

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE UMA CÉLULA  
TERMOGALVÂNICA DE COBRE EMPREGANDO DIFERENTES  
LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITO**

**Cíntia Caspers**

**Dissertação de Mestrado**  
Porto Alegre, abril de 2012

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE UMA CÉLULA  
TERMOGALVÂNICA DE COBRE EMPREGANDO DIFERENTES  
LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITO**

**Cíntia Caspers**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jaírton Dupont apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

“Sem sonhos,  
as perdas se tornam insuportáveis,  
as pedras do caminho se tornam montanhas,  
os fracassos se transformam em golpes fatais.

Mas se você tiver sonhos...  
Seus erros produzirão crescimento,  
seus defeitos produzirão oportunidades,  
seus medos produzirão coragem.”

Augusto Cury

## **DEDICATÓRIA**

Aos que completam minha vida: meus pais Élio e Nelvi e ao meu noivo Rodrigo.

Ao amor que sempre me dedicaram e pela força para enfrentar esta caminhada. Esta conquista é nossa.

## AGRADECIMENTOS

À minha família pelo carinho, apoio e incentivo nesta importante etapa de minha vida.

Ao meu noivo Rodrigo pelo amor incondicional, pelo incentivo e colaboração na correção dos meus erros.

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pela orientação e cobranças que me fizeram crescer mais a cada dia.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves pela disponibilidade e constante apoio neste trabalho.

Aos Profs. Dr. Gunter Ebeling e Dr. José Eduardo Damas pela ajuda nas sínteses dos líquidos iônicos.

Ao colega de laboratório e amigo Sandro, pela amizade, pelos ensinamentos e discussões que se tornam fundamental para a realização deste trabalho.

Aos colegas do laboratório K102 pela ajuda e amizade, em especial Janice, Melissa, Virginia, Jackson e João.

Por fim, agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de frequentar um ensino de qualidade.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Visão geral da energia renovável – não renovável no Brasil e no mundo.....	3
2.2 Células termogalvânicas.....	6
2.3 Líquidos iônicos.....	12
2.4 Cobre.....	14
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>16</b>
3.1.1 Equipamentos utilizados.....	16
3.1.2 Célula termogalvânica – modelo.....	16
3.1.3 Preparação das soluções eletrolíticas.....	17
<b>3.2 Síntese dos líquidos iônicos.....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Síntese do metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.MeSO <sub>3</sub> ).....	19
3.2.2 Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF <sub>4</sub> ).....	20
3.2.3 Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl).....	21
3.2.4 Síntese do bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-metoxi-etano-3-metilimidazólio (C <sub>3</sub> OMI.NTf <sub>2</sub> ).....	21
3.2.5 Síntese do bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-carbóximetil-3-metilimidazólio (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . NTf <sub>2</sub> ).....	21
<b>3.3 Síntese do par redox – quinidrona.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4 Métodos.....</b>	<b>22</b>
3.4.1 Tratamento de superfície das semicélulas quente e fria.....	22
3.4.2 Ensaio Eletroquímico.....	23
3.4.2.1 Métodos potenciométricos.....	23

3.4.2.1.1 Cronopotenciometria em circuito aberto.....	23
3.4.2.1.2 Cronopotenciometria galvanostática.....	24
3.4.2.2 Método voltamétrico.....	24
3.4.2.2.1 Voltametria linear normal.....	24
3.4.2.3 Método amperométrico.....	25
3.4.2.3.1 Cronoamperometria.....	25
3.4.3 Variáveis estudadas.....	25
<b>3.5 Evolução no desenvolvimento das células termogalvânicas.....</b>	<b>26</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Estudos eletroquímicos da célula termogalvânica operando a um <math>\Delta T</math> de 60 K contendo diferentes soluções eletrolíticas.....</b>	<b>32</b>
4.1.1 Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo.....	32
4.1.2 Efeito da imposição de uma variação linear de potencial para as diferentes soluções eletrolíticas.....	35
4.1.3 Experimentos de cronopotenciometria galvanostática a fim de verificar o comportamento da célula.....	38
4.1.4 Célula termogalvânica operando em ciclo de descarga – análise da estabilidade do sistema.....	41
4.1.5 Ensaio cronoamperométrico.....	43
4.1.6 Análise das curvas carga/descarga da célula termogalvânica.....	44
<b>4.2 Cálculos da eficiência de conversão energética e eficiência de conversão energética relativa à eficiência de Carnot para as soluções eletrolíticas que empregam os líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.Cl como eletrólitos.....</b>	<b>48</b>
<b>4.3 Estudos eletroquímicos das células termogalvânicas que apresentam distância entre os eletrodos de 0,45 mm e 0,95 mm contendo diferentes soluções eletrolíticas, sem a presença de água e operando a um <math>\Delta T</math> de 90 K.....</b>	<b>51</b>
<b>4.4 Avaliação do efeito da distância entre os eletrodos para a solução LI2-QHQ120-H22,2.....</b>	<b>57</b>

<b>4.5 Coeficiente de Seebeck.....</b>	<b>59</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>62</b>
<b>6 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>64</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Oferta Interna de Energia no Mundo (2008) — Fonte: Agência Internacional de Energia<sup>28</sup> .....4
- Figura 2.** Oferta interna de energia dos países membros da OCDE (2009) – Fonte: Agência Internacional de Energia<sup>28</sup> .....4
- Figura 3.** Oferta Interna de Energia no Brasil (2010) — Ministério de Minas e Energia – Balanço Energético Nacional<sup>30</sup> .....5
- Figura 4.** Fluxograma da classificação de vários sistemas que podem ser utilizados para converter energia solar em energia elétrica.....6
- Figura 5.** Representação esquemática de uma célula termogalvânica. O ânodo é mantido a uma temperatura  $T_1$  e o cátodo é mantido a uma temperatura  $T_2$ . Entre os eletrodos está inserida a solução eletrolítica. Adaptado de Quickenden<sup>9</sup>, Ikesjohi<sup>11</sup> e Hertz<sup>34</sup> .....7
- Figura 6.** Coeficiente de Seebeck de 0,4 M  $\Gamma/I_3^-$  em água ( - ), metoxi-propionitrilo ( ■ ),  $[C_2mim][BF_4]$  (×),  $[P_{4,4,4,6}][NTf_2]$  (\*),  $[C_2mim][NTf_2]$  (▲),  $[C_4mpyr][NTf_2]$  (◆),  $[C_2mim][B(CN)_4]$  (●) e  $[P_{2,2,2(101)}][NTf_2](+)$ <sup>40</sup> .....10
- Figura 7.** Típicos cátions e ânions usados para fazer líquidos iônicos<sup>41</sup> .....12
- Figura 8.** Aplicação dos líquidos iônicos<sup>22,81,82</sup> .....13
- Figura 9.** Esquema e foto da célula termogalvânica de cobre. (1) conectores dos eletrodos das semicélulas; (2) semicélula quente; (3) semicélula fria; (4) conexões de Teflon®; (5) local para colocação dos termopares; (6) orifício para inserção da resistência elétrica.....17
- Figura 10.** Fórmulas estruturais dos líquidos iônicos empregados como eletrólito: (a) BMI.BF<sub>4</sub>; (b) BMI.Cl; (c) C<sub>3</sub>OMI.Cl; (d) C<sub>3</sub>OMI.NTf<sub>2</sub> e (e) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. NTf<sub>2</sub>.....18

<b>Figura 11.</b> Fórmula estrutural da: (a) 1,4-benzoquinona e (b) hidroquinona.....	<b>18</b>
<b>Figura 12.</b> Esquema e foto da célula termogalvânica de aço inoxidável. (1) resistência elétrica, (2) eletrodos de platina ou cobre, (3) termopares, (4) isolantes de Teflon®, (5) anel de Teflon® ou Viton®, (6) circulação de água termostaticada.....	<b>26</b>
<b>Figura 13.</b> Foto das placas de platina (esquerda) e cobre (direita) empregados como eletrodos nas células termogalvânicas apresentadas na Figura 12.....	<b>27</b>
<b>Figura 14.</b> Esquema e foto da célula termogalvânica confeccionada de alumínio. (1) fenda para a adaptação dos pinos banana, (2) local para a colocação dos termopares, (3) orifício para por a resistência elétrica, (4) entrada e saída da água termostaticada, (5) semicélula quente, (6) semicélula fria, (7) eletrodos de platina, (8) anel de Teflon® ou Viton®, (9) vista superior da célula, (10) parafusos para o fechamento da célula.....	<b>28</b>
<b>Figura 15.</b> Foto da célula termogalvânica em forma de rosca (esquerda) e do cilindro de Teflon® e semicélula quente (direita).....	<b>29</b>
<b>Figura 16.</b> Foto da célula termogalvânica de aço inoxidável.....	<b>30</b>
<b>Figura 17.</b> Foto da célula termogalvânica de cobre com eletrodeposição por <i>sputtering</i> de paládio (esquerda) e semicélula quente com desprendimento de paládio (direita).....	<b>31</b>
<b>Figura 18.</b> Foto da semicélula quente confeccionada de cobre com eletrodeposição de platina apresentando o desprendimento de platina <sup>57</sup> .....	<b>31</b>
<b>Figura 19.</b> Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a)LI1-QHQ60-H11,1; (b) LI1-QHQ120-H7,4; (c) LI1-QHQ120-H14,8; (d) LI1-QHQ120-H22,2. $\Delta T = 60$ K.....	<b>33</b>
<b>Figura 20.</b> Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a) LI2-QHQ120-H7,4; (b) LI2-QHQ120-H14,8; (c) LI2-QHQ120-H22,2; $\Delta T = 60$ K.....	<b>33</b>

<b>Figura 21.</b> Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI1-QHQ120-H7,4; b) LI1-QHQ60-H11,1; c) LI1-QHQ120-H14,8 e d) LI1-QHQ120-H22,2. $\Delta T = 60 \text{ K}$ , $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	<b>36</b>
<b>Figura 22.</b> Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI2-QHQ120-H7,4; b) LI2-QHQ120-H14,8 e c) LI2-QHQ120-H22,2 . $\Delta T = 60 \text{ K}$ , $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	<b>37</b>
<b>Figura 23.</b> Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI1-QHQ120-H7,4. $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>39</b>
<b>Figura 24.</b> Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI1-QHQ120-H22,2. $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>39</b>
<b>Figura 25.</b> Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H7,4. $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>40</b>
<b>Figura 26.</b> Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2. $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>40</b>
<b>Figura 27.</b> Curvas cronopotenciométricas galvanostática para análise da estabilidade da célula termogalvânica onde temos as seguintes soluções: a) LI1-QHQ60-H11,1 / $j = 4 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; b) LI1-QHQ120-H7,4 / $j = 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; c) LI1-QHQ120-H14,8 / $j = 7 \mu\text{A cm}^{-2}$ e d) LI1-QHQ120-H22,2 / $j = 11 \mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>42</b>
<b>Figura 28.</b> Curvas cronopotenciométricas galvanostática da célula termogalvânica onde temos as seguintes soluções LI2-QHQ120-H7,4 com $j = 24 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; LI2-QHQ120-H14,8 com $j = 96 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; LI2-QHQ120-H22,2 com $j = 134 \mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>42</b>
<b>Figura 29.</b> Representação do comportamento da densidade de corrente <i>versus</i> tempo frente à aplicação de um sobrepotencial <sup>96</sup> .....	<b>43</b>
<b>Figura 30.</b> Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução LI1-QHQ120-H7,4; $E_1 = -20 \text{ mV (PCA)}$ , $E_2 = 0$ e $E_3 = 15 \text{ mV}$ . $\Delta T = 60 \text{ K}$ .....	<b>44</b>

<b>Figura 31.</b> Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução LI2-QHQ120-H7,4; $E_1 = -54$ mV (PCA), $E_2 = 0$ e $E_3 = 50$ mV. $\Delta T = 60$ K.....	<b>45</b>
<b>Figura 32.</b> Curvas de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI1-QHQ60-H11,1 / $j = 2,18$ $\mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60$ K.....	<b>46</b>
<b>Figura 33.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI1-QHQ120-H22,2 / $j = 12,14$ $\mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60$ K.....	<b>46</b>
<b>Figura 34.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120-H7,4 / $j = 23,15$ $\mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60$ K.....	<b>47</b>
<b>Figura 35.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120-H14,8 / $j = 85,45$ $\mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60$ K.....	<b>47</b>
<b>Figura 36.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120-H22,2 / $j = 140,41$ $\mu\text{A cm}^{-2}$ . $\Delta T = 60$ K.....	<b>48</b>
<b>Figura 37.</b> Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a)LI2-QHQ120 (b) LI4-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,45 mm; $\Delta T = 90$ K.....	<b>52</b>
<b>Figura 38.</b> Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a)LI2-QHQ120 (b) LI3-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,95 mm; $\Delta T = 90$ K.....	<b>52</b>
<b>Figura 39.</b> Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI2-QHQ120; b) LI4-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,45 mm; $\Delta T = 90$ K; $v = 1$ $\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>54</b>
<b>Figura 40.</b> Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI2-QHQ120; b) LI3-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,95 mm; $\Delta T = 90$ K; $v = 1$ $\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>54</b>

<b>Figura 41.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120 / $j = 15,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; $\Delta T = 90 \text{ K}$ e $d = 0,95 \text{ mm}$ .....	<b>56</b>
<b>Figura 42.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI3-QHQ120 / $j = 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; $\Delta T = 90 \text{ K}$ e $d = 0,95 \text{ mm}$ .....	<b>56</b>
<b>Figura 43.</b> Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI4-QHQ120 / $j = 90,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; $\Delta T = 90 \text{ K}$ e $d = 0,45 \text{ mm}$ .....	<b>57</b>
<b>Figura 44.</b> Coeficiente de Seebeck da solução eletrolítica LI2-QHQ120.....	<b>60</b>

## LISTA DE TABELAS

- Tabela I.** As eficiências das células termogalvânica comparadas com típicos termopares metálicos e semicondutores.....**11**
- Tabela II.** Composição das soluções eletrolíticas utilizadas nas células termogalvânicas.....**19**
- Tabela III.** Valores médios do potencial de circuito aberto (PCA) para a célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas.....**35**
- Tabela IV.** Valores médios da densidade de corrente da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas.....**38**
- Tabela V.** Eficiência de conversão de energia ( $\phi$ ) e eficiência de conversão de energia relativo a um ciclo de Carnot ( $\phi_r$ ) para diferentes soluções eletrolíticas.  $\Delta T = 60$  K.....**50**
- Tabela VI.** Dados do PCA e densidade de corrente para as soluções eletrolíticas LI2-QHQ120, LI3-QHQ120 e LI4-QHQ120 para as distâncias entre os eletrodos (d) de 0,45 mm e 0,95 mm.....**55**
- Tabela VII.** Dados do PCA, densidade de corrente e as eficiências para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 nas diferentes distâncias entre os eletrodos.....**58**
- Tabela VIII.** Comparativo do coeficiente de Seebeck e potenciais máximos obtidos usando 0,4 M  $\Gamma/I_3^-$  e uma gama de solvente com a solução eletrolítica LI2-QHQ120.....**60**

## LISTA DE ABREVIACÕES

IEA – Agência Internacional de Energia

OECD – Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento

OIE – Oferta Interna de Energia

tep – toneladas equivalentes de petróleo

tep/hab – toneladas equivalente de petróleo por habitante

tCO<sub>2</sub>/tep – toneladas de dióxido de carbono por toneladas equivalentes de petróleo

Ox – espécie oxidada

Red – espécie reduzida

T – temperatura absoluta

R – constante dos gases

FEM – força eletromotriz

E – potencial da célula

E<sup>0</sup> – potencial nas condições padrão

n – número de elétrons

F – constante de Faraday

lnQ – logaritmo natural do quociente da reação

E<sub>c</sub> – potencial catódico

E<sub>a</sub> – potencial anódico

S<sub>e</sub> – coeficiente de Seebeck

E(T) – potencial do eletrodo em função da temperatura

K – kelvin

mV – milivolts

I/I<sub>3</sub><sup>-</sup> – iodeto/tri-iodeto

Pt – platina

Cu – cobre

Ti – titânio

Bi-Sb – Bismuto-antimônio

[EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] – nitrato de etilamônio

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> – ânion tetrafluoroborato

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> – ânion hexafluorofosfato

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – ânion nitrato

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> – ânion acetato

Cl<sup>-</sup> – ânion cloreto

BMI.MeSO<sub>3</sub> – metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.BF<sub>4</sub> – tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.Cl – cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

LiNTf<sub>2</sub> – bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de lítio

C<sub>3</sub>OMI.NTf<sub>2</sub> – bis-(trifluorometanosulfonil)imidato 1-metoxi-etano-3-metilimidazólio

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.NTf<sub>2</sub> – bis-(trifluorometanosulfonil)imidato 1-carbóximetil-3-metilimidazólio

Q – 1,4 –benzoquinona

HQ – hidroquinona

A1 e A2 – picos anódicos

C1 e C2 – picos catódicos

Ω-m – ohm-metro

W/m-K – watts por metro Kelvin

g – gramas

mL – mililitros

δ – deslocamento químico



$J_{HH}$  – constante de acoplamento

MHz – mega-hertz

RMN  $^1\text{H}$  – espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

$\text{CDCl}_3$  – clorofórmio deuterado

*s* – singleto

*t* – tripleto

*m* – multiplete

*sex* – sextuplete

IV – infravermelho

TGA – teste termogravimétrico

PCA – potencial de circuito aberto

v – velocidade de varredura

$\Delta T$  – diferença de temperatura entre os eletrodos

mm – milímetros

cm – centímetros

t – tempo

s – segundos

*k* – condutividade térmica

$e^-$  – elétron

$\sigma$  – desvio padrão

*j* – densidade de corrente

$\mu\text{A}$  – microampères

$E_{OC}$  – potencial de circuito aberto

$I_{CC}$  – corrente de curto circuito

A – área

$\phi$  – eficiência de conversão de energia

$\phi_c$  – eficiência de um ciclo de Carnot

$\phi_r$  – eficiência de conversão energética relativa a um ciclo de Carnot

$\lambda_{\text{pred}}$  – predição da condutividade térmica

$\rho$  – densidade

$\eta$  - viscosidade

## RESUMO

Células termogalvânicas são conversores termoelétricos que consistem de dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica mantidos em temperaturas diferentes. Esta diferença de temperatura gera uma diferença de potencial que pode ser empregada para conduzir corrente através de um circuito externo. Desta forma, energia térmica é convertida diretamente em energia elétrica.

Os eletrodos normalmente utilizados em células termogalvânicas são inertes e apresentam custo elevado. Além disso, a solução eletrolítica é geralmente aquosa. Neste trabalho, sugere-se o uso de eletrodos de cobre, por apresentarem baixo custo além de propriedades térmica e elétrica excelentes que fazem deste metal atrativo para aplicação em células termogalvânicas. Em substituição à solução eletrolítica aquosa, este trabalho propõe a utilização de soluções de líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.Cl, C<sub>3</sub>OMI.NTf<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>9</sub>.NTf<sub>2</sub> como solventes e eletrólitos.

Os sistemas eletroquímicos estudados empregam quinidrona como par redox e diferentes concentrações de água em solução. Além disso, a diferença de temperatura bem como a distância entre os eletrodos foram variáveis investigadas.

A otimização da melhor condição de operação da célula termogalvânica envolveu o ajuste destas variáveis, refletidas nos dados de: potencial de circuito aberto (PCA), curvas de carga/descarga, curvas galvanostáticas, curvas potenciostáticas e curvas potenciodinâmicas.

Pode-se constatar que o cobre e as soluções eletrolíticas empregando o BMI.Cl têm potencial aplicação em células termogalvânicas. O aumento da concentração de água nas soluções de BMI.Cl aumentou a condutividade do sistema. Alterando a distância entre os eletrodos de 0,45 mm para 0,95 mm aumentou significativamente a eficiência de conversão energética. A ausência de água em solução permite o trabalho em temperaturas mais altas bem como valores de potencial de PCA mais catódicos. A utilização de LIs com o ânion NTf<sub>2</sub> não favoreceu os sistemas.

O coeficiente de Seebeck para a solução eletrolítica LI2-QHQ120 apresentou-se acima dos valores já reportados na literatura.

## ABSTRAT

Thermogalvanic cells are thermoelectric converters which consist of two electrodes immersed in an electrolytic solution kept at different temperatures. This temperature difference generates a potential difference that can be used to conduct current through an external circuit. This way, thermal energy is directly converted into electrical energy.

The electrodes commonly used in thermogalvanic cells are inert and have high costs. Furthermore, the electrolytic solution is generally aqueous. In this work, one suggests the use of cooper electrodes, by presenting low cost besides its excellent thermal and electric properties that make this metal attractive for application in thermogalvanic cells. Replacing the aqueous electrolytic solutions, this work proposes the use of BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.Cl, C<sub>3</sub>OMI.NTf<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>9</sub>.NTf<sub>2</sub> ionic liquids as solvents and electrolytes.

The electrochemical systems employed quinhydrone as redox couple and different concentrations of water in the solution. Beyond that, the temperature difference as well as the distance between the electrodes were variables investigated.

The optimization of the best operating condition of the thermogalvanic cell involved adjustment of these variables, reflecting in the following data: open circuit potential (OCP), charge/discharge, galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic curves.

One found that cooper and electrolytic solutions using BMI.Cl have potential application in thermogalvanic cells. Increasing the concentration of water in BMI.Cl solutions rises the conductivity of the system. Changing the distance between the electrodes from 0.45 mm to 0.95 mm increased meaningly the power conversion efficiency. The absence of water in the solution allows to the system to operate at higher temperatures as well as more cathodic values of OCP. The use of ionic liquids with NTf<sub>2</sub> anion did not favor the systems.

The Seebeck coefficient of LI2-QHQ120 electrolytic solution presented values above of the already reported in the literature.

# 1 INTRODUÇÃO

A energia sempre foi um elemento de vital importância para a sobrevivência da humanidade. No entanto, nas sociedades primitivas, ingredientes essenciais à vida humana como energia, ar e água praticamente não tinham custo. A energia era obtida da lenha das florestas, para aquecimento e atividades domésticas como cozinhar<sup>1</sup>.

Com o passar do tempo, o homem passa a utilizar o fogo para impulsionar máquinas e realizar trabalho e isto impulsiona a um enorme avanço tecnológico e como consequência, a uma dependência cada vez maior de matéria e energia<sup>2</sup>. Com isso, muitos conhecimentos e ganhos tecnológicos foram assimilados pelo homem que passou a centrar-se na busca da apropriação e controle da conversão de energia, ou seja, do processo de obtenção da energia que se ajuste as suas demandas.

No século 20, a produção de energia é dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que são fontes poluentes e não-renováveis de energia que vem ameaçando a estabilidade ecológica do planeta<sup>3</sup>. Por causa dessa ameaça e devido ao aumento da demanda por energia, fez-se necessária a busca por novas fontes de energia, fontes estas que pudessem vir a ser uma alternativa às fontes tradicionais e poluidoras e que levassem em conta a proteção ao meio ambiente. Estas fontes de energia são conhecidas como fontes renováveis, pois utilizam fontes naturais de energia como água, vento, potência solar e geotérmica e estão sendo extensivamente estudadas<sup>4</sup>.

Por outro lado, o calor é muitas vezes produzido como energia residual em atividades humanas, e a maior parte deste calor (<100 °C) acaba sendo dissipado para a atmosfera<sup>5</sup>. Visando o aproveitamento deste calor, células termogalvânicas apresentam uma grande aplicabilidade, uma vez que são dispositivos capazes de converter diretamente calor em energia elétrica<sup>6</sup>.

Uma célula termogalvânica pode ser classificada como sendo uma célula eletroquímica não isotérmica na qual dois eletrodos são mantidos em temperaturas diferentes<sup>1</sup>. Os eletrodos podem não ser idênticos ou quimicamente reversíveis e se encontram imersos em um eletrólito que pode não ser necessariamente homogêneo em composição e ainda com ou sem membranas permeáveis interpostas no eletrólito<sup>7,8</sup>.

