

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS (LI)



PROBIC - FAPERGS: JORDANA NUNES LONGARAY

Orientadora: Prof^a. Michèle Oberson de Souza

Co-orientador: Prof. Fabiano Rodembusch



Introdução: Caracterização físico-química de soluções aquosas de LI

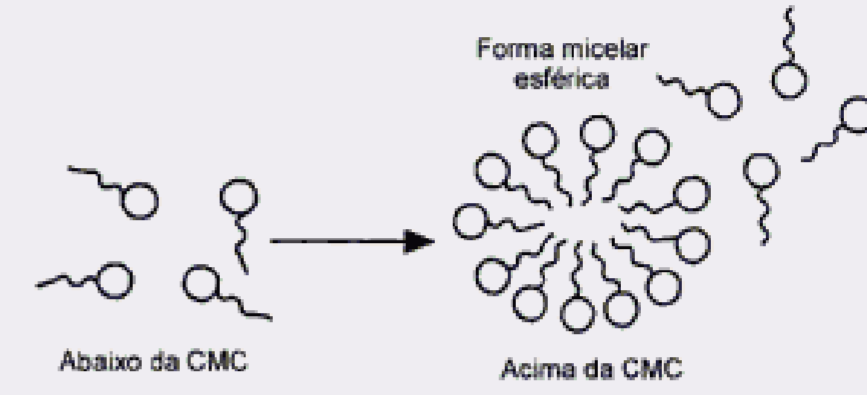
Células a combustível se destacam na busca pela produção de energia limpa. Logo, se faz necessário o estudo de seus constituintes, tal como o eletrólito utilizado na sua fabricação. Os líquidos iônicos são uma boa alternativa como eletrólito, pois apresentam ampla janela eletroquímica, baixa pressão de vapor, não são inflamáveis e têm grande dissociação iônica.

Devido à formação de água durante o funcionamento da célula, é importante estudar a modificação do comportamento do eletrólito em função da concentração de água porque há formação de micelas, o que pode alterar as propriedades de transporte de cargas no eletrólito e também afetar a eficiência das seguintes reações eletrocatalíticas que ocorrem na célula:

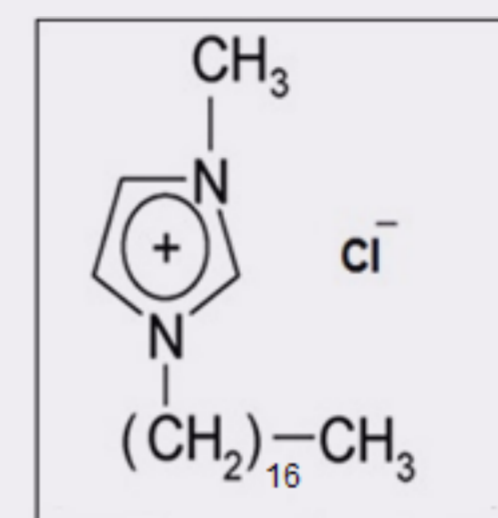
Célula (eletrólito LI):	Pt / H₂ / H⁺, OH⁻ / O₂ / Pt
No Ânodo:	H₂ = 2H⁺ + 2e⁻
No Cátodo:	1/2 O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ = H₂O
Reação global	H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} = H₂O(l)

Enfoques:

Concentração micelar crítica (cmc): deve haver moléculas suficientes de LI na solução, de modo que seu arranjo possibilite a formação de micelas.



