

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SANDRO MARMITT

**Avaliação Eletroquímica do Desempenho de Células Termogalvânicas
Empregando Líquidos Iônicos como Meio Eletrolítico e Alumínio como
Eletrodos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2011.

DEDICATÓRIA

Dedico o presente trabalho à minha família por todo o incentivo dado desde o início de minha formação e por se fazerem presentes nas horas mais necessárias.

Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Leila e Mauro, por todo o apoio, carinho, amor, incentivo e compreensão das minhas escolhas profissionais.

Ao meu irmão Felipe, por ser sempre companheiro e me mostrar que com perseverança se consegue tudo.

À minha namorada Monique, por estar do meu lado me apoiando e me amando. Obrigado também pela contribuição na correção de meus erros.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Professor Dr. Reinaldo Simões Gonçalves pela orientação e ajuda na construção de meu conhecimento.

Ao Professor Dr. Jairton Dupont por fornecer os meios necessários para o desenvolvimento do projeto.

À minha colega de laboratório e amiga, Cíntia, por toda a ajuda durante o andar do trabalho e pelas discussões para compreender os fenômenos encontrados.

Aos colegas e amigos da Pós-Graduação que tornaram os dias de trabalho mais alegres.

RESUMO

Células termogalvânicas são dispositivos eletroquímicos termoconversores onde dois eletrodos, não necessariamente idênticos quimicamente ou reversíveis, são mantidos em temperaturas diferentes. A diferença de temperatura entre os eletrodos cria uma diferença de potencial que pode ser utilizada para extrair corrente para um circuito externo. Deste modo, ocorre conversão direta de energia térmica em energia elétrica. Os eletrodos geralmente são confeccionados com metais nobres e estão imersos em uma solução eletrolítica aquosa contendo um par redox e sais que atuam como eletrólitos suportes. Contudo, estes metais têm um custo elevado e o meio aquoso apresenta uma janela eletroquímica de trabalho reduzida.

O presente trabalho apresenta como proposta a utilização do metal alumínio, que é um metal de baixo custo em relação aos metais nobres e possui propriedades, como resistência à corrosão, que permitem a sua aplicação na confecção de células termogalvânicas. Além disso, apresenta, de forma inédita, resultados da utilização de soluções dos líquidos iônicos BMIBF₄ (tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) e BMPNTf₂ (bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo) como solventes e eletrólitos em substituição à água e aos sais inorgânicos e/ou orgânicos. O objetivo principal foi avaliar o desempenho destas células termogalvânicas empregando eletrodos confeccionados de alumínio nestes meios. As técnicas eletroquímicas utilizadas para analisar a eficiência das células com diferentes soluções eletrolíticas compostas pelos líquidos iônicos na presença do par redox quinidrona (mistura equimolar de 1,4-benzoquinona e hidroquinona) e na presença ou ausência de água foram: cronopotenciometria, cronopotenciometria galvanostática, cronoamperometria, voltametria linear, voltametria cíclica e curvas de carga/descarga. A influência da diferença de temperatura entre os eletrodos também foi estudada.

Verificou-se que o alumínio e as soluções de BMIBF₄ são promitentes para a aplicação em células termogalvânicas. A presença de água nas soluções de BMIBF₄ aumentou significativamente a condutividade do sistema e seu desempenho e eficiência de conversão energética. A diferença de temperatura entre os eletrodos é um fator importante a ser considerado durante a operação destas células. Todos os sistemas mostraram-se estáveis e reproduzíveis durante os experimentos eletroquímicos.

ABSTRACT

Thermogalvanic cells are thermoconverter electrochemical devices where two electrodes, not necessarily chemically identical or reversible, are held at different temperatures. The temperature difference between the electrodes creates a potential difference that can be used to drive current to an external circuit. Thus, direct conversion from thermal energy to electrical energy occurs. The electrodes usually are made from noble metals and are immersed in an aqueous electrolytic solution containing a redox couple and salts that act as supporting electrolytes. However, these metals have a high cost and the aqueous medium shows a reduced electrochemical working window.