Mesmo que as células termogalvânicas sejam estudadas desde a década de 60, as facetas de operação das células termogalvânicas não são suficientemente compreendidas e

ainda apresentam baixas eficiências<sup>9</sup>. O metal mais empregado nas células termogalvânicas é a platina, sendo este inerte e relativamente caro.

Eletrodos alternativos aos de platina, que possam vir a não comprometer o desempenho da célula seriam uma opção. Eletrodos de cobre podem vir a ser uma boa escolha, isto porque apresenta uma alta condutividade elétrica e térmica além de uma excelente resistência à corrosão<sup>10</sup>.

Além disso, referente a células termogalvânicas, os eletrólitos empregados em pesquisas realizadas até então são na grande maioria eletrólitos aquosos<sup>6,11-27</sup>. Líquidos iônicos podem vir a ser alternativa frente a estes eletrólitos aquosos visto que estes apresentam excelentes propriedades tais como baixa viscosidade, pressão de vapor desprezível, não inflamabilidade, elevada condutividade iônica, estabilidade térmica e química e ampla janela eletroquímica de trabalho<sup>28-32</sup>.

Têm-se como objetivo, nesta dissertação, avaliar o desempenho eletroquímico de uma célula termogalvânica que apresenta como material do eletrodo o cobre e emprega diferentes líquidos iônicos como eletrólitos. A quinidrona foi utilizada como par redox para os sistemas eletroquímicos estudados. A concentração de água em solução, a diferença de temperatura entre os eletrodos e a distância entre os eletrodos foram as variáveis pesquisadas.

A otimização da melhor condição de operação da célula termogalvânica envolveu o ajuste destas variáveis, refletidas nos dados de: potencial de circuito aberto (PCA); curvas de carga/descarga; curvas galvanostáticas; curvas potenciostáticas e curvas potenciodinâmicas.

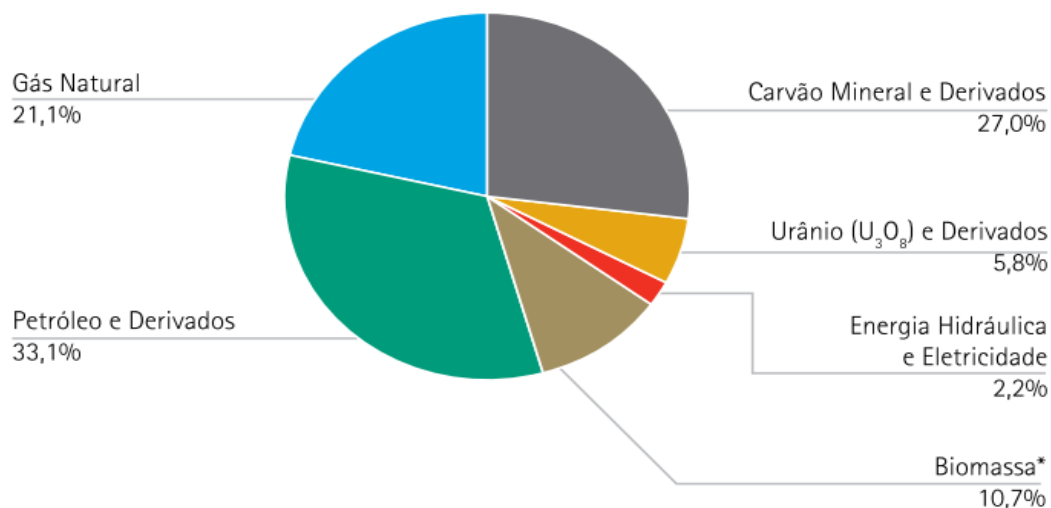
## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 VISÃO GERAL DA ENERGIA RENOVÁVEL – NÃO RENOVÁVEL NO BRASIL E NO MUNDO**

O crescimento da produção de energia elétrica ao longo dos tempos tem auxiliado grandemente o progresso da humanidade, mas também tem criado uma séria preocupação, mais evidente nos últimos anos: o prejuízo ao meio ambiente. Meio ambiente, energia e economia global são áreas totalmente interligadas, que devido às mudanças que estão ocorrendo no panorama global, vem merecendo uma maior atenção da humanidade nesse início de século<sup>33</sup>.

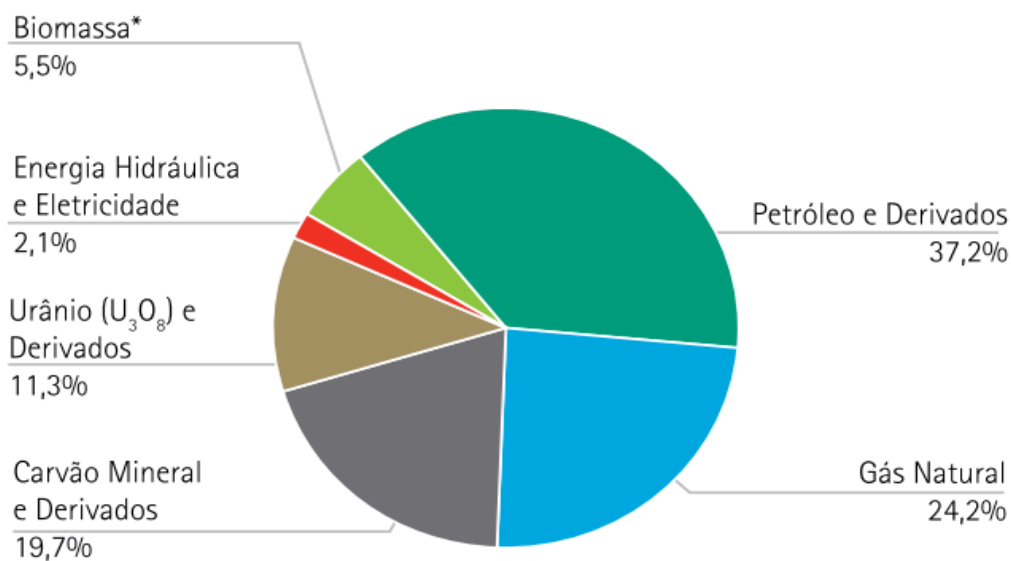
Os combustíveis fósseis ainda são uma das fontes primárias utilizadas como base para produção de energia, entretanto, as evidências de que o uso de combustíveis fósseis tem causado danos ambientais devido ao aquecimento global são irrefutáveis<sup>34</sup>. Com isso, cada vez mais vem se buscando o uso de fontes de energia limpas e renováveis. Esta energia limpa e renovável é proveniente de fontes naturais de energia como água, vento, potência solar e geotérmica<sup>4</sup>.

Na Figura 1 podemos observar a Oferta Interna de Energia (OIE) no mundo tendo como ano base 2008. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA)<sup>34</sup>, o consumo anual médio era de 1,83 toneladas equivalentes de petróleo (tep), sendo que a população chegava a 6,7 bilhões de habitantes, aproximadamente. Já na Figura 2 temos a Oferta Interna de Energia dos 30 países membros da OECD (Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento) para 2009. O consumo per capita nestes países foi de 4,7 tep/hab (toneladas de petróleo por habitante)<sup>34</sup>.



\* Inclui a lenha, carvão vegetal e outras renováveis.

**Figura 1. Oferta Interna de Energia no Mundo (2008) — Fonte: Agência Internacional de Energia<sup>34</sup>.**

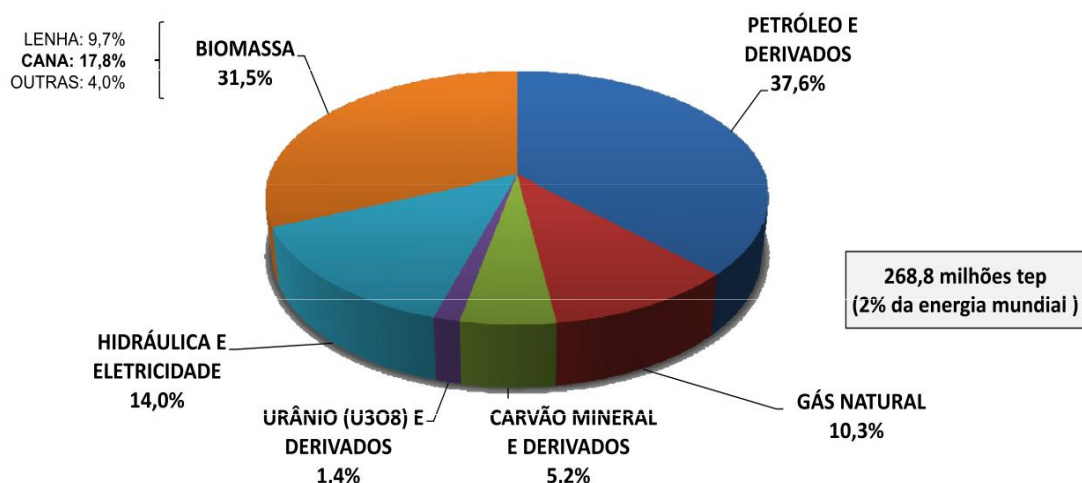


\*Inclui combustíveis renováveis, resíduos sólidos urbanos, energia eólica, energia solar e geotérmica, entre outras.

**Figura 2. Oferta interna de energia dos países membros da OCDE (2009) – Fonte: Agência Internacional de Energia<sup>34</sup>.**



Na Figura 3 podemos observar a matriz energética brasileira sendo esta a Oferta Interna de Energia (OIE) de 2010. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)<sup>35</sup>, o Brasil, em novembro de 2010, apresentava cerca de 190,7 milhões de habitantes. Sendo que a Oferta Interna de Energia atingiu o montante de 268,8 milhões de tep, o consumo per capita no Brasil foi de 1,40 tep/hab.



**Figura 3. Oferta Interna de Energia no Brasil (2010) — Ministério de Minas e Energia – Balanço Energético Nacional<sup>36</sup>.**

Comparando os dados apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 podemos perceber um grande contraste entre as participações da biomassa e da energia hidráulica entre o Brasil, os países membros da OECD e o mundo. Enquanto que o Brasil tem 31,5% da participação da biomassa e 14% de participação da energia hidráulica, nos países da OECD 5,5% vem da biomassa e 2,1% da energia hidráulica. Já no mundo, a biomassa tem participação de 10,7% e a energia hidráulica 2,2%. Esta expressiva participação da biomassa e energia hidráulica na matriz energética brasileira proporcionam indicadores de emissão de CO<sub>2</sub> bem menores que a média mundial e dos países desenvolvidos. No país, a emissão de 2010 pelo uso de energia ficou em 1,45 toneladas de CO<sub>2</sub> por tep (tCO<sub>2</sub>/tep) da OIE, enquanto que nos países da OECD esse indicador ficou em 2,33 tCO<sub>2</sub>/tep de OIE (2008) e no mundo ficou em 2,4 tCO<sub>2</sub>/tep (2008)<sup>36</sup>.

Ressalta-se ainda os dados observados nas Figuras 1, 2 e 3 no que diz respeito ao uso de fontes renováveis. O Brasil, em comparação com os 30 países membros da OECD (Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento) e com o mundo apresenta-se em grande vantagem. São 45,5% de fontes renováveis na matriz energética brasileira,

contra apenas 7,6% nos países da OECD (constituída majoritariamente por países ricos) e de 12,9% da média mundial. Contudo, o estímulo de outras fontes “modernas” de energias renováveis é ainda bastante incipiente comparado à média mundial.

## 2.2 CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS

Uma célula termogalvânica pode ser classificada como sendo uma célula eletroquímica não isotérmica na qual dois eletrodos são mantidos em temperaturas diferentes<sup>9</sup>. Os eletrodos podem não ser idênticos ou quimicamente reversíveis e se encontram imersos em um eletrólito que pode não ser necessariamente homogêneo em composição e ainda com ou sem membranas permeáveis interpostas no eletrólito<sup>7,8</sup>.

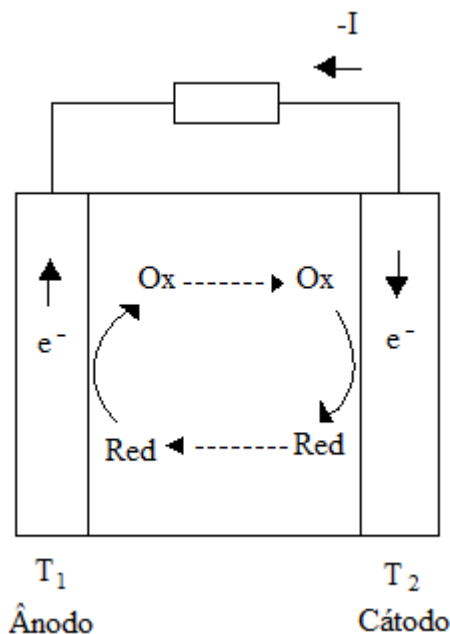
As células termogalvânicas também chamadas de células térmicas ou células galvânicas não isotérmicas são capazes de converter diretamente o calor que flui do eletrodo quente para o eletrodo frio em energia elétrica<sup>12,13,37</sup>. Isso pode ser observado na Figura 4 onde temos diversos conversores que utilizam energia solar para converter luz e calor em energia elétrica, dando ênfase às células termogalvânicas, as quais pelo fluxograma são classificadas quanto à natureza dos pares redox que são empregados<sup>9</sup>.



**Figura 4. Fluxograma da classificação de vários sistemas que podem ser utilizados para converter energia solar em energia elétrica.**

Ressaltando o observado na Figura 4, salientando a subdivisão das células termogalvânicas, a maior atenção dada na literatura sobre a utilização como eletrólitos são os pares redox aquosos. O uso de sais fundidos como eletrólitos em células termogalvânicas é muito pouco encontrado em artigos publicados na área<sup>9</sup>.

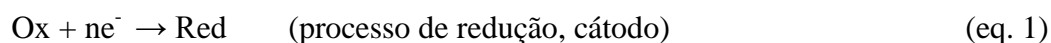
Na Figura 5 podemos observar a representação esquemática de uma célula termogalvânica. Esta célula é submetida a diferentes temperaturas, sendo que no ânodo temos uma temperatura  $T_1$  e no cátodo uma temperatura  $T_2$ , onde  $T_2$  é maior que  $T_1$ .



**Figura 5. Representação esquemática de uma célula termogalvânica. O ânodo é mantido a uma temperatura  $T_1$  e o cátodo é mantido a uma temperatura  $T_2$ . Entre os eletrodos está inserida a solução eletrolítica. Adaptado de Quickenden<sup>9</sup>, Ikeshoji<sup>6</sup> e Hertz<sup>38</sup>.**

Como podemos observar na Figura 5, devido à presença de potencial elétrico, ocorre a migração das espécies carregadas o que se dá no sentido das setas pontilhadas. As reações de oxirredução ocorrem na superfície dos eletrodos, como também podemos notar na figura.

Genericamente, podemos escrever as reações de oxirredução que ocorrem na célula termogalvânica da seguinte maneira<sup>39</sup>:



Onde Ox é a espécie oxidada e Red é a espécie reduzida.

No processo de redução que ocorre no cátodo, a espécie oxidada irá receber  $n$  elétrons e atingir uma forma reduzida. No ânodo, um processo de oxidação irá ocorrer, onde a espécie reduzida irá fornecer  $n$  elétrons e atingir a forma oxidada.

Durante a operação, uma reação de transferência de carga entre as espécies (Ox/Red) e os elétrons faz com que um composto seja acumulado em um dos eletrodos. No outro eletrodo, o mesmo composto será consumido<sup>37</sup>.

Uma força eletromotriz (FEM) irá surgir entre os eletrodos nas células termogalvânicas devido a ação de três fatores<sup>7,9</sup>: (1) a diferença de temperatura entre os eletrodos, (2) o potencial de junção térmica dos líquidos e (3) o efeito dos termopares metálicos. Em geral, a FEM decorrente dos fatores (1) e (2) é cerca de duas ordens de grandeza maior que a resultante no fator (3).

No caso dos termopares metálicos, irá surgir uma diferença de potencial pelo aparecimento de uma diferença de temperatura entre os dois metais conectados, desde que apresentem composições diferentes. Semelhante a isso, é o que se pode observar nas células termogalvânicas, onde os eletrodos que estão imersos em soluções de temperaturas diferentes irão produzir uma diferença de potencial, ainda que estes eletrodos e as soluções sejam idênticos em composição. Para este fenômeno dá-se o nome de efeito Seebeck<sup>9</sup>.

Além disso, a célula termogalvânica está sujeita a termodifusão e a migração de um componente relativamente ao outro, devido ao gradiente de temperatura e a diferença de potencial. Estes processos acarretarão na formação de um gradiente de concentração e um processo de difusão oposto à difusão térmica. Se o sistema permanecer durante um longo tempo neste regime, irá atingir um estado estacionário (equilíbrio dinâmico) onde a difusão térmica e a difusão irão se igualar. Denomina-se efeito Soret<sup>40,41</sup> o fenômeno da difusão térmica e equilíbrio de Soret o estado de equilíbrio dinâmico.

No estado de equilíbrio, a corrente é zero, e o potencial dos eletrodos é determinado pela equação de Nernst, conforme observado abaixo<sup>42</sup>.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{eq. 3})$$

Onde,  $E^0$  é o potencial nas condições padrão,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $n$  o número de elétrons envolvidos na semirreação,  $F$  a constante de Faraday e  $Q$  é o quociente da reação.

Os potenciais do cátodo e do ânodo serão determinados pelo potencial nas condições padrão de cada um observando que cada um destes eletrodos está mantido a uma determinada temperatura, que devem ser consideradas.

O potencial de célula, por definição, é medido a partir dos potenciais dos eletrodos das respectivas semi-reações, no qual é dado por<sup>42-43</sup>:

$$E = E_c - E_a \quad (\text{eq. 4})$$

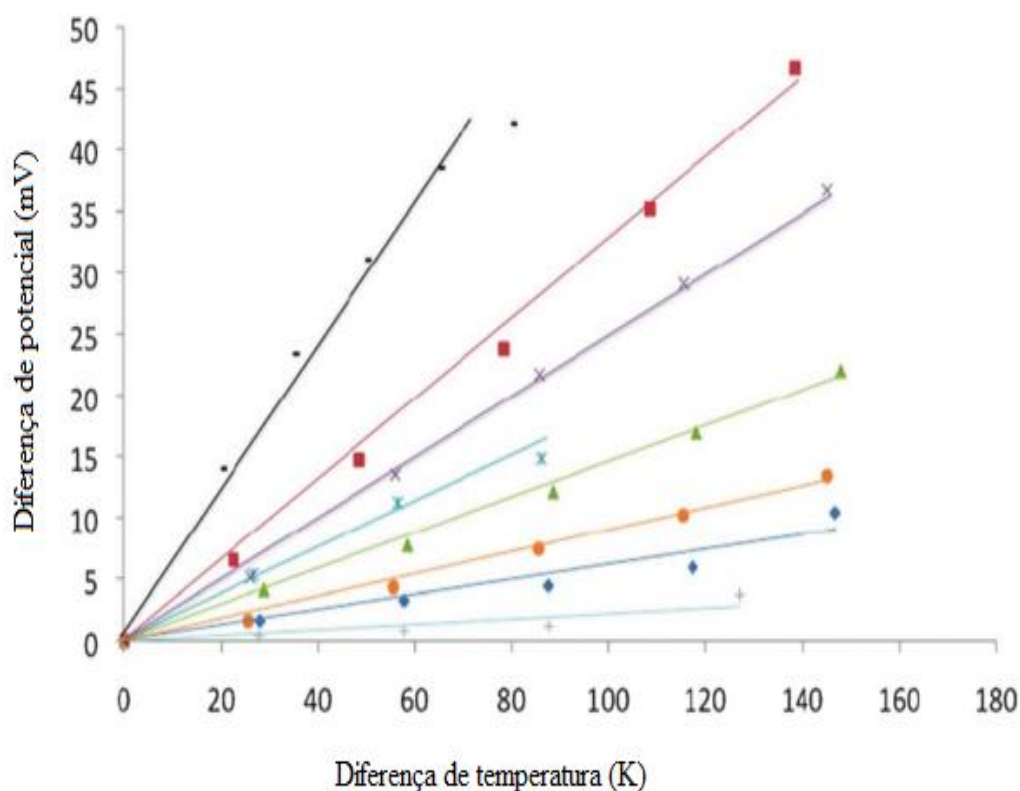
sendo  $E_c$  o potencial de redução do eletrodo catódico e  $E_a$  o potencial de redução do eletrodo anódico, obtidos pela equação de Nernst.

O coeficiente de Seebeck é quem expressa a relação do potencial do eletrodo  $E(T)$  em função da temperatura  $(T)$ , dado por:

$$S_e = \partial E(T) / \partial T \quad (\text{eq. 5})$$

onde  $\partial T$ ,  $T_1$  é fixo e  $T_2$  é variado<sup>7</sup>.

A maioria das pesquisas realizadas até o momento para determinação do coeficiente de Seebeck envolvem eletrólitos aquosos, como o reportado na revisão feita por Quickenden and Mua<sup>9</sup>. Chum e Osteryoung<sup>7</sup> realizaram experimentos para células termogalvânicas que utilizam pares redox em solução aquosa, eletrólitos sólidos ou sais fundidos para determinação do coeficiente de Seebeck. Abraham et al<sup>44</sup> determinaram o coeficiente de Seebeck para o par redox,  $I^-/I_3^-$  em uma concentração de 0,4 M em uma série de líquidos iônicos, com água e solvente orgânico aprótico metilpropionitrila, para uma célula termogalvânica que emprega platina (Pt) como material dos eletrodos, como mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** Coeficiente de Seebeck de 0,4 M I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> em água (-), metoxi-propionitrilo (■), [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (×), [P<sub>4,4,4,6</sub>][NTf<sub>2</sub>] (\*), [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (▲), [C<sub>4</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>] (◆), [C<sub>2</sub>mim][B(CN)<sub>4</sub>] (●) e [P<sub>2,2,2(101)</sub>][NTf<sub>2</sub>](+)<sup>45</sup>.

Os autores observaram que o melhor coeficiente de Seebeck obtido entre os líquidos iônicos foi o de 0,26 mV K<sup>-1</sup> para o [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

Comumente, a eficiência das células termogalvânicas é ditada pela eficiência de conversão de energia e eficiência de conversão de energia relativa a um ciclo de Carnot. Muitos trabalhos já foram publicados a este respeito o que podemos observar na Tabela I que apresenta os valores de eficiência de conversão energética e eficiência de conversão energética relativa à eficiência de Carnot para diferentes soluções eletrolíticas.

