmc})]\text{Br}_2$ em líquidos iónicos é possível levando à formação dos produtos cíclicos **2**. Nalguns casos os rendimentos obtidos nas electrólises não foram muito elevados, no entanto este método pode constituir mesmo assim uma alternativa não poluente aos métodos sintéticos convencionais. Uma das grandes vantagens deste método é que evita a utilização de reagentes tóxicos como os solventes orgânicos convencionais.

Estes líquidos iónicos biodegradáveis quando introduzidos em polímeros naturais como o gellan gum formam filmes transparentes, flexíveis, amorfos, termicamente estáveis, com elevada estabilidade eletroquímica e condutividade iónica. No entanto o mesmo não se pode dizer dos SPEs preparados com o sal triflato de érbio uma vez que estes apresentaram uma estrutura semi-cristalina e os valores das condutividades iónicas obtidos foram muito baixos relativamente aqueles que eram esperados. Isto pode dever-se ao facto de a quantidade de sal utilizada promover a formação de agregados iónicos e/ou o polímero terá dificuldade em dissolver completamente o sal.

Considerando os resultados obtidos é natural pensar em possíveis aplicações para estes materiais. Dispositivos electrocrómicos, médico-farmacêuticos e sensores são alguns exemplos.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Lancaster, Green Chemistry: an introductory text, RSC paperbacks, Londres, 2002.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon, Ionic Liquids: Industrial applications for green Chemistry, American Chemical Society, Washington DC, 2002.
- [3] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures- a review, Fluid Phase Equilibria, 219 (2004) 93-98.
- [4] M. J. Earle, K. R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, Pure Applied Chemistry, 72 (2000) 1391-1398.
- [5] K. Fujita, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, Protein solubilising and stabilising ionic liquids, Chem. Commun., 2005 4804-4806.
- [6] S. Zhang, Y. Hou, W. Huang, Y. Shan, Preparation and characterization of novel ionic liquid based on benzotriazolium cation, Electrochimica Acta, 50 (2005) 4097-4103.
- [7] <http://www.lanl.gov/source/orgs/nmt/nmtdo/AQarchive/04spring/solvent.html>, acessado em (28/05/2013)
- [8] http://www.aails.com/is_p_etb.asp, acessado em (28/05/2013)
- [9] H. Ohno, Electrochemical aspects of ionic liquids, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Nova Jérquia, 2005.
- [10] A. Kokorin, Ionic liquids: Applications and perspectives, InTech, Croácia, 2011.
- [11] C. O. Avellaneda, D. F. Vieira, A. Al-Kahlout, S. Heusing, E. R. Leite, A. Pawlicka, M. A. Aegerter, All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte, Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 (2008) 228-233.
- [12] O. N. Efimov, V. V. Strelets, Coord. Chem. Rev., 99 (1990) 15.
- [13] M. Hammouche, D. Lexa, M. Mommenteau, J. M. J. Savéant, Am. Chem. Soc., 113 (1991) 8455.

- [14] B. K. Sweeny, D. G. Peters, Cyclic voltammetric study of the catalytic behavior of nickel (I) salen electrogenerated at a glassy carbon electrode in an ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIM⁺BF₄⁻), *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 712-715.
- [15] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567-5580.
- [16] H. Wang, G. Zhang, Y. Liu, Y. Luo, J. Lu, Electrocarboxylation of activated olefins in ionic liquid BMIMBF₄, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2235–2239.
- [17] R. Chang, *Química*, 8^a ed., McGraw Hill, Lisboa, 2005.
- [18] F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, Inc., Nova Iorque, 1991.
- [19] P. G. Bruce, *Solid State Electrochemistry*, 1^a ed., Reino Unido, 1995.
- [20] F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, 1^a ed., The Royal Society Monographs, Reino Unido, 1997.
- [21] C. A. Vicent, *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, vol. 2, R. G. Linford, Elsevier, Londres, 1990.
- [22] F. Gray, M. Armand, *Energy Storage Systems for Electronics*, 1^a ed., T. Osaka, M. Datta Gordon and Breach Science Publishers, Amesterdão, 2000.
- [23] E. Raphael, C. O. Avellaneda, B. Manzolli, A. Pawlicka, Agar-based films for application as polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1455-1459.
- [24] M. M. Silva, P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, A. Gonçalves, C. Costa, E. Fortunato, Gelatin in electrochromic devices, *Optical Materials*, 32 (2010) 719-722.
- [25] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 3^a ed., Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993.
- [26] D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*, 2^a ed., RSC Publishing, Cambridge, 2009.

- [27] D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*, 2^a ed., Univ. Southampton, Royal Society of Chemistry, 2009.
- [28] C. J. R. Silva, *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho, 1996.
- [29] S. Lascaud, M. Perrier, M. Armand, J. Praud'homme, B. Kapfer, A. Vallée, M. Gauthier, Evidence for ion pairs and/or triple ions from transport measurements in mixed-alkali polyether electrolytes, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1407-1414.
- [30] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Riguard, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts, *Solid State Ionics*, 11 (1983) 91-95.
- [31] J. D. Menczel, R. B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
- [32] M. J. Smith, M. M. Silva, *Introdução às Técnicas de Análise Térmica*, Universidade do Minho, 1993.
- [33] P. C. Barbosa, L.C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, M. Costa, *ECS Trans* 25 (35) (2010) 383-394.
- [34] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* 13 (2001) 163.
- [35] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3^a ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nova Iorque, 2003.
- [36] Peter Eaton, Paul West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press Inc., Nova Iorque, 2010.
- [37] R. D. B. Leones, *Híbridos Baseados em Biopolímeros e Líquidos Iónicos*, Relatório do Projeto Individual, Universidade do Minho, 2010.
- [38] B. Bosnich, M. L. Tobe, E.A , *Inorganic Chemistry*, 4 (1965) 1109-1112.
- [39] S. C. Roy, S. Adhikari, *Tetrahedron*, 45 (1993) 8415-8422.

- [40] E. Duñach, M.J. Medeiros, "Indirect electrochemical cyclisation of bromoalkoxylated derivatives mediated by nickel (I) complex in environmentally friendly medium", *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4470-4477.
- [41] A.R. Goncalves, C.J.R. da Silva, M.M. Silva, M.J. Smith, Ionic Conduction and Thermal Properties of Poly(Ethylene Oxide)-Er (CF₃SO₃)(3) Films, *Ionics* 1 (1995) 342.
- [42] R. Leones, L.C. Rodrigues, M. Fernandes, R.A.S. Ferreira, I. Cesarino, A. Pawlicka, L.D. Carlos, V. de Zea Bermudez, M.M. Silva, Electro-optical properties of the DNA-Eu³⁺ bio-membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2013.
- [43] I.S.M Noor, S.R. Majid, A.K. Arof, D. Djurado, S. Claro Neto, A. Pawlicka, Characteristics of gellan gum-LiCF₃SO₃ polymer electrolytes, *Solid State Ionics* 225 (2012) 649-653.