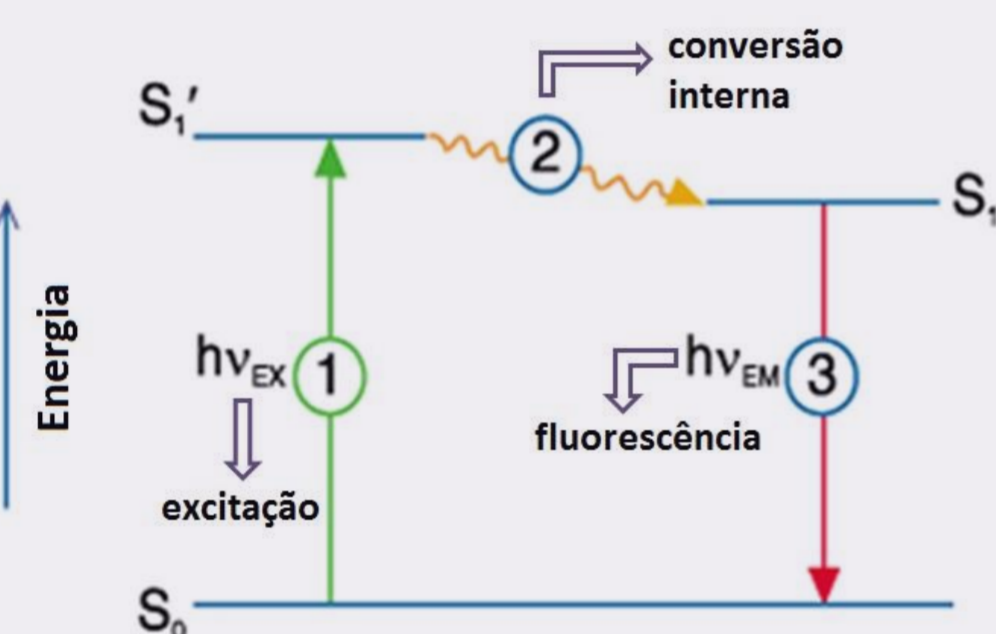
Número de agregação (N_{agg}): número de moléculas de LI para formar uma micela.