**Tabela I. As eficiências das células termogalvânica comparadas com típicos termopares metálicos e semicondutores.**

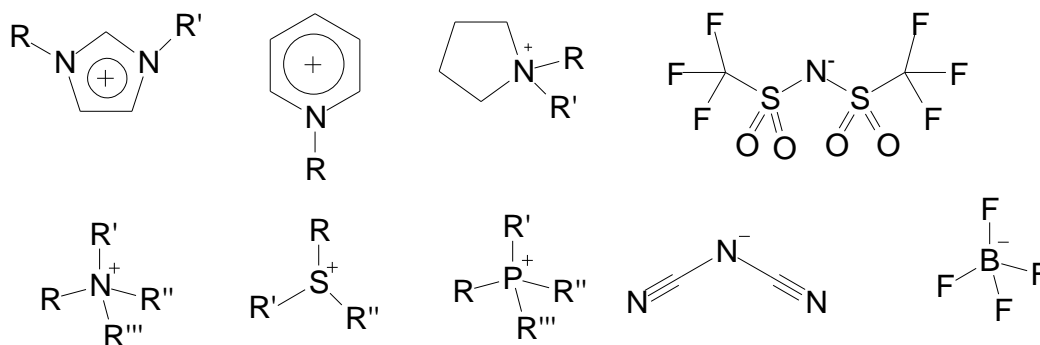
Ref	Data	Autores	Eletrodos	Eletrólitos	Eficiência de conversão energética	Eficiência de conversão energética relativa à eficiência de Carnot
18	1975	B. W. Burrows	Pt	$2 M Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , $1 M HCl$	0,005	0,035
19	1976	B. W. Burrows	Pt	$0,2 M Fe(CN)_6^{3-}/$ $Fe(CN)_6^{4-}$ , $0,5 M K_2SO_4$	0,047	0,33
20	1979	R. H. Hammond W. M. Risen	Pt	$1 M (NH_4)_4Fe(CN)_6$ , $2 M NH_4Cl$	0,2	1,2
21	1980	H. L. Chum, R. S. Falhsing, T. S. Jayadev	Cu	$0,35 M$ $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ , $0,35$ $M NaHCO_3$	0,03	0,2
22	1986	T. I. Quickenden, C. F. Vernon	Pt	$0,07 M Fe(CN)_6^{3-}$ $/Fe(CN)_6^{4-}$ , $3 M KCl$	0,028	0,44
23	1987	T. Ikeshoji	Pt	$0,13 M Fe(CN)_6^{3-}/$ $0,85 M Fe(CN)_6^{4-}$	0,002	0,001
24	1991	T. Ikeshoji, F. N. B. de Nahui, S. Kimura, M. Yoneya	Pt	$0,36 M Fe(CN)_6^{3-}/$ $0,36 M Fe(CN)_6^{4-}$	0,1	0,7
25	1991	J. M. Hornut A. Storck	Ti Platinizado	$0,3 M Fe(CN)_6^{3-}/$ $0,3 M Fe(CN)_6^{4-}$	0,004	0,06
6	1993	T. Ikeshoji R. S. Gonçalves	Pt	$0,4 M Fe(CN)_6^{3-}/$ $0,4 M Fe(CN)_6^{4-}$	0,03	0,09
11	1995	T. I. Quickenden Y. Mua	Pt	$0,26 M Fe(CN)_6^{3-}/$ $0,26 M Fe(CN)_6^{4-}$	0,031	0,05
26	1957	A. F. Ioffe	Termopar Metálico Bi-Sb		2,2	14,9
27	1960	P. H. Egli	Melhor média para termopares semicondutores		33,0	48,0

Adaptado de Quickenden e Mua<sup>9</sup>

Como podemos observar na Tabela I a grande maioria dos estudos já realizados utilizam eletrodos de platina. Além disso, os eletrólitos empregados em células termogalvânicas são de composição aquosa o que limita a temperatura de trabalho. Desta maneira, pode-se notar que existe um campo muito vasto para estudo em células termogalvânicas que possam vir a empregar eletrólitos não aquosos em composição, além da possibilidade de empregar outros metais na composição dos eletrodos, ao invés da platina.

## 2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos são definidos como sais fundidos que se apresentam no estado líquido a uma temperatura inferior a 100 °C<sup>45-48</sup>. Como o próprio nome indica, líquidos iônicos são compostos por íons – geralmente cátions orgânicos e ânions inorgânicos<sup>49,50</sup> - como podemos observar na Figura 7 onde temos alguns exemplos típicos de cátions e ânions empregados para fazer líquidos iônicos. Entretanto, estes são apenas uma amostra da variedade disponível. Dentre os radicais mais utilizados podemos citar os radicais alquila como a metila, etila, propila, n-butila.



**Figura 7. Típicos cátions e ânions usados para fazer líquidos iônicos<sup>45</sup>.**

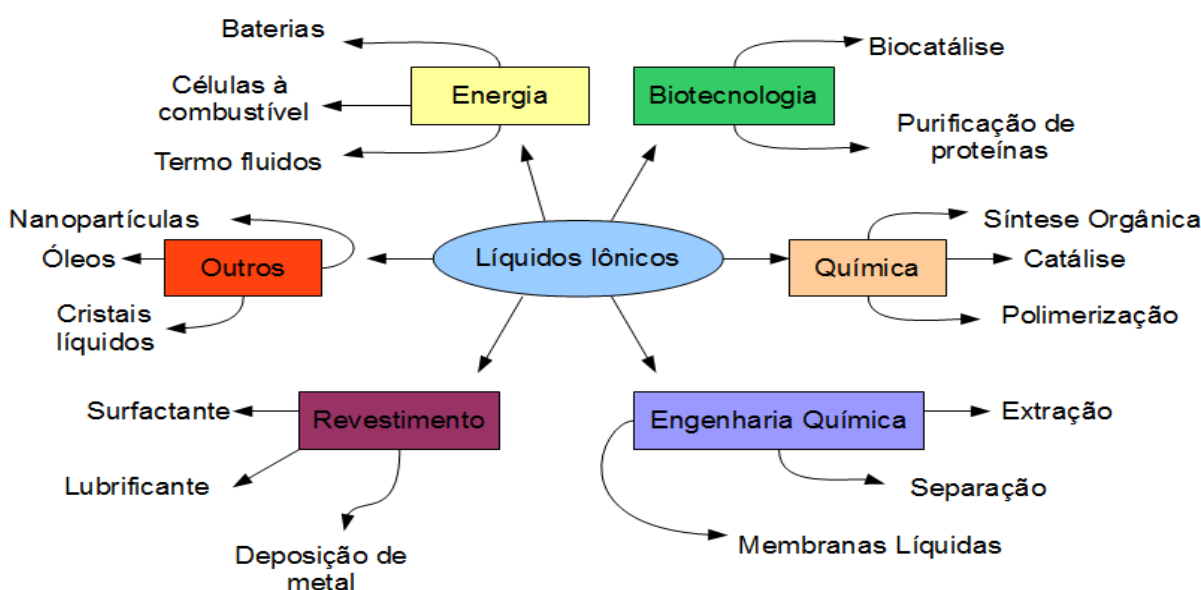
Dentre as propriedades que tornam os líquidos iônicos tão importantes temos: seu baixo ponto de fusão, sua pressão de vapor desprezível, não inflamabilidade, elevada condutividade iônica, estabilidade térmica e química e ampla janela eletroquímica de trabalho<sup>28-32</sup>.

Líquidos iônicos não são novos, alguns deles já são conhecidos há muitos anos, como o [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] que foi descrito pela primeira vez em 1914 e apresenta ponto de fusão de 12 °C<sup>51</sup>. Em 1930, um pedido de patente descreve a dissolução de celulose usando um sal de piridínio fundido acima de 130 °C<sup>52</sup>. No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão<sup>53</sup>. Este sistema apresenta uma fraca interação interiônica e, por consequência, uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão<sup>54</sup>.



Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica<sup>54</sup>. Entretanto a alta temperatura de fusão destes materiais restringia seu uso. Porém, na década da 80 foram introduzidos os sais obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio<sup>55</sup> que despertaram grande interesse na área da eletroquímica, pois apresentavam temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo cátion alquiperidínio. Mesmo assim, esta classe de líquidos iônicos apresentava uma desvantagem, a alta reatividade com água dos cloroaluminatos, que por sua vez gerava como produto da reação o HCl<sup>50</sup>. Necessitava-se então a busca por uma nova classe de líquidos iônicos que pudessem ser estáveis à água. Isso se deu utilizando ânions estáveis em água, como o tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) e o acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), que foram pela primeira vez preparados pela reação de metátese do haleto dialquilimidazólio com o sal de prata apropriado<sup>46</sup>. Desta maneira, obteve-se líquidos iônicos estáveis frente à hidrólise<sup>56</sup>.

Atualmente, líquidos iônicos são muito utilizados em eletroquímica, podendo citar seu uso em capacitores<sup>57-61</sup>, baterias<sup>29,62-64</sup>, células à combustíveis<sup>65-71</sup>, células solares<sup>72-76</sup>, células fotoeletroquímicas<sup>77-79</sup>, eletrodeposição<sup>80-82</sup>, sensores eletroquímicos<sup>83</sup>. Além da aplicação na área da eletroquímica, líquidos iônicos têm uma infinidade de aplicações, como podemos observar na Figura 8. Gordon<sup>84</sup> apontou que há uma vantagem óbvia na realização de muitas reações em líquidos iônicos devido à melhora na economia do processo, a atividade de reação, seletividade e produtividade.



**Figura 8. Aplicação dos líquidos iônicos<sup>28,85,86</sup>.**

## 2.4 COBRE

O cobre é um metal muito abundante o que se traduz em custos não muito elevados. Material fácil de trabalhar, o que permite sua aplicação nas mais diversificadas áreas.

De todos os metais comuns o cobre é o que apresenta a mais alta classificação para a condutividade elétrica e térmica. O valor da condutividade elétrica do cobre é de  $6,0 \times 10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$  e o valor da condutividade térmica é de  $398 \text{ W/m-K}^{87}$ .

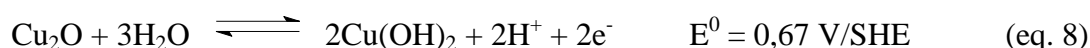
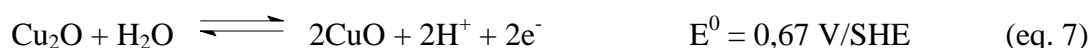
Além de suas excelentes propriedades térmica e elétrica o cobre apresenta excelente resistência à corrosão devido à formação de uma película de óxido o que faz com que o metal tenha diversas aplicações<sup>10</sup>. As ligas contendo um mínimo de 99,3% de cobre são ideais para painéis solares e relatados em tubos e canalização utilizados em conversão de energia solar<sup>88</sup>.

Toda a economia do cobre e da indústria das ligas de cobre é dependente da reciclagem. A sucata resultante de processos de fabricação é guardada e vendida para reciclagem para manter baixo o custo do produto. A reciclagem do cobre e ligas de cobre é relativamente barata, com baixo consumo de energia e perdas mínimas. Em média, 40% de toda a produção é a partir de metal reciclado. Para alguns produtos a proporção é de mais de 90%<sup>89</sup>.

Estudos sobre o comportamento eletroquímico do cobre em soluções aquosas mostram a formação e a redução de uma camada de óxido<sup>90</sup>. O sistema em meio aquoso é caracterizado por dois picos anódicos A1 e A2 e dois picos catódicos C1 e C2. Os picos A1 e C1 correspondem à reação que envolve o óxido cuproso.



A2 e C2 correspondem a reações com o óxido cúprico.



A camada de óxido é, em geral, uma estrutura dupla formada por uma camada interna de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , seguida por uma camada de  $\text{CuO}$  e por fim uma camada de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Esta

estrutura depende muito do potencial aplicado ao sistema<sup>91</sup>, do transporte de massa e da natureza do meio.

Os aspectos mecanísticos envolvendo a corrosão do cobre em água pura e livre de oxigênio apresentam contradições interessantes na literatura. O trabalho publicado por Huitquit<sup>92</sup> afirma que a corrosão do cobre em água destilada mostrou por monitoramento da concentração de hidrogênio, em um reator com um eletrolítico sólido, que a voltagem versus tempo de exposição indicou a produção H<sub>2</sub>, para o cobre 99,7% de pureza e uma área superficial de 1460 cm<sup>3</sup> foi de 2,2 x 10<sup>-6</sup> gh<sup>-1</sup>, correspondendo a um índice de corrosão de 0,1 µg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, se o cobre é oxidado pela água então tem-se:



No entanto, o trabalho de Eriksen et al<sup>93</sup> mostrou que nenhum desprendimento de hidrogênio foi observada durante a corrosão do cobre em água destilada e desaerada, num período de sessenta e um dias de exposição.

Brandão et al<sup>94</sup> mostraram que o eletrodo de cobre apresenta uma janela eletroquímica de aproximadamente 2,5 V em BMI.BF<sub>4</sub> e que o filme de Cu<sub>2</sub>O está presente na superfície do eletrodo de cobre antes do procedimento de ativação do espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS).

## **3 PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 MATERIAIS**

#### **3.1.1 Equipamentos utilizados**

Segue abaixo equipamentos/materiais utilizados durante os ensaios eletroquímicos:

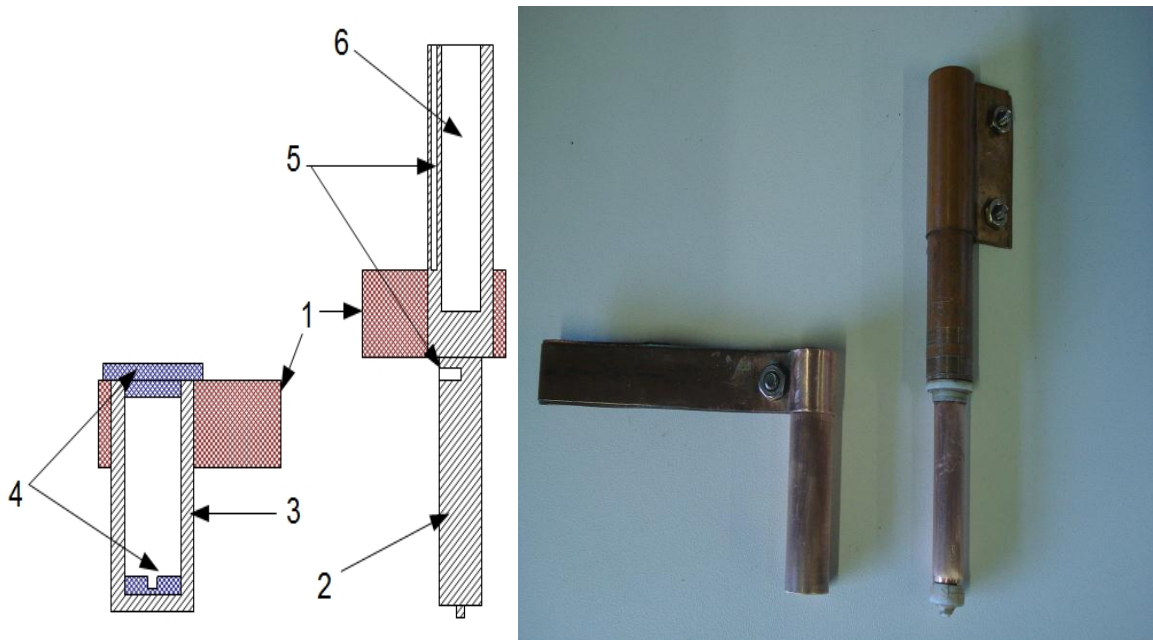
- Potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT30 com software GPES (General Purpose Electrochemical System);
- Banho termostatizado Neslab modelo RTE 17;
- Controladores de temperatura Novus modelos N2000 e N480D;
- Gaiola de Faraday.

#### **3.1.2 Célula termogalvânica – modelo**

O modelo de célula termogalvânica adotado para a realização dos métodos eletroquímicos está apresentado na Figura 9. O material de confecção da célula foi o cobre 99,9% e os eletrodos eram o próprio corpo de cada uma das semicélulas. O diâmetro externo da semicélula quente e o diâmetro interno da semicélula fria e, conseqüentemente, a distância entre elas variou conforme a célula termogalvânica estudada. O efeito desta variável sobre o desempenho da termobateria é discutido neste trabalho.

O aquecimento da semicélula quente foi realizado com o auxílio de uma resistência elétrica que foi ajustado através de um controlador de temperatura. A semicélula fria foi mantida em banho de água numa temperatura fixa e constante de 30 °C ou 60 °C utilizando-se um banho termostatizado. Empregaram-se termopares para que a medida da temperatura da semicélula quente fosse precisa, sendo estes acoplados a um controlador de

temperatura. Conectores do tipo jacaré foram utilizados para conectar o potenciostato à célula.

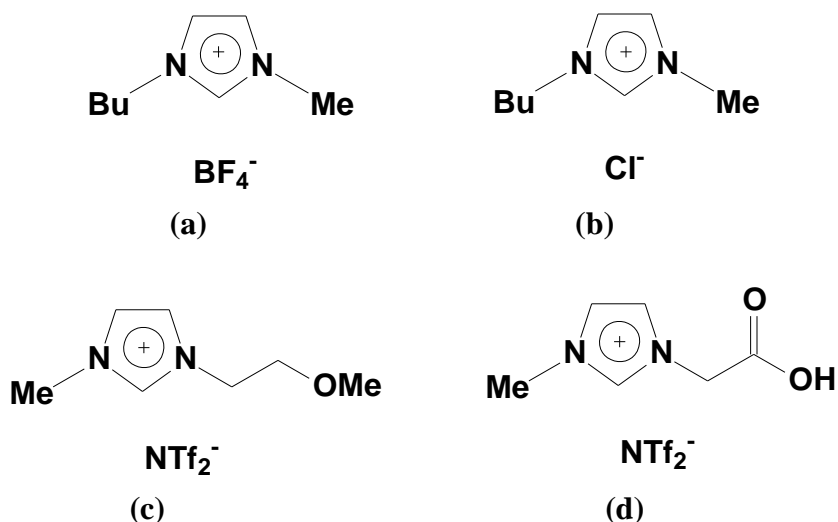


**Figura 9.** Esquema e foto da célula termogalvânica de cobre. (1) conectores dos eletrodos das semicélulas; (2) semicélula quente; (3) semicélula fria; (4) conexões de Teflon®; (5) local para colocação dos termopares; (6) orifício para inserção da resistência elétrica.

Durante os ensaios eletroquímicos convencionou-se que a semicélula quente seria conectada ao potenciostato como eletrodo de trabalho e, a semicélula fria, seria conectada ao eletrodo de referência e contraeletrodo.

### 3.1.3 Preparação das soluções eletrolíticas

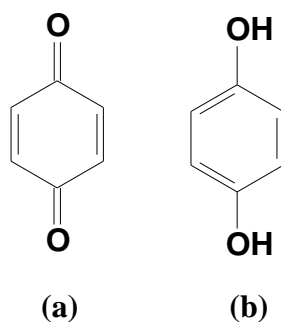
As soluções eletrolíticas empregadas nas células termogalvânicas continham diferentes líquidos iônicos que são apresentados na Figura 10. Todas as soluções preparadas referem-se à massa de LI utilizado.



**Figura 10. Fórmulas estruturais dos líquidos iônicos empregados como eletrólito: (a) BMI.BF<sub>4</sub>; (b) BMI.Cl; (c) C<sub>3</sub>OMI.NTf<sub>2</sub> e (d) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. NTf<sub>2</sub>**

As sínteses dos líquidos iônicos bem como a determinação dos respectivos graus de pureza serão relatadas na seção 3.2

O par redox utilizado foi a quinidrona, uma mistura equimolar de 1,4-benzoquinona (Q) e hidroquinona (HQ) que são apresentadas na Figura 11. As concentrações de quinidrona utilizadas foram de 60 mmol kg<sup>-1</sup> e 120 mmol kg<sup>-1</sup>, onde mmol kg<sup>-1</sup> corresponde ao número de mols de quinidrona por massa de líquido iônico. A síntese da quinidrona será descrita na seção 3.3



**Figura 11. Fórmulas estruturais da: (a) 1,4-benzoquinona e (b) hidroquinona**

A concentração de água (destilada e deionizada) nas soluções foi de 0; 7,4; 11,1; 14,8; 22,2 ou 37,0 mol kg<sup>-1</sup>. Para o preparo das soluções, utilizou-se uma balança analítica Sartorius BL210S.

Na Tabela II têm-se as composições das soluções eletrolíticas empregadas nas células termogalvânicas. Na última coluna da tabela tem-se a designação que foi dada a cada solução, onde foi levada em conta a natureza do líquido iônico (LI) empregado, a concentração de quinidrona (QHQ) e de água (H) utilizadas.

**Tabela II. Composição das soluções eletrolíticas utilizadas nas células termogalvânicas**

Líquido Iônico	Concentração de quinidrona mmol kg <sup>-1</sup>	Concentração de água mol kg <sup>-1</sup>	Designação
BMI.BF <sub>4</sub>	60	11,1	LI1-QHQ60-H11,1
	120	7,4	LI1-QHQ120-H7,4
		14,8	LI1-QHQ120-H14,8
		22,2	LI1-QHQ120-H22,2
BMI.Cl	120	0	LI2-QHQ120
		7,4	LI2-QHQ120-H7,4
		14,8	LI2-QHQ120-H14,8
		22,2	LI2-QHQ120-H22,2
C <sub>3</sub> OMI.NTf <sub>2</sub>	120	0	LI3-QHQ120
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . NTf <sub>2</sub>	120	0	LI4-QHQ120

### 3.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos foram sintetizados conforme descritos por Cassol et al<sup>95</sup>, Branco et al<sup>96</sup>, Li et al<sup>97-98</sup>.

#### 3.2.1 Síntese do metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.MeSO<sub>3</sub>)

Em um balão de 1 litro, foram misturados lentamente e em banho de gelo, 700 mmol de metanossulfonato de butila (127,4 g) com 700 mmol de metilimidazol (69,0 g).

Deixou-se a mistura em repouso por 24 horas sob temperatura ambiente através do uso de um banho de água. Após este período, adicionou-se um cristal de BMI.MeSO<sub>3</sub> para induzir a cristalização. Esta mistura foi mantida sob refrigeração por mais 24 horas. O sal obtido foi devidamente filtrado e a este adicionou-se 250 mL de acetona. O sistema foi mantido sob refluxo até solubilização total dos cristais. Logo após, refrigerou-se o sistema até recristalização. Este processo foi repetido duas vezes. Depois de recristalizado os cristais foram secos a pressão reduzida, obtendo cristais esbranquiçados de metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Foi realizada análise para se provar a pureza do produto formado. A técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) foi adotada, utilizando um espectrômetro Varian VXR 300 e uma frequência de 300 MHz, e clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como solvente.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm, 9,67 (*s*, 1H); 7,47 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,80 Hz, 1H); 7,36 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,74 Hz, 1H); 4,11 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, 2H); 3,89 (*s*, 3H); 2,59 (*s*, 3H); 1,72 (*qui*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, 2H); 1,20 (*sex*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, 2H); 0,79 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,36 Hz, 3H).

### 3.2.2 Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>)

Pesou-se 1 mol de BMI.MeSO<sub>3</sub> (152,21 g) e adicionou-se 200 mL de água destilada e deionizada e 1,1 mol de tetrafluoroborato de sódio (NaBF<sub>4</sub>) (120,8 g). Durante 30 minutos foi mantida uma agitação rigorosa. Adicionou-se 500 mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. Observa-se que após a cessação da agitação a formação de duas fases. A fase aquosa foi devidamente separada e então descartada. À fase orgânica, acrescentou-se uma alíquota de NaBF<sub>4</sub> 60% e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. A fase orgânica resultante foi separada e seca com carbonato de sódio (NaCO<sub>3</sub>), com posterior filtração. O solvente foi então evaporado com auxílio de um rotaevaporador. Manteve-se ainda, para total remoção do solvente, a fase orgânica sob vácuo durante 12 horas. O BMI.BF<sub>4</sub> foi obtido como um líquido viscoso incolor.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, Acetona *d*<sub>6</sub>) δ ppm 8,96 (*s*, 1H); 7,74 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,68 Hz, 1H); 7,69 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,61 Hz, 1H); 4,33 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,29 Hz, 2H); 4,02 (*s*, 3H); 2,00-1,82 (*m*, 2H); 1,48-1,28 (*m*, 2H); 0,93 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,36 Hz, 3H).



### 3.2.3 Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)

Em um balão de 2 litros foram refluxados em 100 mL de acetonitrila, por 2 dias, 103 g de 1-metilimidazol (1,3 mol) e 138 g de 1-clorobutano (1,5 mol). Os voláteis foram removidos à pressão reduzida à 60 °C, sendo então adicionada CH<sub>3</sub>CN numa pequena quantidade, apenas para evitar a solidificação do produto. A solução viscosa de BMI.Cl foi então gotejada, utilizando um funil de adição, em 1 litro de acetato de etila. A cristalização ocorreu quando adicionou-se um cristal de BMI.Cl anteriormente preparado. Após a cristalização, efetuou-se uma decantação a fim de separar o sobrenadante. O sólido obtido foi lavado 2 vezes com acetato de etila e então seco à vácuo. No final o produto (210 g; 1,2 mol) apresentou-se como um pó branco.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 10,25 (*s*, 1H); 7,52 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,67 Hz, 1H); 7,35 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1,73 Hz, 1H); 4,04 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,33 Hz, 2H); 3,82 (*s*, 3H); 1,73-1,50 (*m*, 2H); 1,19-0,95 (*m*, 2H); 0,64 (*t*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,35 Hz, 3H).