This thesis proposes the utilization of aluminum metal, which is a metal of low cost compared to noble metals and has properties such as corrosion resistance that allow its use in the confection of thermogalvanic cells. Moreover, it presents, unprecedentedly, results of the use of BMIBF₄ (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and BMPNTf₂ (1-*n*-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) ionic liquid solutions as solvents and electrolytes instead of water and inorganic and/or organic salts. The goal of this work was to evaluate the performance of these cells employing aluminum electrodes in those media. The electrochemical techniques used to analyse the cell efficiency with different electrolytic solutions composed by the ionic liquids in the presence of the redox couple (1:1 1,4-benzoquinone/hydroquinone) and in the presence or absence of water were: chronopotentiometry, galvanostatic chronopotentiometry, chronoamperometry, linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and charge/discharge chronopotentiometric curves. The influence of the temperature difference between the electrodes was also studied.

It was verified that the aluminum and the BMIBF₄ solutions are promissory to the application in thermogalvanic cells. The presence of water in the solutions increased significantly the conductivity of the system and its performance and efficiency. The temperature difference between the electrodes is an important factor to be considered during cell operation. All the systems proved to be stable and reproducible during the electrochemical experiments.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.PANORAMA GERAL DA PRODUÇÃO E CONSUMO ENERGÉTICO NO BRASIL E NO MUNDO.....	3
2.2.CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS.....	5
2.3.LÍQUIDOS IÔNICOS.....	11
2.4.ALUMÍNIO.....	13
2.5.REAÇÕES DO PAR REDOX.....	15
3.PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1.MATERIAIS.....	17
3.1.1.Soluções eletrolíticas.....	17
3.1.2.Modelo da célula termogalvânica.....	18
3.2.MÉTODOS.....	19
3.2.1.Tratamento da superfície dos eletrodos.....	19
3.2.2.Variáveis exploradas.....	20
3.2.3.Ensaio eletroquímico.....	21
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1.EVOLUÇÃO DA CONFECÇÃO DAS CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS.....	23
4.2.AVALIAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS E DO PAR REDOX QUINIDRONA.....	27

4.3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DA CÉLULA TERMOGALVÂNICA CONTENDO DIFERENTES SOLUÇÕES DE LÍQUIDO IÔNICO BMIBF₄ OPERANDO COM DIFERENÇA DE TEMPERATURA DE 60 K E 30 K ENTRE OS ELETRODOS.....	29
4.3.1. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo.....	29
4.3.2. Efeito da imposição de uma variação linear de potencial para as diferentes soluções eletrolíticas.....	36
4.3.3. Comportamento da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas frente a experimentos de cronopotenciometria galvanostática.....	40
4.3.4. Análise da estabilidade da célula termogalvânica quando em operação de descarga.....	45
4.3.5. Ensaio cronoamperométrico realizado para os sistemas termogalvânicos submetidos às diferenças de temperatura de 60 K e 30 K.....	47
4.3.6. Avaliação das curvas de carga/descarga para a célula termogalvânica contendo as diferentes soluções.....	51
4.3.7. Análise da densidade de potência e eficiência de conversão de energia da célula termogalvânica operando nos diferentes ΔT estudados.....	52
4.4. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO LÍQUIDO IÔNICO NO COMPORTAMENTO E NO DESEMPENHO DA CÉLULA TERMOGALVÂNICA SUBMETIDA A UMA DIFERENÇA DE TEMPERATURA DE 60 K.....	60
5. CONCLUSÃO.....	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
7. ANEXO A.....	70
7.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	70
7.1.1. Tetrafluoroborato de 1- <i>n</i> -Butil-3-Metilimidazólio.....	70
7.1.2. Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1- <i>n</i> -Butil-1-Metilpirrolidíneo....	71