Cadeia LI
C₁₆mimCl

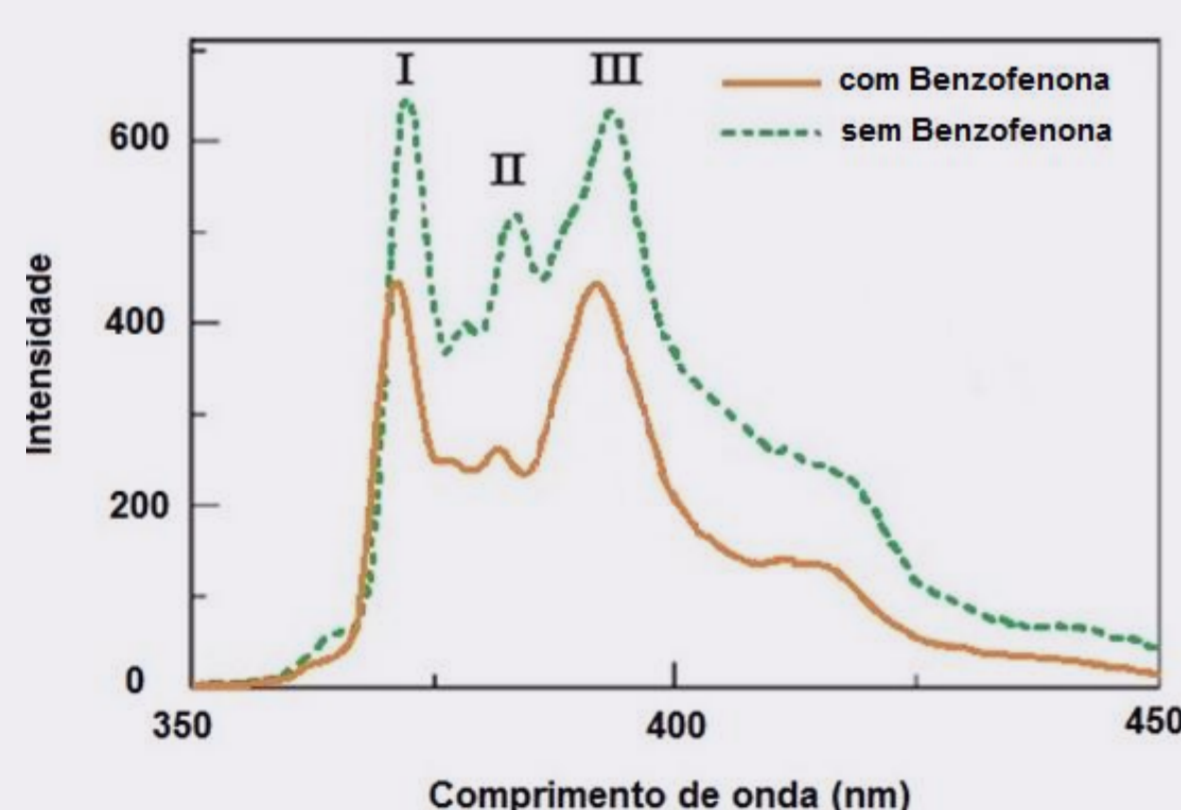
Experimental

Um emissor de fluorescência, o **Pireno**, foi adicionado a alíquotas de soluções aquosas de líquido iônico. Ele atua da seguinte maneira:



O Pireno migra para a região hidrofóbica das micelas devido ao seu caráter apolar. Quando excitado a 335 nm, gera um espectro com picos de emissão de fluorescência. Os picos analisados são em 373 nm (I) e 384 nm (III).

A adição de **Benzofenona**, um supressor de fluorescência, provoca a diminuição da intensidade dos picos.



1) Concentração micelar crítica:

A alíquotas 3mL de soluções aquosas com diferentes concentrações de LI (acima, próximo e abaixo da cmc – baseadas em [1]) foram adicionados 100 µL de solução 4,35 µM de pireno.

• **C₁₆MImCl:** 0,078mM a 4,25 mM

2) Número de agregação^[1]:

Foram adicionados 100 µL de solução aquosa de Pireno 8,4 µM a alíquotas de 3mL de soluções de 1,81 mM do LI C₁₆MImCl e medidas suas emissões de fluorescência (I₀). Então foram feitas sucessivas adições de 50 µL da solução aquosa de Benzofenona 5,76 µM (I).

Equação utilizada para determinar o número de agregação micelar:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{N_{agg}}{C_{ILS} - cmc} C_Q$$

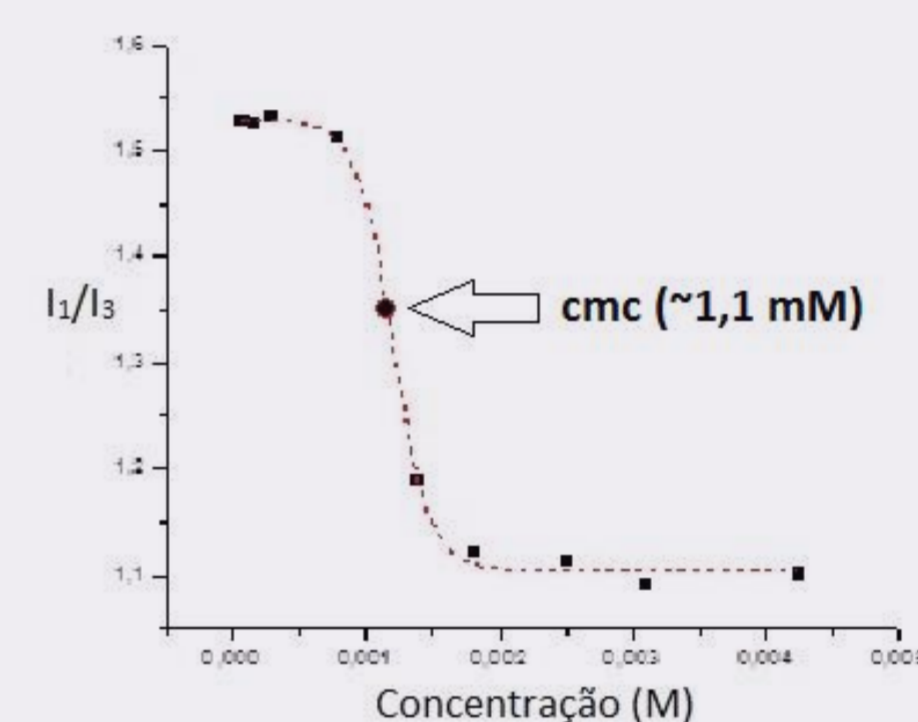
C_Q: concentração de benzofenona nas alíquotas de LI
C_{ILS}: concentração de LI