### 3.2.4 Síntese do bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-metoxi-etano-3-metilimidazólio (C<sub>3</sub>OMI.NTf<sub>2</sub>)

Uma solução de metanossulfonato de 1-metoxi-etano-3-metilimidazólio (50 g em 40 mL de água) é adicionada a uma solução de bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de lítio (LiNTf<sub>2</sub>) (19,33 g em 10 mL de água) sendo que a reação dá na ordem de 1:1 com 5% de excesso de LiNTF<sub>2</sub>. A mistura é mantida sob agitação durante duas horas e em seguida lava-se com 100 mL de diclorometano para separar a água. O diclorometano é retirado com o auxílio de um rotaevaporador e por fim seco à vácuo.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8,58 (*s*, 1H); 7,41 (*t*, 2H); 7,32 (*t*, 2H); 4,33 (*t*, 2H); 3,92 (*s*, 3H); 3,72 (*t*, 2H); 3,4 (*s*, 3H).

### 3.2.5 Síntese do bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-carbóximetil-3-metilimidazólio (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. NTf<sub>2</sub>)

Uma solução de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (17,6 g; 0,1 mol) em água é adicionada uma segunda solução de  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (31,6 g; 0,11 mol) em água (7 mL). O sistema é mantido sob agitação vigorosa por 30 minutos, e em seguida é aquecido e mantido em refluxo brando por 3 horas. Após o resfriamento da solução, pode-se observar a separação em duas fases. O líquido iônico obtido é lavado com água para remoção de sais dissolvidos e seco sob pressão reduzida. O produto obtido foi um líquido denso e amarelo-pálido com 90% de rendimento.

RMN  $^1\text{H}$ (Acetona-*d6*)  $\delta$ : 9,75 (*s*, 1H); 8,97 (*s*, 1H); 7,71 (*s*, 1H); 7,67 (*s*, 1H); 5,24 (*s*, 2H); 4,06 (*s*, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona-*d6*)  $\delta$ : 169,2; 139,5; 128,2; 125,8; 125,3; 124,0; 119,7; 115,4; 51,6; 37,8. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3300-2700, 2970, 1754, 1589, 1351, 1053. ESI-HRMS positivo, calculado para  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2]^+$ ,  $m/z$  141,0664; encontrado 141,7082. Temperatura de decomposição determinado por TGA (seco): 458,4 °C.

### 3.3 Síntese do par redox – quinidrona

A síntese da quinidrona foi baseada no artigo reportado por Fukushima e Sakurada<sup>99</sup>.

Em um béquer foram dissolvidos 4,4 g de hidroquinona em 15 mL de água. A solução foi mantida sob aquecimento por 5 minutos. Em um segundo béquer, 1,9 g de periodato de sódio foram dissolvidos em 10 mL de água. Esta segunda solução também foi mantida sob aquecimento por 15 minutos. Passado esse período, adicionou-se a segunda solução a primeira e manteve-se a solução resultante em um banho de gelo por 15 minutos. Por fim, separou-se o produto gerado por filtração e o precipitado foi seco à vácuo. Os cristais formados apresentaram coloração verde escura.

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO – *d6*)  $\delta$  8,61 (*s*, 2H); 6,85 (*s*, 4H); 6,52 (*s*, 4H).

## 3.4 MÉTODOS

### 3.4.1 Tratamento de superfície das semicélulas quente e fria

Com o objetivo de melhorar a reprodutibilidade dos experimentos, procurou-se partir sempre de uma mesma condição superficial. A eliminação de resíduos de gordura e óxidos proporciona uma melhor condição superficial. Por isso, a superfície dos eletrodos de cobre foi previamente tratada antes de cada experimento. Primeiramente utilizou-se acetona para fim de desgordurar a superfície. Na sequência, os eletrodos foram polidos com lixas de granulometria 600 e 1200, respectivamente. Posterior ao polimento, os eletrodos foram lavados com água destilada e por fim novamente com acetona. Finalizando, deixou-se o solvente evaporar completamente para assim dar início à montagem da célula.

### **3.4.2 Ensaios eletroquímicos**

Os ensaios eletroquímicos realizados podem ser separados em três classes: (i) métodos potenciométricos, (ii) método voltamétrico e (iii) método amperométrico. Nos métodos potenciométricos inclui-se a cronopotenciometria em circuito aberto e a cronopotenciometria galvanostática. Já no método voltamétrico tem-se a voltametria linear normal. Por fim o método amperométrico onde se tem a medida da corrente obtida em função do tempo (cronoamperometria). A descrição de cada método está apresentada na sequência.

#### **3.4.2.1 Métodos potenciométricos**

##### *3.4.2.1.1 Cronopotenciometria em circuito aberto*

Este procedimento experimental teve por objetivo determinar o tempo necessário para que a célula atingisse o valor do potencial de equilíbrio em circuito aberto bem como se este valor se estabiliza efetivamente em função das diferentes temperaturas impostas na semicélula quente e na fria.

Este método apresenta a medida do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo. Esta técnica foi realizada por um período de 1 hora para as soluções contendo LI 2 e diferentes concentrações de água e por 2 horas para as demais soluções eletrolíticas.

#### *3.4.2.1.2 Cronopotenciometria galvanostática*

O objetivo deste procedimento experimental foi o de verificar a estabilidade da célula em função da demanda de carga (corrente), acompanhando a variação do potencial em função do tempo.

A realização deste método procede com a aplicação de uma quantidade fixa de corrente durante um período de tempo (100 s ou 30 minutos), previamente determinada a partir dos dados da voltametria linear de potencial. Durante a aplicação da corrente registram-se os valores de potencial em função do tempo. Este método foi aplicado de três formas distintas: (i) Aplica-se três valores diferentes de corrente por um período de 100 s cada, onde o último valor expõe o valor máximo de corrente extraível; (ii) Aplica-se um valor fixo de corrente, este sendo a metade do valor máximo, por um período de 30 minutos; (iii) Primeiramente uma quantidade de corrente fixa foi aplicada durante 100 s (ciclo 1); na sequência, detém-se a aplicação de corrente por um período de 100 s, deixando assim o sistema retornar ao seu potencial de circuito aberto (ciclo 2). Esta última etapa é também conhecida como ciclo de carga/descarga onde se tem curvas com os valores do potencial da célula em função do tempo. Cada um dos ciclos foi repetido cinco vezes.

#### 3.4.2.2 Método voltamétrico

##### *3.4.2.2.1 Voltametria linear normal*

A imposição de um programa de potencial sobre o sistema eletroquímico permitiu acompanhar os valores de corrente extraíveis sem o risco de uma eletrólise. Nos ensaios de

voltametria linear normal, partiu-se do PCA das células e variou-se linearmente o potencial até atingir o potencial de mesmo valor, porém de sinal contrário ao PCA. Neste método utilizou-se o potenciostato para a variação do potencial a fim de simular um processo de descarga da célula termogalvânica. As respostas de intensidade de corrente foram lidas durante a varredura de potencial. A velocidade de varredura ( $v$ ) utilizada foi de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.4.2.3 Método amperométrico

#### 3.4.2.3.1 Cronoamperometria

Já a técnica denominada cronoamperometria determina a intensidade de corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante. Três diferentes valores de potencial são aplicados sobre o sistema durante 100 s: o PCA, 0 mV e um potencial perto do PCA porém de sinal contrário.

### 3.4.3 Variáveis estudadas

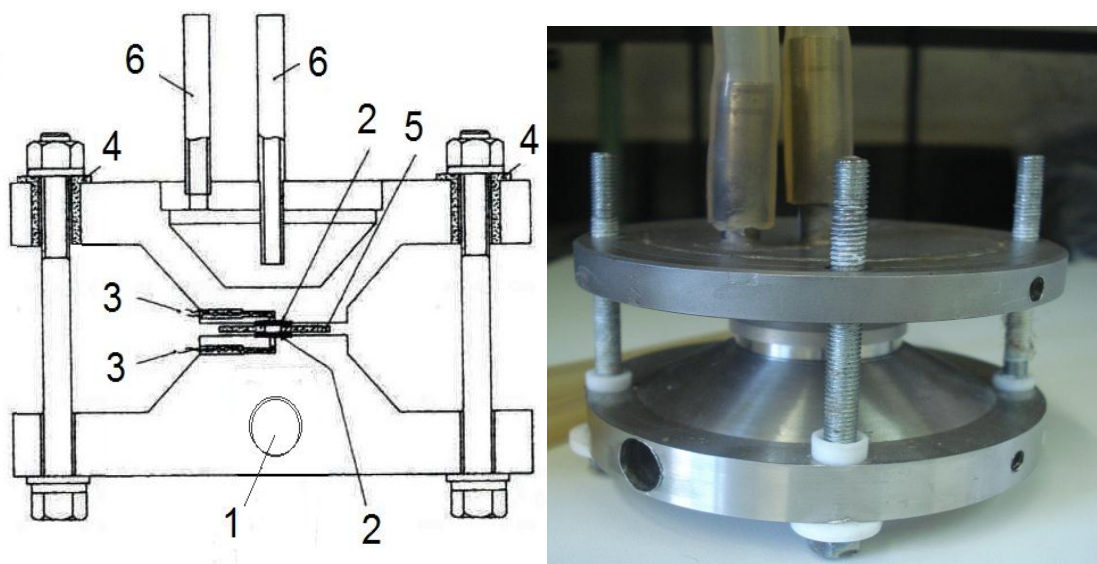
A fim de analisar o desempenho da célula termogalvânica procedeu-se com a avaliação do efeito das seguintes variáveis: desenho das células, líquido iônico empregado, concentração do par redox, concentração de água nas soluções eletrolíticas, diferença de temperatura entre os eletrodos e distância entre os eletrodos. As diferenças de temperatura entre os eletrodos foram de  $\Delta T = 60 \text{ K}$  e  $\Delta T = 90 \text{ K}$ . Para  $\Delta T = 60 \text{ K}$ , a temperatura do eletrodo frio foi mantida em  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e a temperatura do eletrodo quente foi mantida em  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para o  $\Delta T = 90 \text{ K}$ , o eletrodo frio foi mantido a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e o eletrodo quente a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com relação a escolha das temperaturas para os eletrodos, no caso do  $\Delta T = 60 \text{ K}$ , a temperatura do eletrodo frio foi mantido a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  para representar a temperatura ambiente e a temperatura do eletrodo quente foi mantida a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  porque as soluções continham água em solução e teve que se levar em conta a temperatura de ebulição da mesma. Para  $\Delta T = 90 \text{ K}$ , a temperatura do eletrodo frio foi mantida a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  devido a temperatura de fusão do

líquidos iônico empregado. As distâncias entre os eletrodos foram de 0,45 mm, 0,6 mm, 0,95 mm e 1,825 mm.

### 3.5 EVOLUÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DAS CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS

Até chegarmos ao modelo ideal de célula termogalvânica, outros modelos foram confeccionados, modelos estes que apresentaram problemas quanto ao design da estrutura acarretando no vazamento da solução eletrolítica. Fez-se necessária a explanação deste item de forma a esclarecer como o trabalho de evolução das células termogalvânicas foi realizado.

Primeiramente foram realizados estudos a respeito da utilização de uma célula termogalvânica idêntica à reproduzida por Gonçalves e Ikeshoji<sup>6,37</sup>. Na confecção da célula termogalvânica utilizou-se aço inoxidável, sendo que para o fechamento da célula utilizou-se 4 pinos. O esquema e a foto da célula termogalvânica é dada na Figura 12.



**Figura 12. Esquema e foto da célula termogalvânica de aço inoxidável. (1) resistência elétrica, (2) eletrodos de platina ou cobre, (3) termopares, (4) isolantes de Teflon®, (5) anel de Teflon® ou Viton®, (6) circulação de água termostaticada.**

Os eletrodos utilizados para a realização dos experimentos foram primeiramente placas de platina, sendo que na sequência utilizaram-se também placas de cobre. Os eletrodos eram colocados no sistema de forma paralela, sendo que o eletrodo quente ficava na parte inferior e o eletrodo frio na parte superior. Na Figura 13 podemos observar foto das placas de platina e cobre utilizadas para o experimento bem como o anel de Teflon®.



**Figura 13. Foto das placas de platina (esquerda) e cobre (direita) empregados como eletrodos nas células termogalvânicas apresentadas na Figura 12.**

Como pode ser visto na Figura 13 utilizou-se um anel de Teflon® para a separação dos eletrodos, sendo que este anel continha dois orifícios por onde a solução eletrolítica era inserida. A espessura do anel utilizado foi de 2,5 mm, sendo este o espaçamento entre os eletrodos.

A semicélula quente foi aquecida com o auxílio de uma resistência elétrica a 90 °C e controlada com um controlador de temperatura de modo a se manter um valor constante. Já na semicélula fria utilizou-se um banho termostatizado para se manter a temperatura em 30 °C.

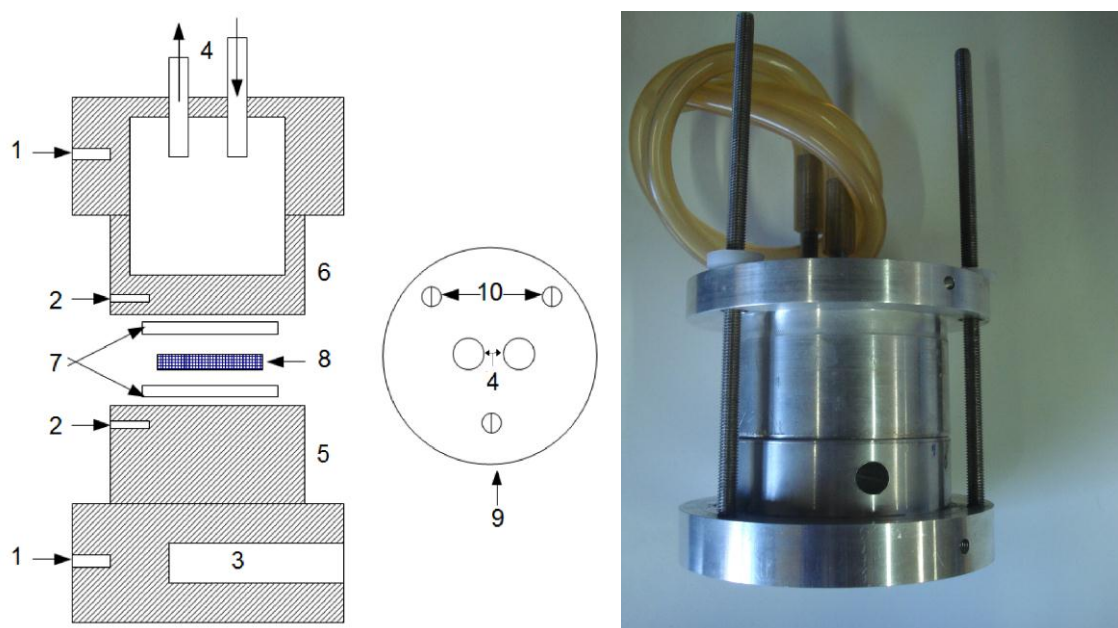
Nestes primeiros experimentos realizados com a célula termogalvânica de aço inoxidável o principal problema foi o vazamento da solução. Este vazamento era observado no anel de Teflon®. Pensou-se que o vazamento se dava principalmente pelos orifícios que o anel apresentava, pois permitiam a expansão da solução quando aquecida. Porém, constatou-se que mesmo com a utilização de outros anéis que não continham orifícios o vazamento ainda continuava. Fez-se testes inclusive utilizando-se *o-rings* confeccionados de Viton® para tentar contornar o problema. Entretanto o aquecimento, bem como o aumento da pressão interna e a compressão dos eletrodos durante as medidas, fazia com que estes se expandissem.

Outro aspecto importante a se mencionar é com relação ao material utilizado para a confecção da célula. O aço inoxidável consiste de uma liga de aço altamente resistente à

corrosão, porém apresenta uma baixa condutividade térmica o que dificultava no aquecimento da semicélula quente bem como o controle e ajuste da temperatura.

Durante a utilização da primeira célula termogalvânica, já observando os problemas apresentados pela mesma, foi-se elaborando um novo modelo de célula. Para contornar o problema de condutividade e estabilidade térmica apresentadas pelo material de confecção da célula termogalvânica anterior, utilizou-se o alumínio na nova célula.

Uma das principais diferenças observadas além do material de confecção da célula foi o fechamento da mesma. Buscou-se diminuir as limitações causadas pela célula anterior criando um novo método de fechamento do sistema. O *design* da nova célula apresenta três pinos de modo a facilitar o fechamento e tentar solucionar o problema de vazamento observado no sistema anterior. O esquema e a foto da célula termogalvânica de alumínio estão descritos na Figura 14.



**Figura 14. Esquema e foto da célula termogalvânica confeccionada de alumínio. (1) fenda para a adaptação dos pinos banana, (2) local para a colocação dos termopares, (3) orifício para por a resistência elétrica, (4) entrada e saída da água termostatizada, (5) semicélula quente, (6) semicélula fria, (7) eletrodos de platina, (8) anel de Teflon® ou Viton®, (9) vista superior da célula, (10) parafusos para o fechamento da célula.**

Este novo modelo de célula foi criado levando-se em conta o modelo reportado anteriormente, uma vez que a semicélula quente e a semicélula fria continuam nas mesmas posições como descrito na célula de aço inoxidável. Foram utilizados os eletrodos



apresentados na Figura 13, sendo que da mesma forma, os espaçamentos e a configuração continuavam idênticas. Além disso, os anéis de Teflon® e Viton® também foram utilizados para acondicionar a solução eletrolítica.

Observou-se nessa nova célula de alumínio – segundo modelo - uma melhora quanto à condutividade e estabilidade térmica, porém outro fator de maior complexidade continuava a prejudicar o desenvolvimento do sistema, o vazamento. Como não havia grandes possibilidades de mudanças nas células termogalvânicas já prontas, fez-se necessário criar outro modelo de célula.

O terceiro modelo de célula termogalvânica foi bem mais inovador. O projeto da célula foi criado tentando minimizar a pressão gerada internamente pela solução eletrolítica. Como material da célula manteve-se o alumínio devido a sua excelente propriedade de condução térmica. O corpo da célula foi confeccionado na forma de rosca. A parte mais interna da célula onde ocorre o encaixe com o cilindro de Teflon® foi projetada de modo a ser utilizada como o próprio eletrodo. Desta forma, as próprias semicélulas atuariam como eletrodos neste sistema, dispensando-se o uso de eletrodos adicionais tais como as placas de platina e cobre. Na Figura 15 podemos observar a foto da célula termogalvânica e dos eletrodos confeccionados em forma de rosca.



**Figura 15. Foto da célula termogalvânica em forma de rosca (esquerda) e do cilindro de Teflon® e semicélula quente (direita).**

Para a operação desta nova célula termogalvânica, inicialmente rosqueava-se o cilindro de Teflon® na semicélula quente. Na sequência, depositava-se a solução eletrolítica no seu interior até a metade da altura do cilindro de Teflon®, de modo a

garantir o contato da solução eletrolítica com os dois eletrodos. Finalmente, a semicélula fria era rosqueada para o fechamento do sistema. Quanto ao controle de temperatura, este era feito exatamente como descrito anteriormente para as outras células.

Mesmo com o projeto de célula auspicioso não foi possível conter o problema já observado nas demais células: o vazamento. Observava-se a presença de solução eletrolítica por entre os pinos da célula quando se desmontava o sistema. Devido ao principal problema relatado nos três modelos de célula já desenvolvidos, fez-se necessária a criação de um novo modelo.

Este novo modelo levou em consideração a expansão que a solução eletrolítica sofre quanto ao aquecimento da célula. O quarto modelo de célula termogalvânica tem disposição dos corpos das semicélulas quente e fria na forma de cilindro, onde a semicélula quente é encaixada na semicélula fria como pode ser observado na Figura 9 na seção 3.1.2. Todos os experimentos referem-se a este modelo de célula.

Após chegarmos ao modelo de célula ideal, foram confeccionadas novas células seguindo o mesmo modelo, porém com outros tipos de metais. Nas Figuras 16, 17 e 18 serão apresentadas fotos das células termogalvânicas criadas.



**Figura 16. Foto da célula termogalvânica de aço inoxidável.**



**Figura 17. Foto da célula termogalvânica de cobre com eletrodeposição por *sputtering* de paládio (esquerda) e semicélula quente com desprendimento de paládio (direita).**



**Figura 18. Foto da semicélula quente confeccionada de cobre com eletrodeposição de platina apresentando o desprendimento de platina<sup>61</sup>.**

Na Figura 16 temos a célula termogalvânica de aço inoxidável. A célula não se manteve estável com relação à temperatura. Já nas Figuras 17 e 18 foram utilizados diferentes métodos para deposição de metais na superfície do cobre (material que foi empregado para a composição do corpo da célula), porém em ambos os casos observou-se o desprendimento do metal depositado no primeiro experimento realizado. As células apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18 não apresentaram-se eficientes e por isso não foram utilizadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DA CÉLULA TERMOGALVÂNICA OPERANDO A UM $\Delta T$ DE 60 K CONTENDO DIFERENTES SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

#### 4.1.1 Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo

Conforme apresentado anteriormente, todos os dados referem-se à célula termogalvânica mostrada na Figura 9 (página 17).

Foram realizados experimentos a fim de verificar a variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo para diferentes soluções eletrolíticas. Estes experimentos foram realizados até que o sistema atingisse um potencial quase estacionário. Para as soluções eletrolíticas contendo líquido iônico 1 foi utilizada uma célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 0,6 mm. A semicélula quente consistiu de uma haste de cobre de aproximadamente 6 cm de comprimento e 7,3 mm de diâmetro externo. A semicélula fria, também de cobre, porém oca em seu interior, consistiu de um cilindro de 6 cm de comprimento e um diâmetro interno de 8,5 mm. O vão obtido na montagem da célula foi preenchido com a solução estudada. A área correspondente e atuante foi determinada em função da altura do preenchimento da solução do eletrólito. Esta foi utilizada nos cálculos posteriores. As soluções eletrolíticas contendo líquido iônico 2 foram empregadas em uma célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 0,45 mm. As semicélulas apresentavam mesmo comprimento da haste que a relatada anteriormente, porém, o diâmetro externo da semicélula quente era de 6,7 mm e o diâmetro interno da semicélula fria era de 7,6 mm.

As Figuras 19 e 20 apresentam as curvas da variação do potencial de circuito aberto *versus* tempo para diferentes soluções eletrolíticas.

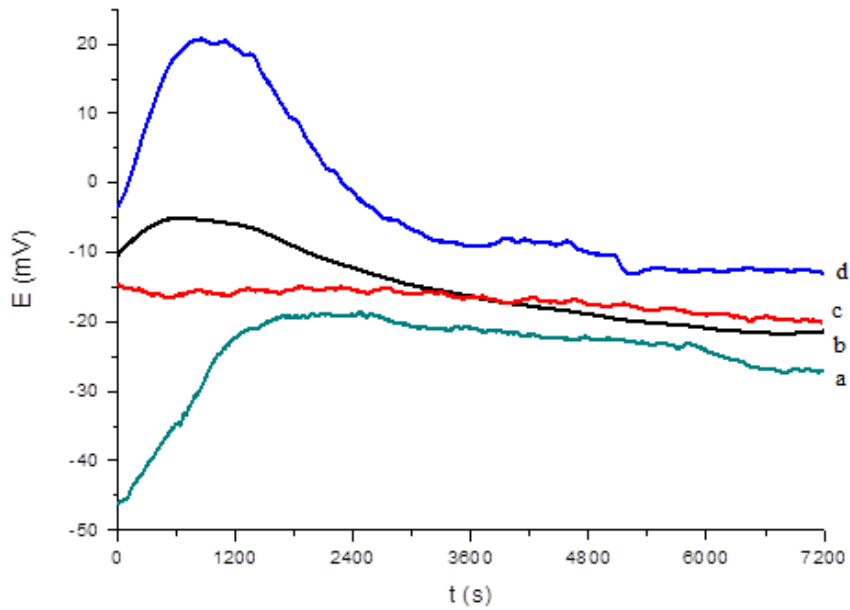


Figura 19. Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a) LI1-QHQ60-H11,1; (b) LI1-QHQ120-H7,4; (c) LI1-QHQ120-H14,8; (d) LI1-QHQ120-H22,2.  $\Delta T = 60$  K.

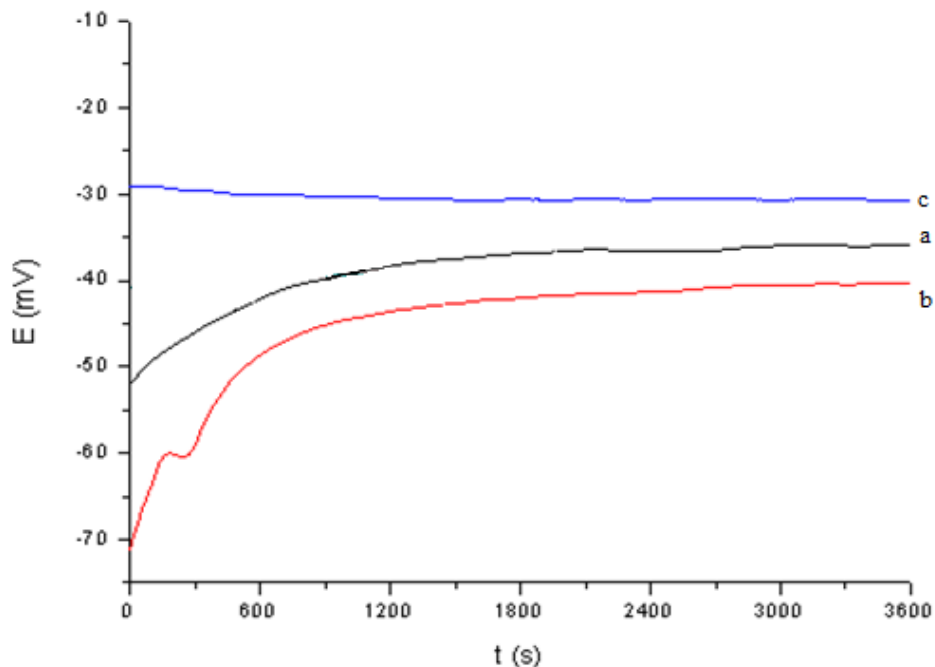


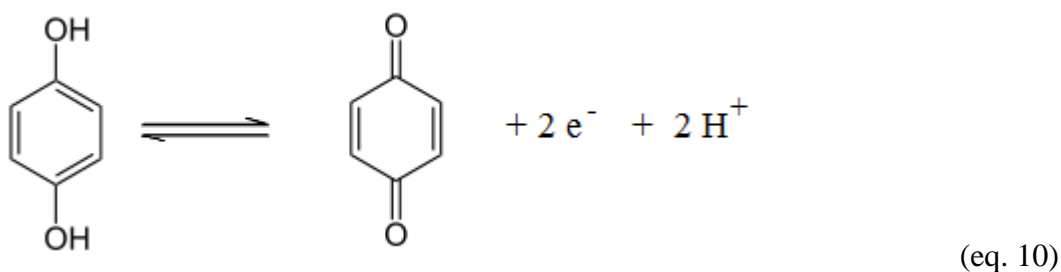
Figura 20. Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a) LI2-QHQ120-H7,4; (b) LI2-QHQ120-H14,8; (c) LI2-QHQ120-H22,2;  $\Delta T = 60$  K.

Analisando as curvas de PCA em função do tempo (Figuras 19 e 20) observa-se que as soluções eletrolíticas contendo o líquido iônico 2 apresentaram-se estáveis em um tempo de 30 minutos (1800 s). Já as soluções eletrolíticas contendo o líquido iônico 1 só começaram a apresentar valores estáveis após uma hora de operação. A estabilização deste potencial (PCA) dá-se em função de o sistema carregar a dupla camada elétrica e atingir o estado estacionário, tempo esse necessário para que ocorra o equilíbrio nos processos de difusão térmica, devido à diferença de temperatura entre os eletrodos, e de difusão, devido ao gradiente de concentração<sup>7,8</sup>.

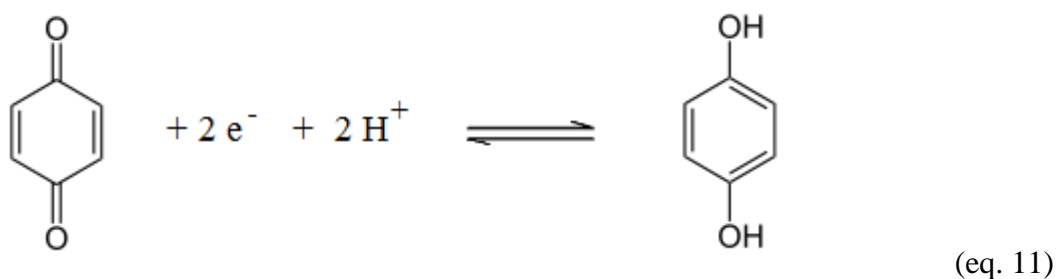
Pode-se constatar, observando as Figuras que os valores de PCA para as soluções eletrolíticas contendo os líquidos iônicos 1 e 2 não foram muito diferentes. Além disso, o PCA da célula em todos os casos apresenta-se em potencial catódico. Desta forma, sendo o potencial da célula menor que zero ( $E < 0$ ), o potencial da reação de redução é mais negativo em relação ao potencial da reação de oxidação. Assim, admitindo que a leitura do potencial na célula termogalvânica é ajustada para que seja sempre realizada do eletrodo quente em relação ao eletrodo frio, é a reação de oxidação que ocorre no eletrodo quente.

As reações descritas abaixo mostram o que ocorre em cada eletrodo:

No eletrodo quente:



No eletrodo frio:



A Tabela III apresenta os valores médios de potencial de circuito aberto (PCA) para a célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas.

**Tabela III. Valores médios do potencial de circuito aberto (PCA) para a célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas**

Solução Eletrolítica	PCA $\pm \sigma$ (mV)
LI1-QHQ60-H11,1	-31 $\pm$ 9
LI1-QHQ120-H7,4	-19 $\pm$ 3
LI1-QHQ120-H14,8	-20 $\pm$ 3
LI1-QHQ120-H22,2	-13 $\pm$ 4
LI2-QHQ120-H7,4	- 47 $\pm$ 10
LI2-QHQ120-H14,8	- 40 $\pm$ 2
LI2-QHQ120-H22,2	- 31 $\pm$ 3

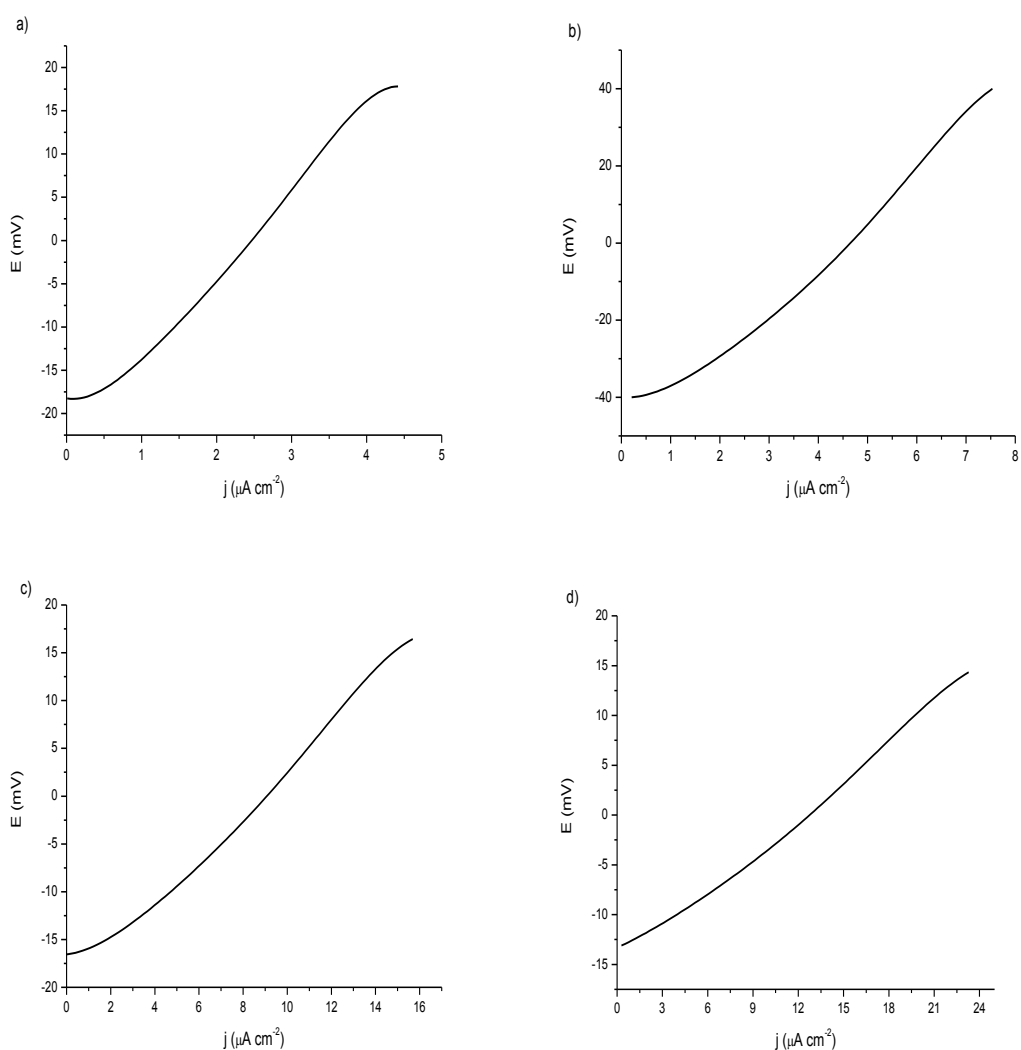
Analisando os dados da Tabela III pode-se constatar que os valores de PCA são muito próximos para todas as soluções eletrolíticas, sendo que a alteração do ânion  $\text{BF}_4^-$  (tetrafluoroborato) por  $\text{Cl}^-$  (cloreto) não apresentou significativas mudanças nos valores de PCA dos sistemas. Além disto, ficou evidente que o aumento na concentração de quinidrona, ou mesmo, o aumento da concentração de água no eletrólito, aparentemente, não afetam significativamente os valores de PCA. Como os processos de transferência de carga envolvendo as formas oxidada e reduzida dependem de um sítio ativo, pode-se supor, que na concentração mínima de quinidrona houve a saturação da superfície ativa das semicélulas.

#### **4.1.2 Efeito da imposição de uma variação linear de potencial para as diferentes soluções eletrolíticas.**

Experimentos de voltametria linear foram realizados a fim de se verificar qual a corrente máxima passível de extração nos sistemas termogalvânicos. Os valores das densidades de corrente apresentados, foram calculados em função da área total ocupada pela solução eletrolítica dentro da célula termogalvânica.

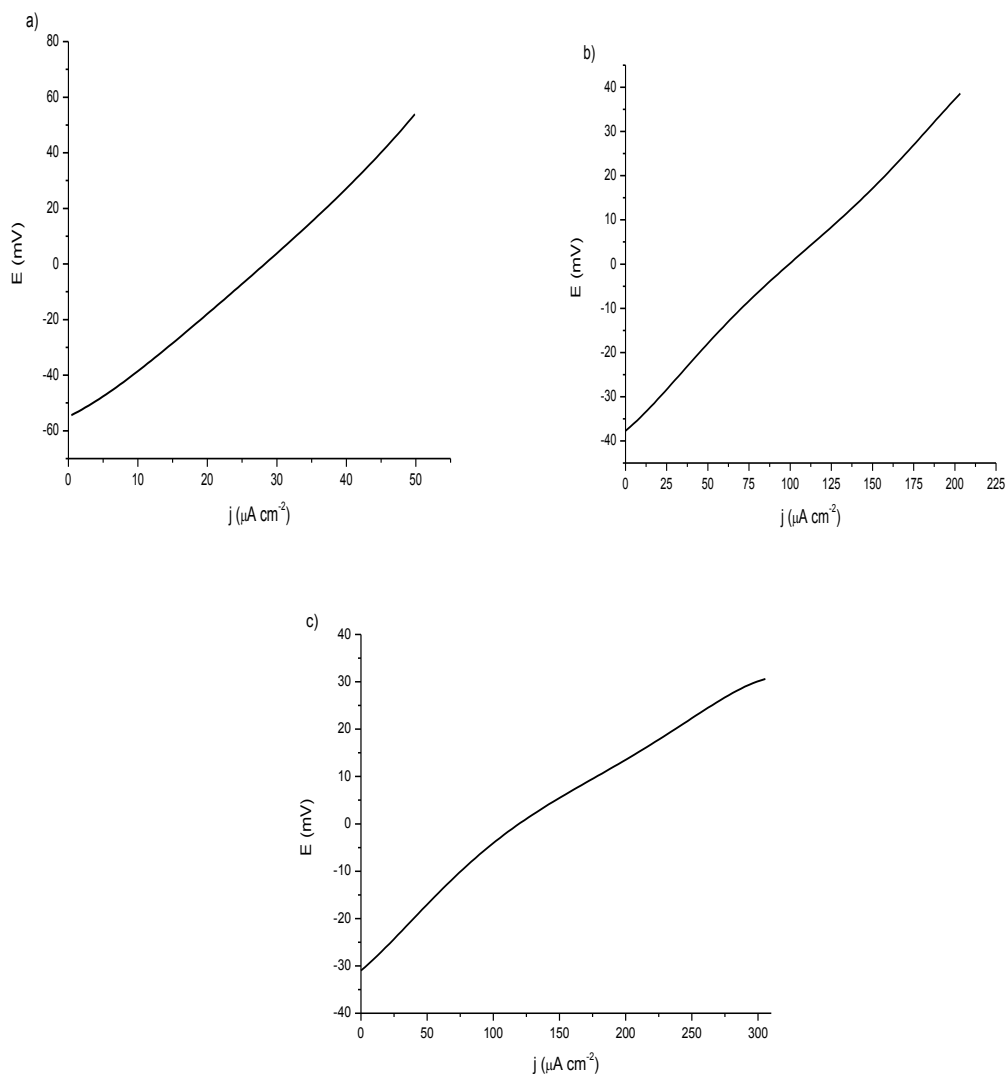
As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas de voltametria linear (potencial x densidade de corrente) executadas com uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  para diferentes soluções eletrolíticas, aplicando a estratégia descrita na seção 3.4.2.2.1.

Analisando a Figura 21 pode-se perceber que há um pequeno incremento na densidade de corrente passível de extração com o aumento da concentração de água nos sistemas. Isso pode ser explicado devido à diminuição da viscosidade no meio com a adição de água<sup>60</sup> além do aumento da condutividade<sup>30</sup> devido à maior mobilidade iônica. Pode-se perceber nas curvas da Figura 21 a presença de um sobrepotencial ôhmico como possível etapa determinante da velocidade da reação de oxirredução. Esta se deve à resistência da solução, ou seja, a movimentação/transporte das cargas elétricas (íons) em solução<sup>39</sup>.



**Figura 21.** Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI1-QHQ120-H7,4; b) LI1-QHQ60-H11,1; c) LI1-QHQ120-H14,8 e d) LI1-QHQ120-H22,2.  $\Delta T = 60 \text{ K}$ ,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .





**Figura 22. Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI2-QHQ120-H7,4; b) LI2-QHQ120-H14,8 e c) LI2-QHQ120-H22,2 .  $\Delta T = 60 \text{ K}$ ,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .**

Analisando a Figura 22 percebemos que a densidade de corrente passível de extração também aumenta com o aumento da concentração de água em solução. É notável o aumento nos valores das densidades de corrente para este líquido iônico em comparação com o anterior. Nas curvas a) e b) da Figura 22 pode-se perceber a presença de um sobrepotencial ôhmico como possível etapa determinante da velocidade da reação de oxirredução. Já na curva c) observa-se a presença de um sobrepotencial de ativação na parte inicial não linear da curva e após um sobrepotencial ôhmico. A presença de um sobrepotencial de ativação se dá devido à reação de transferência de carga, ou seja, a transferência do elétron do eletrodo para a espécie ou vice-versa<sup>39,100</sup>. A presença do

sobrepotencial ôhmico é mais pronunciada que a presença de um sobrepotencial de ativação.

A Tabela IV mostra os valores médios da densidade de corrente da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas.

**Tabela IV. Valores médios da densidade de corrente da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas**

Solução Eletrolítica	$j \pm \sigma$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
LI1-QHQ60-H11,1	$7,33 \pm 0,98$
LI1-QHQ120-H7,4	$3,97 \pm 0,63$
LI1-QHQ120-H14,8	$15,66 \pm 2,4$
LI1-QHQ120-H22,2	$22,97 \pm 2,74$
LI2-QHQ120-H7,4	$49,54 \pm 5$
LI2-QHQ120-H14,8	$205,98 \pm 12,4$
LI2-QHQ120-H22,2	$316,89 \pm 63,9$

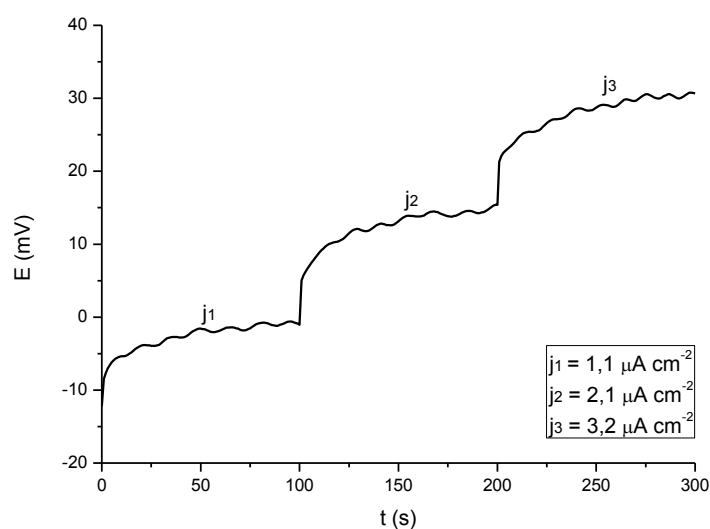
Podemos observar na Tabela IV o aumento da densidade de corrente com o aumento da concentração de água em ambos os líquidos iônicos. Porém, o aumento da concentração de água no líquido iônico 2 mostra um aumento mais pronunciado na densidade de corrente. O melhor resultado para densidade de corrente foi observado para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 que apresentou cerca de  $317 \mu\text{A cm}^{-2}$  passíveis de extração.

Na análise desta diferença de valores de densidade de corrente, comparando-se os dois líquidos iônicos, pode-se argumentar que o segundo líquido iônico sofre dissociação mais acentuada. Desta forma, crê-se que maior quantidade de cátions e ânions estarão disponíveis, onde teremos maior quantidade de carga e conseqüentemente maior densidade de corrente.

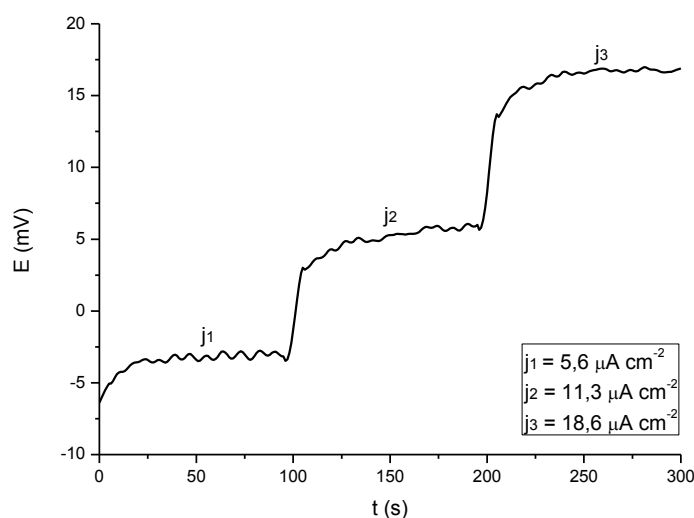
#### **4.1.3 Experimentos de cronopotenciometria galvanostática a fim de verificar o comportamento da célula.**

Experimentos de cronopotenciometria galvanostática foram realizados nos sistemas a fim de se verificar o comportamento da diferença de potencial em função do tempo frente à extração de corrente. Para a realização deste experimento, utilizou-se os valores de densidade de corrente obtidos através da voltametria linear.

As Figuras 23 e 24 mostram as curvas da diferença de potencial em função do tempo, frente a três descargas ( $j_1$ ,  $j_2$  e  $j_3$ ) para diferentes soluções eletrolíticas que empregam o líquido iônico 1 como eletrólito.

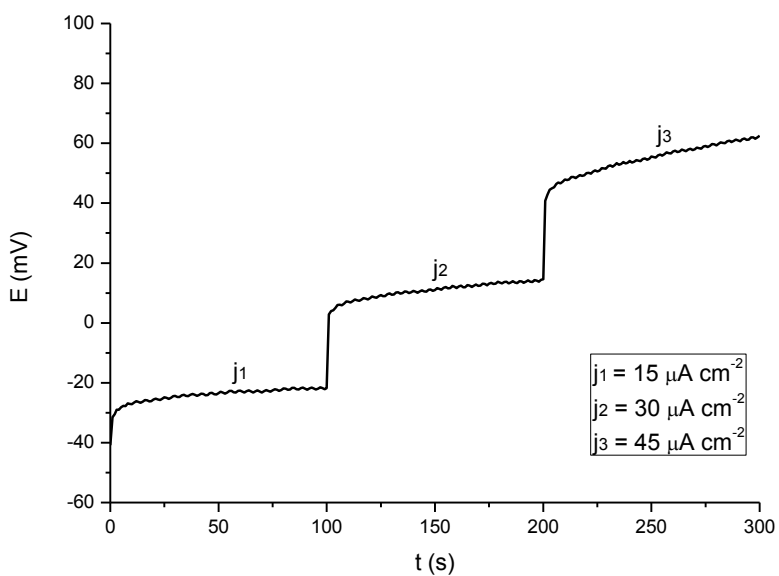


**Figura 23. Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI1-QHQ120-H7,4.  $\Delta T = 60$  K**

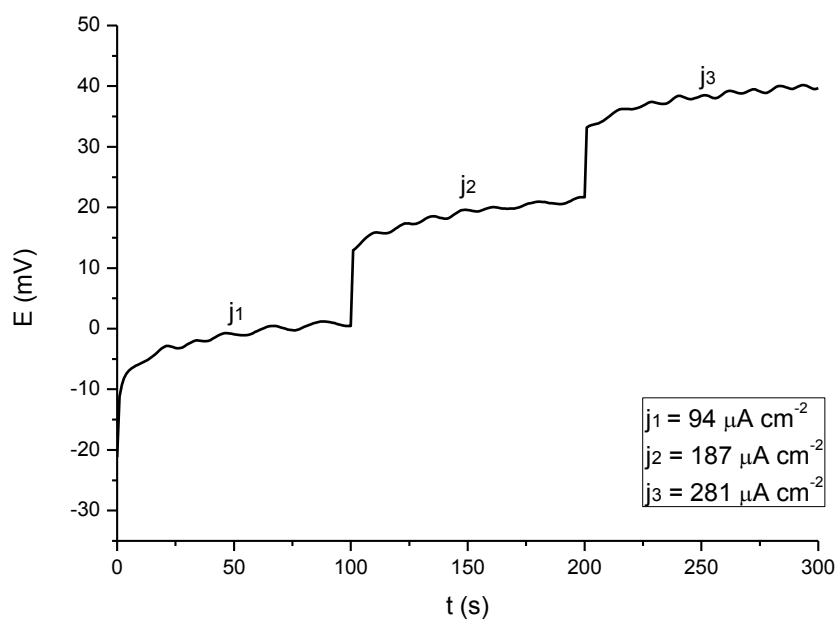


**Figura 24. Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI1-QHQ120-H22,2.  $\Delta T = 60$  K**

Já as Figuras 25 e 26 mostram as curvas da diferença de potencial em função do tempo, frente a três descargas ( $j_1$ ,  $j_2$  e  $j_3$ ) para diferentes soluções eletrolíticas que empregam o líquido iônico 2 como eletrólito.