↑
f(x)

↑
x

Resultados e Discussão

1) Concentração micelar crítica:

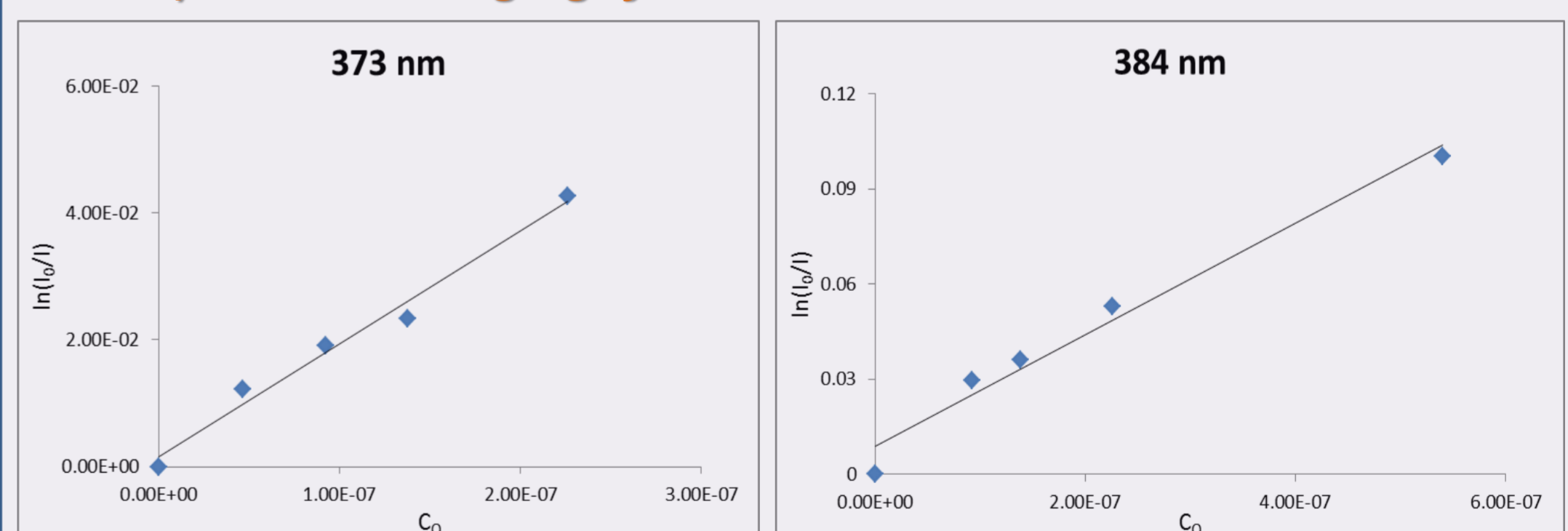


• **C₁₆MImCl:** 1,1 mM

Valor coerente com o encontrado na literatura referente ao contra-íon Bromo. Referência [1] para C₁₆MImBr : 0,84 mM.

Discute-se a influência do tamanho do íon Cloro, bem como sua polarizabilidade na molécula de LI.

2) Número de Agregação:



• **C₁₆MImCl**

• **373 nm:** Y = 178661X + 0,0015; N_{agg} = 127 moléculas de LI

• **384 nm:** Y = 209761X + 0,00871; N_{agg} = 155 moléculas de LI

Referência [1] para C₁₆MImBr : N_{agg} = 64 moléculas de LI

Conclusões

O contra-íon constituinte do LI influencia nas características das micelas formadas, tais como cmc e número de agregação.

Os valores encontrados para cmc e número de agregação são coerentes com os correspondentes na literatura para o contra-íon Bromo.

Agradecimentos

- FAPERGS
- Laboratório de Reatividade e Catálise
- LNMO

Referência:

[1] Dong, B.; Zhao, X.Y.; Zheng, L.Q.; Zhang, J.; Li, N.; Inoue, T. *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, 317, 666-672.