**Figura 25. Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H7,4.  $\Delta T = 60$  K**



**Figura 26. Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica com a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2.  $\Delta T = 60$  K**

Os demais gráficos foram omitidos por apresentarem comportamento semelhante aos aqui apresentados.

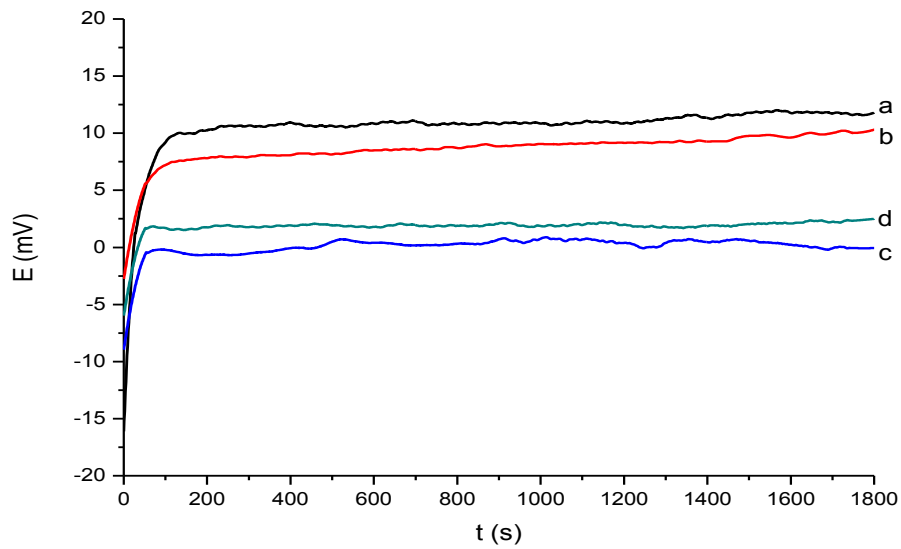
Observa-se nas Figuras 23 a 26 que o potencial da célula responde rapidamente em função do tempo de descarga. Inicialmente, observa-se uma alteração significativa no valor do potencial. Outro aspecto experimental importante refere-se à tendência à estabilização do novo valor de potencial, isto independente dos valores de carga solicitados. Este resultado mostra uma readaptação do sistema em função da carga extraída, procurando um estado de equilíbrio dinâmico.

#### **4.1.4 Célula termogalvânica operando em ciclo de descarga – análise da estabilidade do sistema**

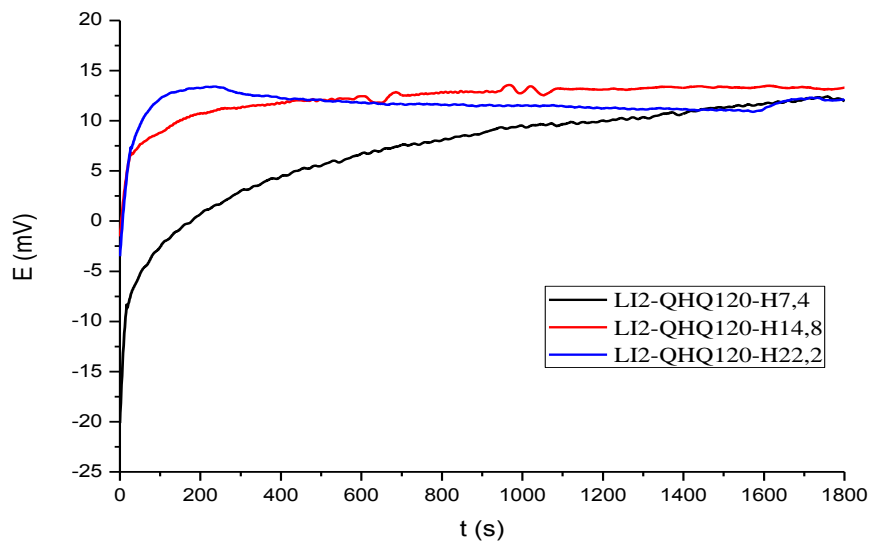
Curvas de cronopotenciometria galvanostática foram realizadas para verificar a estabilidade do sistema por um período de 1800 s. Neste período faz-se a extração de corrente do sistema e o mesmo opera em ciclo de descarga. Para cada sistema foi utilizada uma quantidade fixa de densidade de corrente, sendo que este valor foi observado pela média dos valores de densidade de corrente obtidos através da análise da voltametria linear.

Nas Figuras 27 e 28 são apresentadas as curvas de cronopotenciometria galvanostática para diferentes soluções eletrolíticas operando a um  $\Delta T = 60$  K.

Podemos observar na Figura 27 que as curvas de cronopotenciometria galvanostática apresentam uma estabilidade de potencial após 200 s de operação. Isto é um indicativo da rápida cinética de oxirredução, além da facilidade do sistema de fornecer corrente ao circuito externo. Fica evidente que os processos de transferência de massa estão em equilíbrio, garantindo o transporte tanto da espécie reduzida quanto da espécie oxidada. Outro detalhe importante refere-se à rapidez com que o sistema responde à solicitação de carga e, ao fato de que não ocorre interrupção do processo de transferência de carga por reações químicas paralelas, ou mesmo por envenenamento catalítico da superfície ativa do cobre. Quickenden et al<sup>11</sup>, Hirai et al<sup>12</sup> e Gonçalves et al<sup>37</sup> apresentaram resultados semelhantes para as células por eles estudadas comparando com o descrito na Figura 27.



**Figura 27.** Curvas cronopotenciométricas galvanostática para análise da estabilidade da célula termogalvânica onde temos as seguintes soluções: a) LI1-QHQ60-H11,1 /  $j = 4 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; b) LI1-QHQ120-H7,4 /  $j = 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; c) LI1-QHQ120-H14,8 /  $j = 7 \mu\text{A cm}^{-2}$  e d) LI1-QHQ120-H22,2 /  $j = 11 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$



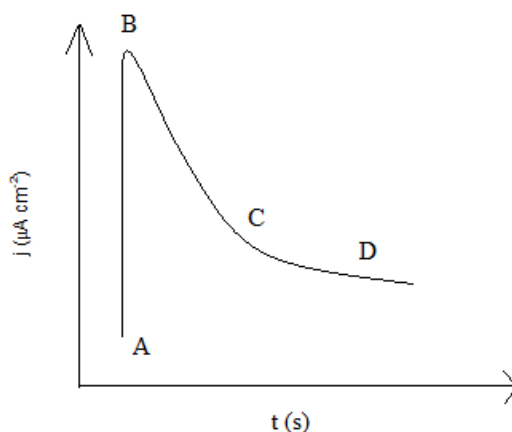
**Figura 28.** Curvas cronopotenciométricas galvanostática da célula termogalvânica onde temos as seguintes soluções LI2-QHQ120-H7,4 com  $j = 24 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; LI2-QHQ120-H14,8 com  $j = 96 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; LI2-QHQ120-H22,2 com  $j = 134 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$ .

Nota-se, na Figura 28 um comportamento semelhante ao da Figura 27. Apenas na solução eletrolítica LI2-QHQ120-H7,4 pode-se verificar que o sistema não apresenta estabilidade frente a demanda de densidade de corrente imposta na faixa de tempo estudada. Isto pode ser explicado levando-se em conta que o LI 2 apresenta-se no estado sólido e a quantidade de água presente na solução é bastante baixa o que deixa a solução mais viscosa. Desta forma, crê-se que pode estar ocorrendo uma dificuldade nos processos de transporte de massa em solução.

#### 4.1.5 Ensaio cronamperométricos

Os ensaios cronamperométricos foram realizados para verificar a resposta dos valores de densidade de corrente frente à aplicação de um sobrepotencial.

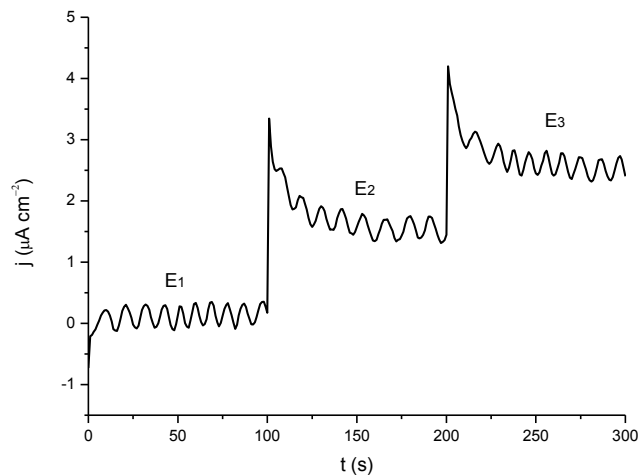
Na Figura 29 temos uma representação esquemática da variação da densidade de corrente *versus* tempo frente à aplicação de um sobrepotencial. Primeiramente o potencial é ajustado no valor desejado e, assim, aplicado ao eletrodo. De A para B, a corrente é utilizada para carregar a dupla camada até o potencial escolhido. Já de B para C, a corrente cai porque esta não é apenas utilizada para carregar a dupla camada elétrica, mas cada vez mais, para o transporte de carga através da interface. Em C-D, a dupla camada está quase carregada e a densidade de corrente atual está começando a se tornar constante (quando todos os elétrons são usados para atravessar a dupla camada e não mais para carregá-la)<sup>100</sup>.



**Figura 29. Representação do comportamento da densidade de corrente *versus* tempo frente à aplicação de um sobrepotencial<sup>100</sup>.**

Para os experimentos realizados temos três diferentes valores de potencial: PCA, 0 e um valor próximo do PCA porém de sinal contrário. Nos 100 primeiros segundos(s), tem-se a leitura da densidade de corrente frente ao PCA, sendo que desta forma, podemos observar o valor de zero para a densidade de corrente. Passados 100 s, aplica-se um sobrepotencial (0 mV) e pode-se observar um pico no valor da densidade de corrente. O mesmo pico é observado após 200 s quando tem-se mais uma aplicação de sobrepotencial conforme foi discutido acima.

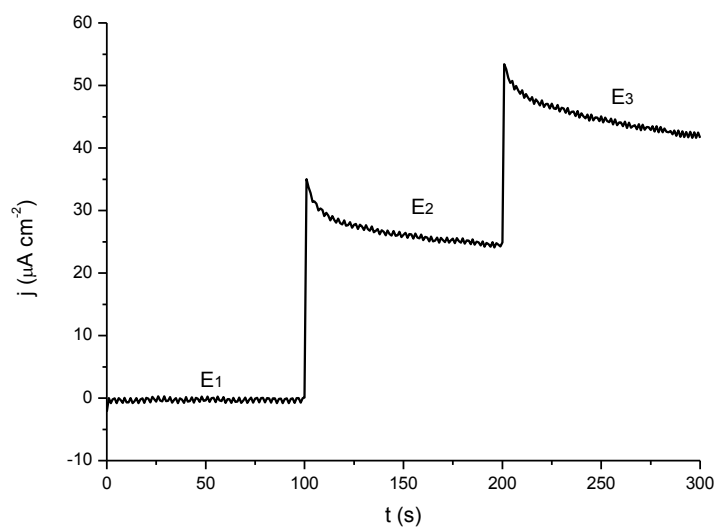
A Figura 30 apresenta as curvas cronoamperométricas para a solução LI1-QHQ120-H7,4 nos potenciais  $E_1 = -20$  mV;  $E_2 = 0$  e  $E_3 = 15$  mV. Escolheu-se este experimento para a discussão porque todas as outras curvas com as outras soluções apresentam um perfil semelhante. Como se observa, para cada variação de potencial imposto, o sistema responde instantaneamente com a carga solicitada, sem qualquer indicação de uma limitação ou interferência por processos de transporte.



**Figura 30. Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução LI1-QHQ120-H7,4;  $E_1 = -20$  mV (PCA),  $E_2 = 0$  e  $E_3 = 15$  mV.  $\Delta T = 60$  K**

O mesmo comportamento pode ser observado nas curvas cronoamperométricas contendo LI 2, como pode ser observada na Figuras 31.



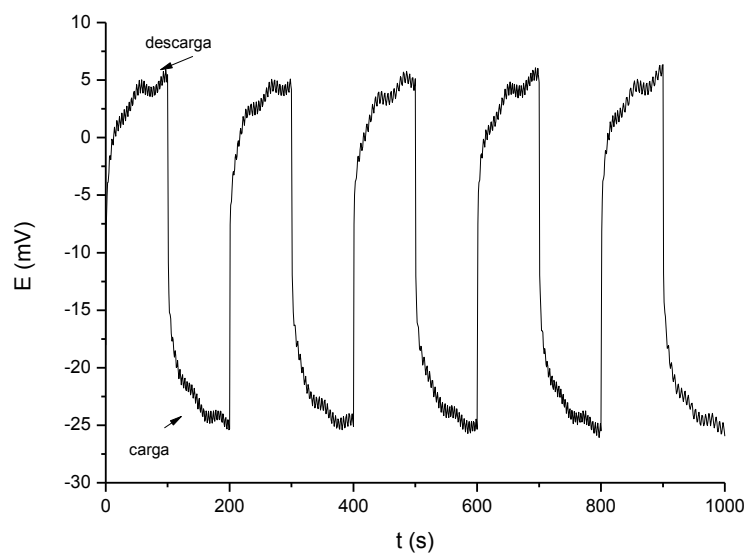


**Figura 31. Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução LI2-QHQ120-H7,4;  $E_1 = -54$  mV (PCA),  $E_2 = 0$  e  $E_3 = 50$  mV.  $\Delta T = 60$  K**

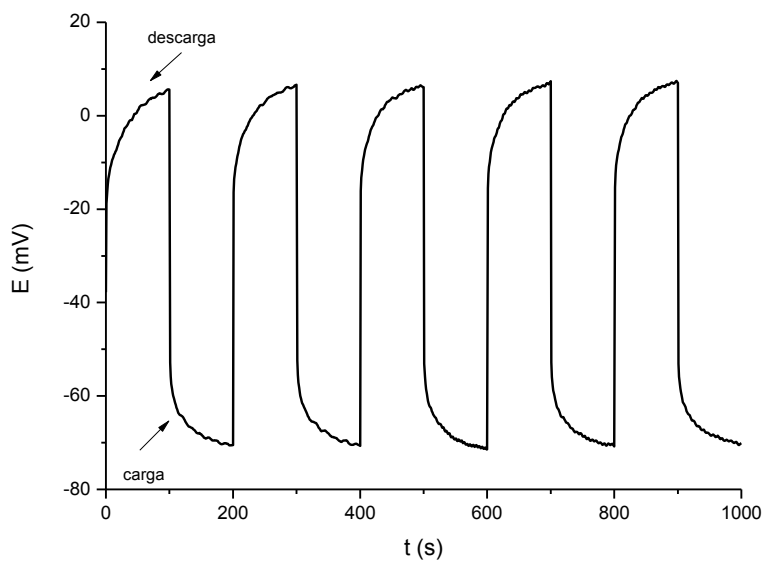
Em todos os experimentos observou-se o mesmo comportamento, ou seja, uma resposta instantânea do sistema suprindo com corrente a tensão solicitada, de forma estável e contínua. Isto confirma a aplicabilidade da célula termogalvânica em função da estabilidade no fornecimento de carga.

#### **4.1.6 Análise das curvas carga/descarga da célula termogalvânica contendo os líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.Cl**

Foram realizadas análises das curvas de carga e descarga da célula termogalvânica frente às soluções eletrolíticas contendo os líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.Cl. Nas Figuras 32 e 33 estão apresentadas as curvas de carga/descarga para as soluções LI1-QHQ60-H11,1 e LI1-QHQ120-H22,2. Os demais sistemas estudados contendo LI 1 foram omitidos por se apresentarem semelhantes aos aqui exibidos.



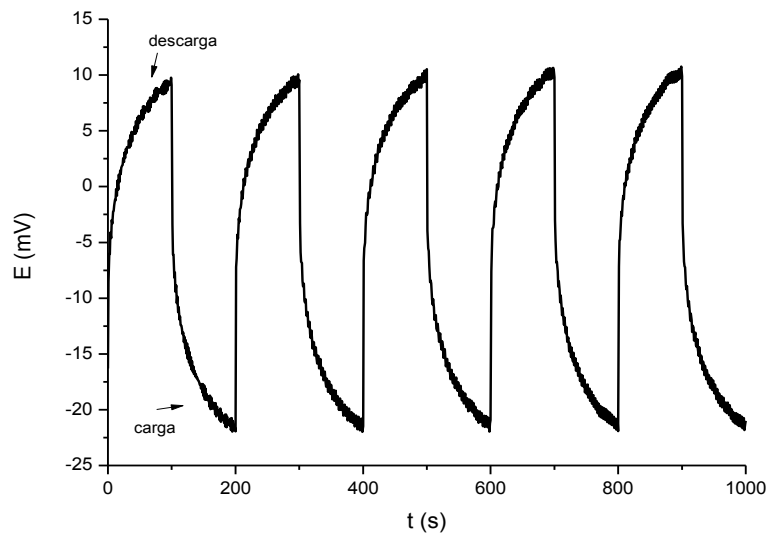
**Figura 32. Curvas de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI1-QHQ60-H11,1 /  $j = 2,18 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$**



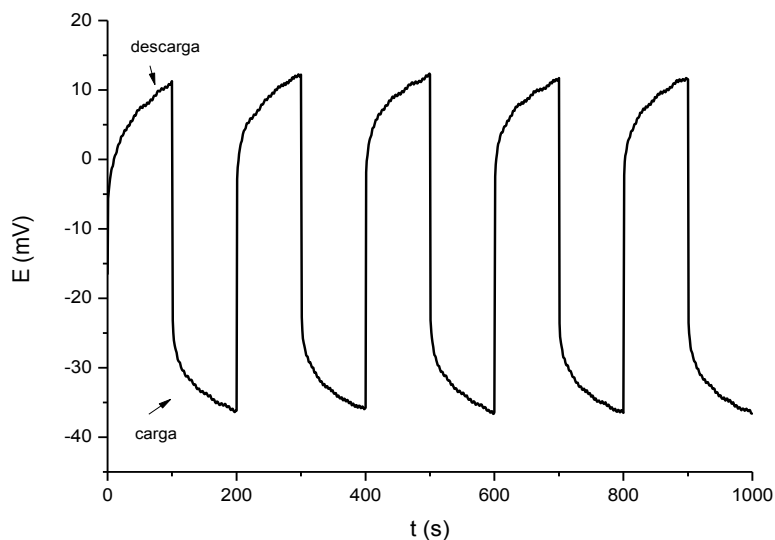
**Figura 33. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI1-QHQ120-H22,2 /  $j = 12,14 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$**

Podemos observar nas Figuras 32 e 33 que temos uma rápida recuperação do potencial frente à cessação do processo de descarga. Isto nos mostra que a célula termogalvânica apresenta uma facilidade a retornar ao seu estado estacionário. Observando os ciclos de carga e descarga, podemos verificar que os potenciais da célula se apresentam em potenciais bem determinados ao longo dos ciclos.

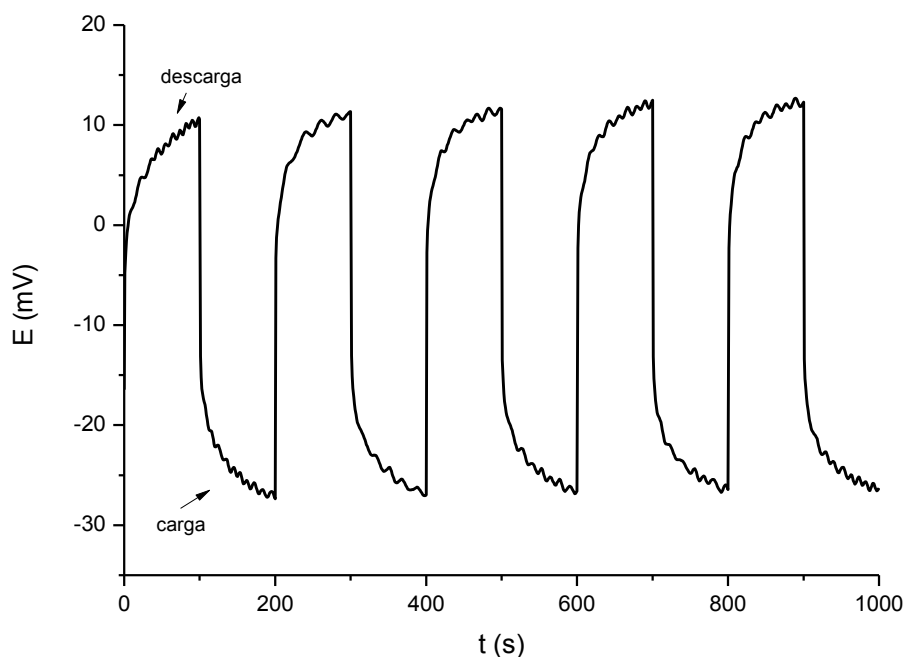
O mesmo pode ser observado nas curvas de carga e descarga da célula termogalvânica empregando o LI 2 como eletrólito. A única diferença observada, é que com um aumento da adição de água o sistema tende a atingir mais rapidamente um valor de potencial bem definido. Isto pode ser observado nas curvas de carga e descarga apresentadas nas Figuras 34, 35 e 36.



**Figura 34. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120-H7,4 /  $j = 23,15 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$**



**Figura 35. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120-H14,8 /  $j = 85,45 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$**



**Figura 36. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120-H22,2 /  $j = 140,41 \mu\text{A cm}^{-2}$ .  $\Delta T = 60 \text{ K}$**

Estes resultados confirmam a capacidade de regeneração da célula termogalvânica em todas as soluções estudadas. Confirmam a integridade das soluções sem a ocorrência de reações químicas paralelas de decomposição e ausência de processos de envenenamento catalítico da superfície do metal. Fica evidente a aplicabilidade do sistema em sistemas de demanda de corrente contínua e/ou com interrupção.

#### **4.2 CÁLCULOS DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO ENERGÉTICA E EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO ENERGÉTICA RELATIVA À EFICIÊNCIA DE CARNOT PARA AS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS QUE EMPREGAM OS LÍQUIDOS IÔNICOS BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.Cl COMO ELETRÓLITOS.**

Com relação à eficiência das células termogalvânicas, esta pode ser calculada tomando-se como base a eficiência de conversão de energia, dada pela fórmula<sup>101</sup>:

$$\phi = \frac{1 E_{CA} I_{CC}}{4Ak(\Delta T/d)} \quad (\text{eq. 12})$$

onde,  $E_{CA}$  é o potencial de circuito aberto (PCA),  $I_{CC}$  é a corrente de curto circuito,  $A$  é a área da secção transversal da célula,  $d$  é a distância de separação dos eletrodos,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura dos dois eletrodos e  $k$  é a condutividade térmica do eletrólito.

O parâmetro mais utilizado para dispositivos conversores de energia é a eficiência energética relativa a um ciclo de Carnot, onde se tem a razão entre a eficiência de conversão de energia ( $\phi$ ), pela eficiência de um ciclo de Carnot ( $\phi_C$ ), operando na mesma diferença de temperatura.

$$\phi_r = \frac{\phi}{\phi_C} \quad (\text{eq. 13})$$

A eficiência de Carnot,  $\phi_C$ , é dada pela seguinte expressão:

$$\phi_C = (T_2 - T_1)/T_2 \quad (\text{eq. 14})$$

Sendo  $T_1$  e  $T_2$  as temperaturas absolutas da semicélula fria e quente, respectivamente.

Pode-se observar pela equação 12 que para o cálculo da eficiência de conversão de energia necessita-se da condutividade térmica do eletrólito empregado. Para o caso do BMI.BF<sub>4</sub> a condutividade térmica é de 0,186 (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)<sup>49</sup>. Já para o BMI.Cl, o valor da condutividade térmica teve que ser predita pela seguinte relação dada por Fröba et al<sup>102</sup>:

$$\lambda_{\text{pred}} M \rho = AM + B \quad (\text{eq. 15})$$

onde,  $\lambda_{\text{pred}}$  é a predição da condutividade térmica,  $M$  a massa molar do líquido iônico (g mol<sup>-1</sup>),  $\rho$  a densidade do líquido iônico (g cm<sup>-3</sup>) e  $A$  e  $B$  são parâmetros de ajuste dados por 0,1130 g cm<sup>-3</sup> W m<sup>-1</sup> e 22,65 g<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup> W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> a temperatura de 293,15 K e a pressão atmosférica. Fröba et al<sup>98</sup> criaram esta predição da condutividade térmica para líquidos iônicos observando o que já havia sido reportado por Tomida et al<sup>103</sup> que propôs uma relação entre  $\lambda_c M/\eta$  e  $M$  na forma de  $\log(\lambda_c M/\eta) = A - BM$ , onde  $A$  e  $B$  são parâmetros de ajuste.

Através da aplicação da equação 15, valendo-se dos dados tabelados para o BMI.BF<sub>4</sub>, constatou-se que o obtido esta na mesma ordem de grandeza do observado por

Valkenburg et al<sup>45</sup>. Assim, utilizando dados tabelados para o BMI.Cl obteve-se o valor de  $0,225 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para a condutividade térmica. Desta forma pode-se aplicar o dados observados para os líquidos iônicos 1 e 2 a fim de calcular as eficiências.

Os dados obtidos para os cálculos da eficiência de conversão de energia( $\phi$ ) e eficiência de conversão de energia relativo a um ciclo de Carnot ( $\phi_r$ ) para diferentes soluções eletrolíticas estão apresentados na Tabela V.

**Tabela V. Eficiência de conversão de energia ( $\phi$ ) e eficiência de conversão de energia relativo a um ciclo de Carnot ( $\phi_r$ ) para diferentes soluções eletrolíticas.  $\Delta T = 60 \text{ K}$ ;**

Soluções eletrolíticas	$\phi \times 10^{-6}$	$\phi_r$ (%)
LI1-QHQ60-H11,1	0,031	0,0000188
LI1-QHQ120-H7,4	0,0096	0,0000058
LI1-QHQ120-H14,8	0,043	0,000026
LI1-QHQ120-H22,2	0,044	0,000027
LI2-QHQ120-H7,4	0,19	0,00012
LI2-QHQ120-H14,8	0,68	0,00041
LI2-QHQ120-H22,2	0,83	0,0005

Pode-se notar, observando a Tabela V, que o acréscimo de água nas soluções dos líquidos iônicos aumentou tanto a eficiência de conversão de energia quanto à eficiência de conversão de energia relativa a um ciclo de Carnot. Comparando os dois líquidos iônicos utilizados, podemos perceber que o BMI.Cl apresenta melhores resultados nas duas eficiências apresentadas. A solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 é a que apresenta as melhores eficiências, porém valores abaixo dos reportados na literatura para células termogalvânicas<sup>9</sup>.

Muito ainda pode ser feito a fim de se aproximar dos melhores valores apresentados para a eficiência das células termogalvânicas, visto que, a aplicação dos líquidos iônicos como eletrólitos em termobaterias ainda é uma ideia recente que pode ser muito aprimorada.

Dos vários parâmetros que podem afetar a eficiência de uma célula termogalvânica, a distância entre os eletrodos se apresenta como a mais fácil de ser abordada. Neste sentido, os dados apresentados a seguir referem-se a experimentos feitos com células termogalvânicas que tiveram estas distâncias alteradas. Além disso, outros líquidos iônicos foram testados para atingir este objetivo.

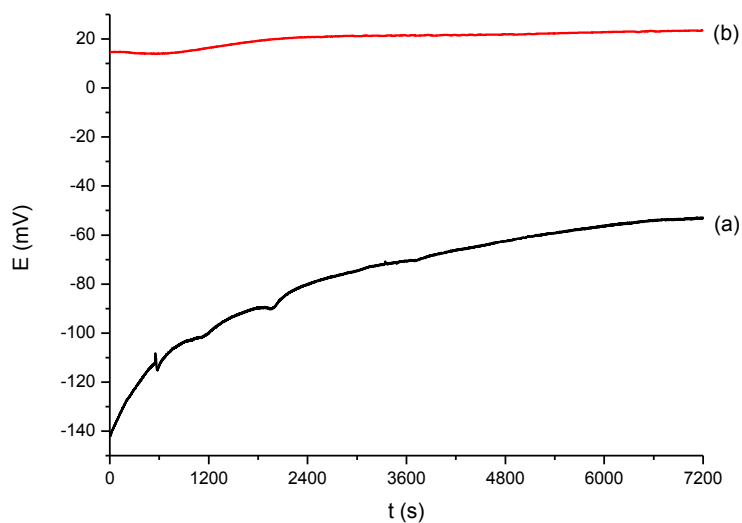
### **4.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DAS CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS QUE APRESENTAM DISTÂNCIAS ENTRE OS ELETRODOS DE 0,45 mm e 0,95 mm CONTENDO DIFERENTES SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, SEM A PRESENÇA DE ÁGUA E OPERANDO A UM $\Delta T$ DE 90 K.**

A fim de se verificar a influência da natureza do líquido iônico como eletrólito em células termogalvânicas, foram realizados estudos eletroquímicos com os líquidos iônicos 2, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), 3, bis-(trifluorometanosulfonil)imidato 1-metoxi-etano-3-metilimidazólio ( $C_3OMI.NTf_2$ ) e 4, bis-(trifluorometanosulfonil)imidato 1-carbóximetil-3-metilimidazólio ( $C_6H_9N_2O_2.NTf_2$ ). Visto que o líquido iônico 2 é solúvel em água e os demais insolúveis, as propriedades destes serão bem distintas. Além disso, os líquidos iônicos 2 e 4 apresentam-se em estado sólido e o líquido iônico 3 é líquido a temperatura ambiente. Para realização dos testes eletroquímicos, primeiramente necessitou-se fundir os líquidos iônicos 2 e 4. Isto foi realizado sob um banho de óleo a 80 °C já contendo o par redox no meio. Para o líquido iônico 3, necessitou-se aquecer a mistura para a solubilidade do par redox no meio.

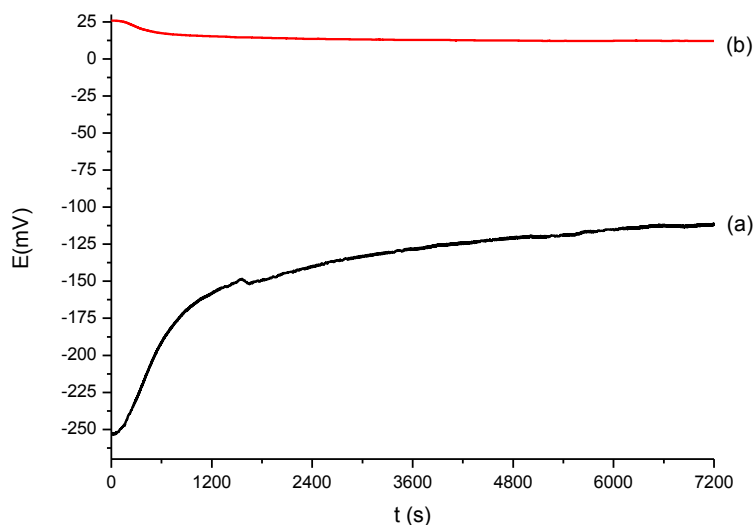
A célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 0,45 mm, o diâmetro da haste do eletrodo quente era de 6,7 mm e o diâmetro interno do eletrodo frio era de 7,6 mm. Já a célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 0,95 mm, o diâmetro da haste do eletrodo quente era de 8,1 mm e o diâmetro interno do eletrodo frio era de 10 mm

Primeiramente realizou-se testes para avaliar o potencial de circuito aberto (PCA) *versus* tempo. A Figura 37 apresenta as curvas de PCA *versus* tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções (a)LI2-QHQ120 e (b) LI4-QHQ120, com distância entre os eletrodos de 0,45 mm operando a um  $\Delta T$  de 90 K. Já a Figura 38 apresenta as curvas de PCA *versus* tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções (a)LI2-QHQ120 e (b) LI3-QHQ120, com distância entre os eletrodos de 0,95 mm e operando a um  $\Delta T$  de 90 K.

Tanto na Figura 37 quanto na 38 podemos observar que os experimentos foram realizados aplicando a mesma estratégia anterior, ou seja, até que os sistemas atingissem um estado estacionário.



**Figura 37.** Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a)LI2-QHQ120 (b) LI4-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,45 mm;  $\Delta T = 90$  K.



**Figura 38.** Curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as seguintes soluções: (a)LI2-QHQ120 (b) LI3-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,95 mm;  $\Delta T = 90$  K.

Pode-se observar ainda nas Figuras 37 e 38 que o líquido iônico 2 apresenta-se em potencial catódico, independente da distância entre os eletrodos imposta. Já os líquidos iônicos 3 e 4 apresentam-se em potenciais anódicos.



Essa diferença nos potenciais anódicos e catódicos pode ser explicada como uma inversão nas reações de oxidação e redução nos eletrodos.

Conforme descrito na seção 2.2 (eq. 4) o potencial de uma célula eletroquímica é dado pela diferença entre o potencial de redução do eletrodo catódico ( $E_c$ ) e o potencial de redução do eletrodo anódico ( $E_a$ )<sup>40,41</sup>.

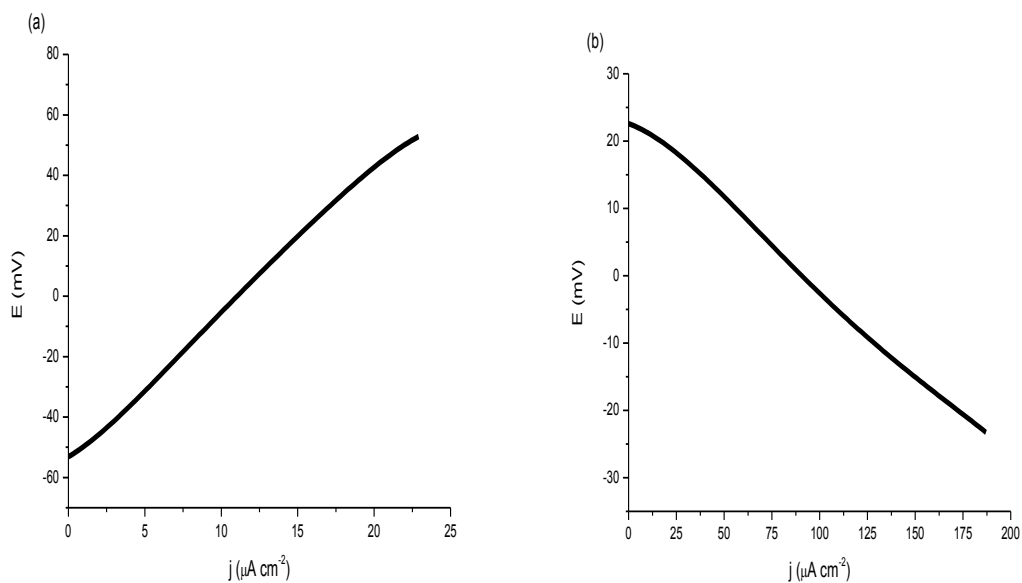
Não se encontrou na literatura informações semelhantes que pudessem dar base para uma discussão explicando esta diferença nos valores de potencial. No entanto, como o potencial da semicélula é determinado pela relação entre as atividades das espécies oxidada e reduzida, parece razoável supor que para cada líquido iônico, têm-se uma relação diferente devido às interações moleculares entre o líquido iônico e a quinidrona.

Desta forma, quando o potencial da célula é negativo ( $E < 0$ ) tem-se  $E_c < E_a$ . Desta maneira, é a reação de oxidação que está ocorrendo no eletrodo quente. Já quando o potencial da célula é positivo ( $E > 0$ ) tem-se  $E_c > E_a$  o que indica que é a reação de redução que ocorre no eletrodo quente.

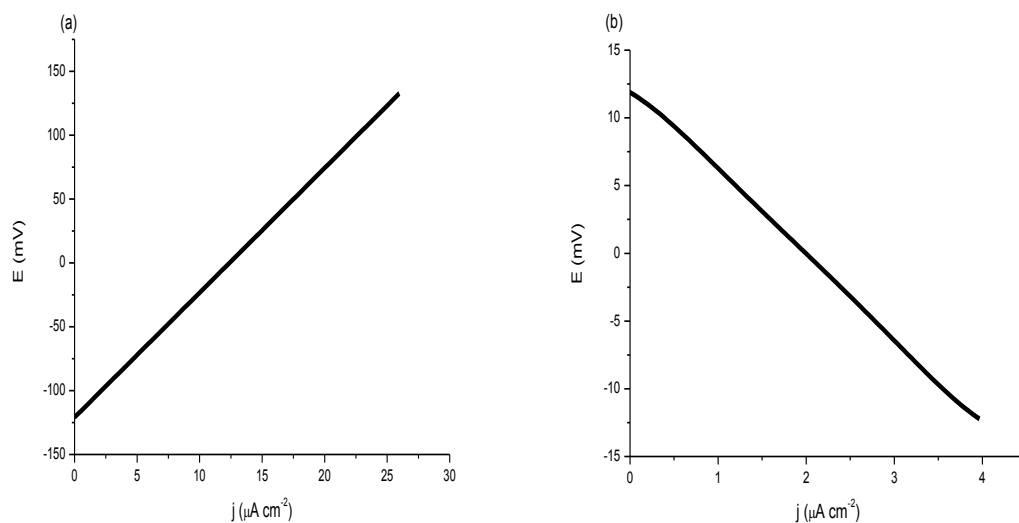
Na sequência, procedeu-se com experimentos de voltametria linear normal a fim de verificar a corrente máxima passível de extração. A Figura 39 apresenta as curvas de voltametria linear normal com as soluções eletrolíticas a) LI2-QHQ120 e b) LI4-QHQ120, distância entre os eletrodos de 0,45 mm,  $\Delta T = 90$  K e  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>. Já na Figura 40 têm-se as curvas de voltametria linear normal com as soluções eletrolíticas a) LI2-QHQ120 e b) LI3-QHQ120, distância entre os eletrodos de 0,95 mm,  $\Delta T = 90$  K e  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>.

Observando a Figura 39 percebemos que o valor de densidade de corrente observado para o LI2-QHQ120 é inferior ao do LI4-QHQ120. Porém na Figura 40 o LI2-QHQ120 apresenta valores de densidade de corrente superiores aos do LI3-QHQ120. Isso quer dizer que não é a natureza do ânion que está influenciando na densidade de corrente, pois tanto o líquido iônico 3 quanto o 4 provêm do mesmo ânion (NTf<sub>2</sub>). Isso deve estar se dando devido à natureza do radical substituinte do anel imidazólio.

Em princípio, pode-se atribuir esta diferença na densidade de corrente à dissociação sofrida pelos líquidos iônicos. Quanto maior a quantidade de carga, ou seja, maior quantidade de cátions e ânions disponíveis, maior a densidade de corrente.



**Figura 39.** Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI2-QHQ120; b) LI4-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,45 mm;  $\Delta T = 90$  K;  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 40.** Curvas de voltametria linear normal com as seguintes soluções eletrolíticas: a) LI2-QHQ120; b) LI3-QHQ120. Distância entre os eletrodos = 0,95 mm;  $\Delta T = 90$  K;  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>.

Os dados comparativos de PCA, densidade de corrente para os líquidos iônicos 2, 3 e 4 estão apresentados na Tabela VI.

**Tabela VI. Dados do PCA e densidade de corrente para as soluções eletrolíticas LI2-QHQ120, LI3-QHQ120 e LI4-QHQ120 para as distâncias entre os eletrodos (d) de 0,45 mm e 0,95 mm.**

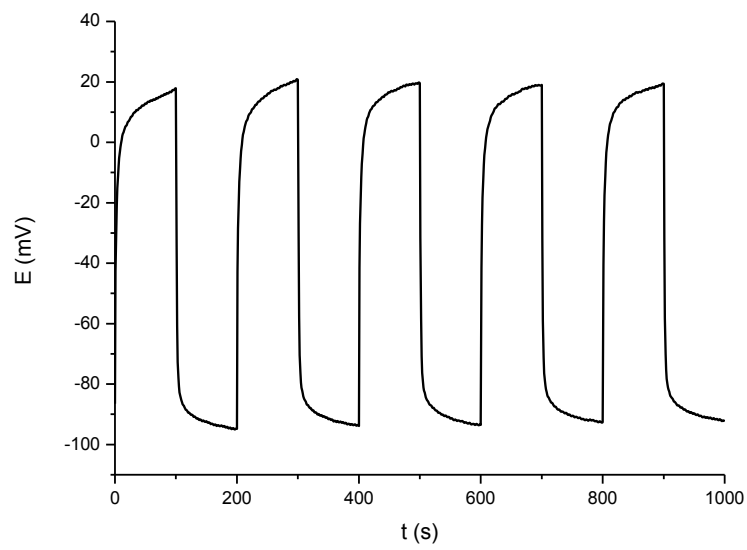
D (mm)	Solução eletrolítica	PCA $\pm \sigma$ (mV)	j $\pm \sigma$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
0,45	LI2-QHQ120	- 49,7 $\pm$ 5,7	22,2 $\pm$ 1,77
	LI4-QHQ120	23,3 $\pm$ 5,5	175,69 $\pm$ 25,66
0,95	LI2-QHQ120	- 111,7 $\pm$ 9,5	27,82 $\pm$ 5,96
	LI3-QHQ120	12,7 $\pm$ 1,2	4,04 $\pm$ 0,34

Constata-se observando os dados da Tabela VI que na distância entre os eletrodos de 0,45 mm, o valor de PCA é mais catódico para a solução LI2-QHQ120, porém a densidade de corrente é maior para LI4-QHQ120. Estas diferenças podem estar associadas a dissociação sofrida por cada líquido iônico. Já na distância de 0,95 mm entre os eletrodos a solução eletrolítica LI2-QHQ120 foi a que apresentou os melhores resultados tanto de PCA (em módulo) quanto da densidade de corrente. Neste caso, fenômenos de transporte, podem estar atuando.

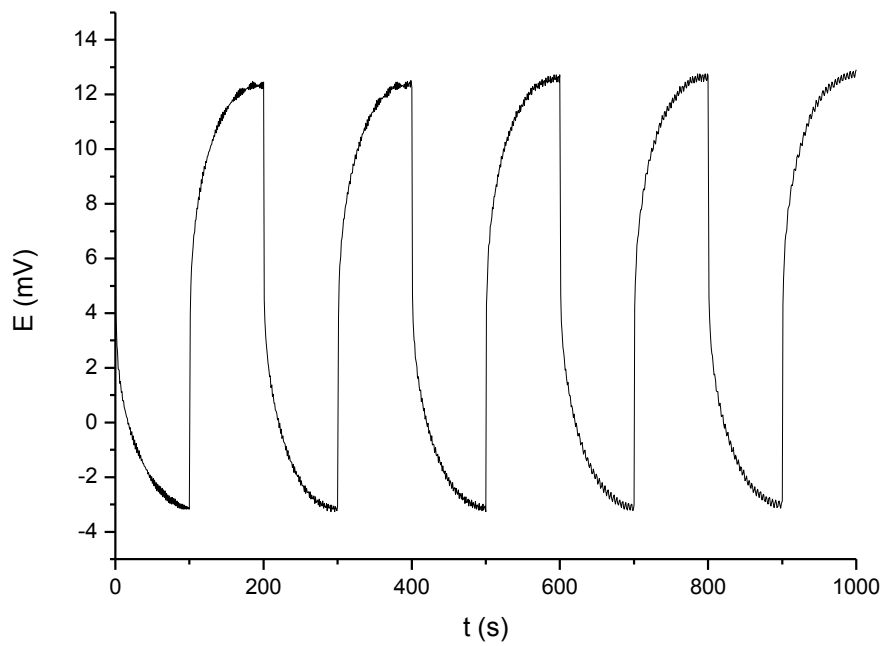
Os gráficos de cronopotenciometria galvanostática e cronoamperometria são omitidos por apresentarem o mesmo comportamento dos gráficos reportados nas seções 4.1.3 e 4.1.5.

As curvas de carga/descarga para as soluções eletrolíticas LI2-QHQ120, LI3-QHQ120 e LI4-QHQ120 estão apresentadas nas Figuras 41, 42 e 43.

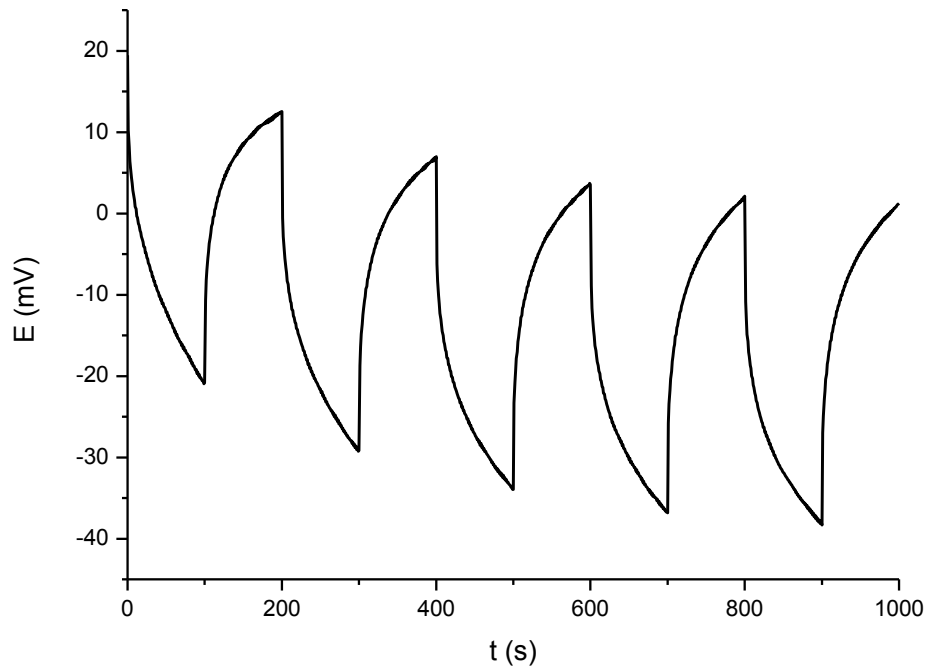
A curva de carga/descarga para a solução eletrolítica LI2-QHQ120 distância entre os eletrodos 0,45 mm foi omitida por se apresentar de maneira semelhante à observada na Figura 41.



**Figura 41. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI2-QHQ120 /  $j = 15,6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ;  $\Delta T = 90 \text{ K}$  e  $d = 0,95 \text{ mm}$ .**



**Figura 42. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI3-QHQ120 /  $j = 2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ;  $\Delta T = 90 \text{ K}$  e  $d = 0,95 \text{ mm}$ .**



**Figura 43. Curva de carga/descarga da célula termogalvânica contendo LI4-QHQ120 /  $j = 90,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ;  $\Delta T = 90 \text{ K}$  e  $d = 0,45 \text{ mm}$ .**

Podemos notar, observando as Figuras 41, 42 que os sistemas conseguem retornar ao seu valor de PCA após o processo de descarga. Além disso, ao longo dos ciclos de carga e descarga os valores de potenciais da célula oscilam entre valores bem definidos. O mesmo não é observado quando faz-se a análise da Figura 43, onde o sistema não se recupera após o processo de descarga. Assim, a solução eletrolítica LI4-QHQ120 não é conveniente para a aplicação em células termogalvânicas devido a esta não apresentar-se estável em curto espaço de tempo. No entanto, uma análise mais atenta da Figura 43 mostra que os potenciais de recarga estão tendendo à um valor constante, sugerindo mais uma vez, a influência de fenômenos de transporte neste sistema.

#### **4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DISTÂNCIA ENTRE OS ELETRODOS PARA A SOLUÇÃO LI2-QHQ120-H22,2**

Com o intuito de avaliar o efeito das distâncias entre os eletrodos sobre o comportamento da célula termogalvânica foram confeccionadas células termogalvânicas com diferentes distâncias entre os eletrodos. Como relatado nas seções 4.1 e 4.2, a distância entre os eletrodos utilizada para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 era de 0,45 mm. Novas células termogalvânicas foram confeccionadas com distância entre os eletrodos de 0,95 mm e 1,825 mm a fim de verificar se as variáveis até então estudadas apresentariam mudanças frente a estes distanciamentos. A célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 0,45 mm, apresentava diâmetro da haste do eletrodo quente de 6,7 mm e o diâmetro interno do eletrodo frio de 7,6 mm. Já a célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 0,95 mm, o diâmetro da haste do eletrodo quente era de 8,1 mm e o diâmetro interno do eletrodo frio era de 10 mm. Para a célula termogalvânica com distância entre os eletrodos de 1,825 mm, o diâmetro da haste do eletrodo quente era de 8,2 mm e o diâmetro interno do eletrodo frio era de 11,85 mm.

Na Tabela VII estão apresentados os dados do PCA, densidade de corrente e as eficiências para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 nas diferentes distâncias entre os eletrodos.

**Tabela VII. Dados do PCA, densidade de corrente e as eficiências para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 nas diferentes distâncias entre os eletrodos.**

Solução eletrolítica	d (mm)	PCA $\pm \sigma$ (mV)	j $\pm \sigma$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\phi \times 10^{-6}$	$\phi_r$ (%)
LI2-QHQ120-H22,2	0,45	- 31 $\pm$ 3	316,9 $\pm$ 63,9	0,83	0,0005
	0,95	- 63,3 $\pm$ 5,9	594,44 $\pm$ 32,6	6,57	0,0040
	1,825	- 120,3 $\pm$ 15	574,4 $\pm$ 75,5	12,42	0,0075

Pode-se perceber, analisando a Tabela VII, que há um aumento do valor do PCA (em módulo) com o aumento da distância entre os eletrodos. O valor de densidade de corrente também aumenta quando se passa de 0,45 mm para 0,95 mm. Porém, com o aumento de 0,95 mm para 1,825 mm na distância entre os eletrodos ocorre um pequeno decréscimo no valor de densidade de corrente. Esta diferença pode estar associada a fenômenos de transporte.

Os valores obtidos para a eficiência de conversão de energia e eficiência de conversão de energia relativa a um ciclo de Carnot aumentaram frente ao aumento da distância entre os eletrodos. Isto porque, devido à fórmula apresentada para o cálculo das

eficiências (eq. 12) quanto maior for à distância entre os eletrodos, mais eficiente será o sistema, isso se os demais valores empregados na fórmula mantiveram-se constantes.

Com isso, o melhor sistema estudado é o que apresenta distância entre os eletrodos de 1,825 mm para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2. Porém, neste sistema, após a operação, constatou-se o ataque da solução no eletrodo. Isto foi constatado devido formação de uma fissura em forma de anel no eletrodo quente. Esta fissura foi verificada onde a solução eletrolítica entra em contato com o ar, por se tratar de um sistema aberto. Observou-se também a alteração da coloração da solução, que apresentou-se esverdeada, quando normalmente se apresentava marrom. A coloração da solução indica que pode ter sido formado algum sal de cobre que apresenta esta coloração característica<sup>104</sup>. Tendo em vista o aumento da abertura da solução com o ambiente, uma maior quantidade de oxigênio possa estar solubilizada. Isto acarretaria em um ataque eletroquímico ao metal.

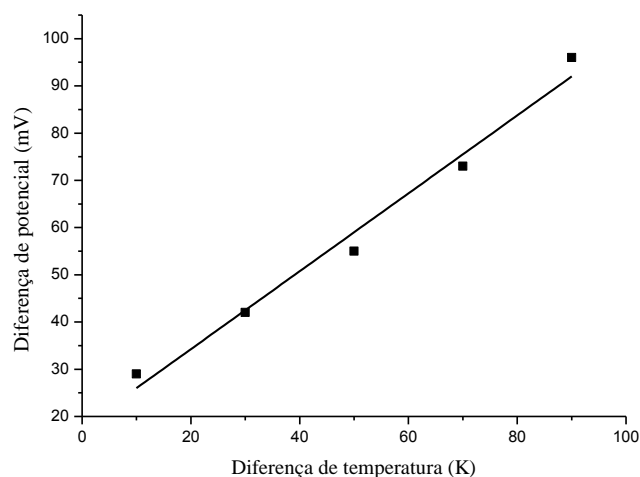
Assim a melhor distância entre os eletrodos foi a de 0,95 mm, pois não ocorreu ataque da solução eletrolítica ao eletrodo. Nesta distância a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 apresentou valores consideráveis de densidade de corrente além de apresentar uma eficiência de conversão de energia relativa a um ciclo de Carnot superior a reportada por Ikeshoji<sup>11</sup>.

#### **4.5 COEFICIENTE DE SEEBECK**

A magnitude do efeito Seebeck, onde o potencial é induzido em resposta a uma diferença de temperatura entre os eletrodos é descrita pelo coeficiente de Seebeck (eq. 5).

O coeficiente de Seebeck foi calculado para a solução eletrolítica LI2-QHQ120 utilizando-se do método de cronopotenciometria em circuito aberto a fim de se verificar o potencial estacionário a cada diferença de temperatura.

O eletrodo frio foi mantido a 60 °C e a temperatura do eletrodo quente variou de 70 °C até 150 °C. Esperou-se que o sistema atingisse um valor de PCA estável e só assim alterava-se a temperatura do eletrodo quente. A primeira medida de PCA foi realizada em duas horas e as demais em uma hora. Os testes foram realizados em triplicata. A Figura 44 mostra o coeficiente de Seebeck da solução eletrolítica LI2-QHQ120.



**Figura 44. Coeficiente de Seebeck da solução eletrolítica LI2-QHQ120**

Uma análise da Figura 44, reporta à uma inclinação de 0,825. Este valor, comparado aos reportados na literatura apresenta um aumento significativo no valor de PCA por unidade de temperatura. Este dado confirma a aplicabilidade do sistema em processos comerciais. Acarreta

A Tabela VIII apresenta um comparativo entre os coeficientes de Seebeck e potenciais máximos obtidos por Abraham et al<sup>40</sup> utilizando uma termobateria que aplica Pt como eletrodos com a solução eletrolítica LI2-QHQ120.

**Tabela VIII. Comparativo do coeficiente de Seebeck e potenciais máximos obtidos usando 0,4 M  $I/I_3^-$  e uma gama de solvente com a solução eletrolítica LI2-QHQ120.**

Par Redox	Solvente	Coeficiente de Seebeck ( $mV K^{-1}$ )	Max. Potencial (mV)
$I/I_3^-$	Água	$0,53 \pm 0,04$	42,2
	Metilpropionitrilo	$0,34 \pm 0,01$	46,7
	$[C_2mim][BF_4]$	$0,26 \pm 0,01$	36,7
	$[P_{4,4,4,6}][NTf_2]$	$0,17 \pm 0,01$	25,4
	$[C_2mim][NTf_2]$	$0,154 \pm 0,005$	22,0
	$[C_4mpyr][NTf_2]$	$0,06 \pm 0,01$	13,4
	$[C_2mim][B(CN)_4]$	$0,094 \pm 0,003$	10,4
	$[P_{2,2,2(101)}][NTf_2]$	$0,03 \pm 0,01$	3,7
QHQ	BMI.Cl	$0,825 \pm 0,03$	100



Observando os dados expressos na Tabela VIII, pode-se constatar que a solução eletrolítica LI2-QHQ120 apresenta os melhores valores tanto para o coeficiente de Seebeck quanto para o valor máximo de potencial.

Desta maneira, LIs parecem ser uma opção útil como eletrólitos em células termogalvânicas devido a sua pressão de vapor desprezível, alta estabilidade térmica e natureza não inflamável. Se o aumento da diferença de temperatura entre as semicélulas implica em um aumento no valor de PCA, reforça-se a idéia de um sistema com potencial aproveitamento comercial.

## 5 CONCLUSÃO

Através dos estudos eletroquímicos realizados, evidenciou-se a aplicabilidade de líquidos iônicos como eletrólitos em células termogalvânicas contendo quinidrona como par redox. Do mesmo modo, observou-se que o metal cobre pode vir a ser empregado como material do eletrodo a fim de substituir os metais inertes, como a platina, que são geralmente empregados e apresentam custo elevado.

Os resultados da determinação do potencial de circuito aberto (PCA) para todas as células termogalvânicas testadas mostraram que todos os líquidos iônicos foram satisfatórios no sentido de apresentarem potencial final de equilíbrio fixo e estável e, proporcional à diferença de temperatura entre as semicélulas. Já na abordagem da densidade de corrente, verificou-se que o aumento da concentração de água em solução causa um aumento destes valores. Porém, o aumento é mais significativo no LI2 onde se argumenta que este pode estar sofrendo uma reação de dissociação mais acentuada.

O valor do coeficiente de Seebeck calculado para a solução eletrolítica LI2-QHQ120 foi de 0,825 sendo este o melhor valor reportado até o momento para células termogalvânicas que empregam líquidos iônicos como eletrólitos.

Pode-se constatar no decorrer dos ensaios eletroquímicos que a célula termogalvânica contendo os LI1 e LI2 apresentou-se estável, como ficou evidenciado pelos dados observados de potencial e corrente em função do tempo.

Os resultados obtidos para as curvas de carga e descarga das soluções eletrolíticas contendo os LIs 1 e 2 confirmam a capacidade de regeneração da célula termogalvânica, isto porque há uma resposta imediata a extração de corrente e uma recuperação quase que instantânea dos valores de potencial inicial.

Alterando-se o LI2 pelos LI3 ou LI4 não observou-se ganhos ao desempenho do célula termogalvânica. As soluções eletrolíticas contendo o LI3 apresentaram valores baixos tanto para o PCA quanto para a densidade de corrente. Já as soluções eletrolíticas contendo o LI4, em um curto período de tempo, não se apresentaram estáveis. Porém, os potenciais de recarga com o tempo tendem a um valor constante sugerindo a influência dos fenômenos de transporte neste sistema.

Analisando os resultados obtidos para a eficiência de conversão energética relativa a um ciclo de Carnot, constatou-se que a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 com

distância entre os eletrodos de 0,95 mm apresentou a melhor eficiência sendo de 0,0040%. Este valor encontra-se entre os valores já reportados para soluções eletrolíticas aquosas.

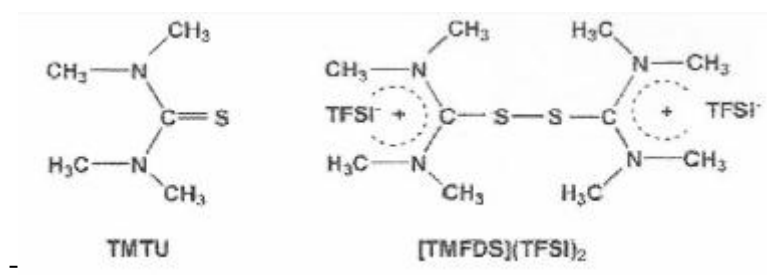
Avaliando os dados obtidos para a solução eletrolítica LI2-QHQ120-H22,2 com diferentes distâncias entre os eletrodos ficou evidente que quanto maior a distância entre os eletrodos melhor a eficiência da célula termogalvânica. Porém, numa distância entre os eletrodos de 1,825 mm, tendo em vista um aumento do contato da solução com o ambiente, uma maior quantidade de oxigênio pode estar solubilizada e conseqüentemente acarretaria em um ataque eletroquímico ao metal.

Por fim, comprovou-se a estabilidade e a reprodutibilidade das células termogalvânicas com diferentes líquidos iônicos, o que confirma a aplicabilidade dos sistemas em processos comerciais.

## 6 PERSPECTIVAS

Dentre algumas perspectivas para trabalhos futuros podemos citar:

- Verificar o comportamento da célula termogalvânica frente à utilização de eletrodos de prata e ouro;
- Observar o desempenho de uma célula termogalvânica operando à altas pressões;
- Analisar o comportamento do par redox quinidrona frente aos metais nobres de ouro e prata.
- Realizar estudos com maior número de líquidos iônicos, variando-se os ânions para avaliar a influência sob o comportamento do sistema;
- Empregar diferentes pares redox no sistema, tais como:



- InCl<sub>2</sub>/InCl<sub>4</sub>;

- Estudar o envelhecimento da solução eletrolítica;
- Trabalhar com diferentes faixas de temperatura para obtenção dos coeficientes de Seebeck para diferentes soluções eletrolíticas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goldemberg, J.; Lucon, O.; *Estudos Avançados*, **2007**, 21, 189.
2. Braga, B. *Introdução à Engenharia Ambiental. O desafio para o desenvolvimento sustentável*. 2 ed. Person Prentice Hall: São Paulo, **2005**.
3. World Energy Assessment, WEA **2000**: Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme. United Nations.
4. Shindo, K.; Arakawa, M.; Hirai, T.; *Power Sources*. **2002**, 110, 46.
5. Shindo, K.; Arakawa, M.; Hirai, T.; *Power Sources*. **1998**, 70, 228.
6. Ikeshoji, T.; Gonçalves, R. S.; *J. Appl. Eletrochem*. **1993**, 23, 516.
7. Chum. H. L.; Osteryung, R. A.; Report SERI/TR-332-416, Vol. 2, (NTIS, order No. DE81029624), Solar Energy Research Institute, Golden, CO, **1981**.
8. Agar, J. N. *Adv. Eletrochem. And Eletrochemical Engineering*, Vol. 3, Wiley: New York, **1964**.
9. Quickenden, T. I.; Mua, Y.; *J. Eletrochem. Soc*. **1995**, 142, 3985.
10. Procobre – Instituto Brasileiro do Cobre – <http://www.procobrebrasil.org>
11. Quickenden, T. I.; Mua, Y.; *J. Eletrochem. Soc*. **1995**, 142, 3652.
12. Hirai, T.; Shindo, K.; Ogata, T.; *J. Electrochem. Soc*. **1996**, 143, 1305.
13. Mua, Y.; Quickenden, T. I.; *J. Eletrochem. Soc*. **1996**, 143, 2558.
14. deBethune, A. J. *J. Eletrochem. Soc*. **1960**, 107, 829.
15. Chum. H. L.; Osteryung, R. A.; Report SERI/TR-332-416, Vol. 2, (NTIS, order No. DE81029624), Solar Energy Research Institute, Golden, CO, **1981**.

16. Agar, J. N. *Adv. Electrochem. And Electrochemical Engineering*, Vol. 3, Wiley: New York, **1964**.
17. deBethune, A. J.; Licht, T. S.; Swendeman, N.; *J. Electrochem. Soc.* **1959**, 106, 616.
18. Burrows, B. W. in *Record of 10<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IEEE*, p. 821, New York, **1975**.
19. Burrows, B. W. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 154.
20. Hammond, R. H.; Risen Jr., W. M.; *Solar Energy*. **1979**, 23, 443.
21. Chum. H. L.; Fahlsing, R. F.; Jayadev, T. S.; *Proc. Intersoc. Energy Conserv. Eng. Conf.*, 15<sup>th</sup> (2), Solar Energy Institute, Golden, Colorado, USA. **1980**, 1603.
22. Quickenden, T. I.; Vernon, C. F.; *Solar Energy*, **1986**, 36, 63.
23. Ikeshoji, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1505.
24. Ikeshoji, T.; de Nahui, F. N. B.; Kimura, S.; Yoneya, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 312, 43.
25. Hornut, J. M.; Storck, A.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 1103.
26. Ioffe, A. F. *Semiconductor Thermoelectric Materials and Devices*, Chapman and Hall, London, **1957**.
27. Egli, P; H. In *Thermoelectricity: Including the Proceedings of the Conference on Thermoelectricity*. p. 149, John Wiley & Sons, New York, **1960**.
28. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
29. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275.
30. Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. P.; *AIChE J.* **2009**, 55, 1274.
31. Vorotyntsev, M. A.; Zinovyeva, V. A.; Konev, D. V.; Picquet, M.; *J. Phys Chem. B*, **2009**, 113, 1085.
32. Lewandowski, A.; Waligora, L.; Galinski, M.; *Electroanalysis*, **2009**, 21, 2221.

33. Braga, B. *Introdução à Engenharia Ambiental. O desafio para o desenvolvimento sustentável*. 2 ed. Person Prentice Hall: São Paulo, **2005**.
34. Agência Internacional de Energia - <http://www.iea.org>
35. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - <http://www.ibge.gov.br>
36. Resenha Energética Brasileira – Exercício de 2010 – preliminar - <http://www.mme.gov.br>.
37. Gonçalves, R. S.; Ikeshoji, T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 98.
38. Hertz, H. G.; Ratkje, S. K.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1698.
39. Ticianelli, E. A.; Gonçalves, E. R.; *Eletroquímica*, Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, **2005**.
40. Newman, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 3208.
41. Janek, J.; Korte, C.; *Solid State Ionics*, **1996**, 92, 193.
42. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**.
43. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O.; *Electrochemistry – Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press: Oxford, **1994**.
44. Abraham, T. J.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6260.
45. Wishart, J. F. *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 956.
46. Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; *Science*, **2003**, 302, 792.
47. Ogihara, W.; Kosukegawa, H.; Ohno, H.; *Chem. Commun.* **2006**, 3637.
48. Tamada, M.; Watanabe, T.; Horie, K.; Ohno, H.; *Chem. Commun.* **2007**, 4050.
49. Valkenburg, M. E. V.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S.; *Therm. Acta.* **2005**, 425, 181.
50. Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, 4, 73.

51. Walden, P. *Bull. Acad. Impe. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
52. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 621.
53. Hurley, F. H.; Wier Jr., T. P. J. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203.
54. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Soares, P. A. Z.; *Quím. Nova*, **2001**, 24, 830.
55. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
56. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1992**, 965.
57. Fericola, A.; Scrosati, B.; Ohno, H.; *Ionics*, **2006**, 12, 95.
58. Mastragostino, M.; Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S.; *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 566.
59. Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Beninati, S.; Lazzari, M.; Soav, F.; *J. Power Sources*, **2007**, 174, 648.
60. Song, Y.; Zhu, X.; Wang, X.; Wang, M.; *J. Power Sources*, 2006, 157, 610.
61. He, P.; Liu, H.; Li, Z.; Li, J.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, E146.
62. Webber, A.; Blomgren, G. E.; *Ionic liquids for lithium ion and related batteries*, Springer: New York, **2002**.
63. Sakaebe, H.; Matsumoto, H.; *Electrochem. Commun.* 2003, 5, 594.
64. Wang, J. Z.; Chou, S. L.; Chew, S. Y.; Sun, J. Z.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Liu, H. K.; *Solid State Ionics.* **2008**, 179, 2379-2382.
65. Ye, H.; Huang, J.; Xu, J. J.; Kodiweera, N. K. A. C.; Jayakody, J. R. P.; Greenbaum, S. G. *J. Power Sources*, **2008**, 178, 651.
66. de Souza, R. F.; Padilha, J.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J.; *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 728.



67. de Souza, R. F.; Padilha, J.; Gonçalves, R. S.; Rault-Berthelot, J. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 211.
68. de Souza, R. F.; Loget, G.; Padilha, J. C.; Martini, E. M. A.; de Souza, M. O. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1673.
69. Padilha, J. C.; Basso, J.; da Trindade, L. G.; Martini, E. M. A.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F.; *J. Power Sources.* **2010**, 195, 6483-6485.
70. Lee, S. Y.; Ogawa, A.; Kanno, M.; Nakamoto, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9764-9773.
71. Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Watanabe, M.; *J. Power Sources*, **2010**, 195, 5909-5914.
72. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7164.
73. Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; *Ad. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2187-2202.
74. Dupont, J. *Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 341-350.
75. Keskin, S. Kayrak-Talay, D.; Akaman, U.; Hortacsu, O.; *J. Supercrit. Fluids.* **2007**, 43, 150-180.
76. Armel, V.; Pringle, J. M.; Forsyth, M.; MacFarnale, D. R.; Officer, D. R.; Wagner, P.; *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3146-3148.
77. Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Gratzel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3099.
78. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Gratzel, M.; *Chem. Commun.* **2002**, 2972.
79. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Kantlehner, M.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Scherr, O.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, A79, 73.
80. Su, Y.; Fu, Y.; Wei, Y.; Yan, J.; Mao, B.; *Chem. Phys. Chem.* **2010**, 11, 2764.
81. Legeai, S.; Diliberto, S.; Stein, N.; Boulange, C.; Estager, J.; *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1661.

82. Caporali, S.; Fossati, A.; Lavacchi, A.; Bard, U.; *Corros. Sci.* **2008**, 38, 537.
83. Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Graetzel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3099.
84. Gordon, C. M. *Appl. Catal.* **2001**, 222, 101.
85. Earle, M. J.; Seddon, K. R.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391.
86. Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int.* **2000**, 39, 3722.
87. Callister, Jr., William D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução; tradução Sérgio Murilo Stamile Soares.* Rio de Janeiro: LTC, **2008**.
88. Schweitzer, P. A.; *Corrosion and Corrosion Protection Handbook.* USA, **1983**.
89. Copper Development Association. *Copper – The Vital Metal.* CDA Publication, 121, **1998**.
90. Sutter, E. M. M.; Lincot, D.; Fiaud, C.; *Electrochi. Acta.* **1993**, Vol. 38(10), 1471.
91. Gennero, M. R.; Marchiano, S. L.; Arvia, A. J.; *J. Appl. Electrochem.* **1984**, 14, 165.
92. Hultquist, G.; *Corrosion Science.* **1986**, Vol. 26, 173.
93. Eriksen, T. E.; Ndalmba, P.; Grenthe, I. *Corrosion Science*, **1989**, Vol. 29, 1241.
94. Brandão, C. R. R.; Costa, L. A. F.; Breyer, H. S.; Rubim, J. C.; *Electrochem. Comm.* **2009**, 11, 1846.
95. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243.
96. Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, A. M.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, No. 16, 3671.
97. Li, J.; Peng, Y.; Song, G.; *Catalysis Letters.* **2005**, V. 102, Nos. 3–4, 159.
98. Li, D. M.; Shi, F.; Peng, JJ.; Guo, S.; Deng, YQ *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3582.
99. Fukushima, K.; Sakurada, M.; *J. Phys. Chem.* Vol. 80. **1976**, 12, 1367.

100. Bockris, J. O'M; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M.; *Modern Electrochemistry 2A*, Plenum Publishers: New York, **2000**.
101. Hu, R.; Cola, B.A.; Haram, N.; Barisci, J. N.; Lee, S.; Stoughton, S.; Wallace, G.; Too, C.; Thomas, M.; Gestos, A.; Cruz, M. E.; Ferraris, J. P.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; *Nano Lett.* **2010**, 10 838.
102. Fröba, A. P.; Rausch, M. H.; Krzeminski, K.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A.; *Int. J. Thermophys.* **2010**, 31, 2059.
103. Tomida, D.; Kenmochi, S.; Tsukada, T.; Qiao, K.; Yokoyama, C.; *Int. J. Thermophys.* **2007**, 28, 1147.
104. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, **2006**.