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Fluxograma da classificação dos vários tipos de transdutores utilizados para converter energia térmica ou solar em energia elétrica.....6
- Figura 2 – Esquema representativo de uma célula termogalvânica composta por eletrodos metálicos. O ânodo está inserido em uma solução eletrolítica mantida numa temperatura T_1 e o cátodo está inserido em uma solução eletrolítica mantida numa temperatura T_2 . Entre os compartimentos dos eletrodos, distância entre x_1 e x_2 , há uma junção com um gradiente de temperatura. Em T_0 e entre os fios conectando os eletrodos está um potenciômetro. Adaptado de Ikeshoji⁶ e Hertz²⁷9
- Figura 3 – Fórmulas estruturais dos cátions (a) piridíneo e (b) imidazólio assim como alguns radicais alquila geralmente encontrados nos líquidos iônicos..... 12
- Figura 4 – Estruturas da hidroquinona e seus intermediários durante reação de oxidação: (a) QH_2 , (b) QH_2^{+} , (c) QH^* , (d) QH^+ , (e) Q , (f) QH^- , (g) $(\text{QH})_2$. Adaptado de Wang *et al*⁷⁶ 16
- Figura 5 – Fórmulas estruturais dos líquidos iônicos: (a) BMIBF_4 e (b) BMPNTf_2 e do par redox: (c) 1,4-benzoquinona e (d) hidroquinona..... 17
- Figura 6 – Esquema do corte seccional e foto da célula termogalvânica confeccionada em alumínio. (1) conectores dos eletrodos das semicélulas; (2) semicélula quente; (3) semicélula fria; (4) junções de Teflon®; (5) orifícios para os termopares; (6) orifício para a inserção da resistência elétrica..... 19
- Figura 7 – Esquema e foto da célula termogalvânica confeccionada em aço inoxidável. (1) resistência elétrica, (2) eletrodos de alumínio, (3) termopares, (4) isolantes de Teflon®, (5) anel de Teflon® ou Viton®, (6) circulação de água termostaticada.....24

Figura 8 – Corte seccional e foto da célula termogalvânica confeccionada em alumínio. (1) encaixes dos pinos banana para conexão do potenciostato; (2) orifícios para os termopares; (3) orifício para a inserção da resistência elétrica; (4) entrada e saída da água termostatizada; (5) semicélula quente; (6) semicélula fria; (7) eletrodos de alumínio; (8) anel de Teflon® ou Viton®; (9) vista superior da célula; (10) parafusos para fechamento da célula.....	25
Figura 9 – Foto dos discos de alumínio puro utilizados como eletrodos na célula apresentada na Figura 8.....	26
Figura 10 – Foto da célula termogalvânica com eletrodos em forma de rosca.....	27
Figura 11 – Curvas de voltametria cíclica em eletrodo de Pt versus EQRPt das soluções: (a) BMIBF ₄ ; (b) LI1-Q0-H7,4; (c) LI1-Q60-H0; (d) LI1-Q60-H7,4. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente, ensaio estático.....	28
Figura 12 – Variação do potencial de circuito aberto versus tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H0; (b) LI1-Q30-H3,7; (c) LI1-Q30-H7,4; (d) LI1-Q30-H11,1. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	30
Figura 13 – Variação do potencial de circuito aberto versus tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q60-H0; (b) LI1-Q60-H3,7; (c) LI1-Q60-H7,4; (d) LI1-Q60-H11,1. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	30
Figura 14 – Valores do potencial de circuito aberto (PCA) em função do percentual mássico de água na solução eletrolítica contendo o par redox quinidrona nas concentrações: 30,0 mmolal (■) e 60,0 mmolal (●). Curvas sólidas referentes ao ajuste polinomial. $\Delta T = 60 \text{ K}$	32
Figura 15 – Potencial de circuito aberto versus tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H7,4 e (b) LI1-Q60-H7,4. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).....	33

Figura 16 – Curvas de voltametria linear da célula termogalvânica contendo as soluções: a) LI1-Q30-H0; b) LI1-Q30-H3,7; c) LI1-Q30-H7,4 e d) LI1-Q30-H11,1. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	37
Figura 17 – Curvas de voltametria linear da célula termogalvânica contendo as soluções: a) LI1-Q60-H0; b) LI1-Q60-H3,7; c) LI1-Q60-H7,4 e d) LI1-Q60-H11,1. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	38
Figura 18 – Densidade de corrente máxima extraível versus percentual mássico de água na solução eletrolítica. Célula termogalvânica contendo: (a) $30,0 \times 10^{-3}$ molal de quinidrona e (b) $60,0 \times 10^{-3}$ molal de quinidrona em BMIBF ₄ . Curvas sólidas referentes ao ajuste por função de Boltzmann.....	39
Figura 19 – Voltametrias lineares da célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H7,4 e (b) LI1-Q60-H7,4. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$). 40	
Figura 20 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q30-H0. Densidades de corrente, j : $0,4 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$; $0,8 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ e $1,2 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	41
Figura 21 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q30-H7,4. Densidades de corrente, j : $87,9 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$; $175,8 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ e $263,6 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	42
Figura 22 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q60-H0. Densidades de corrente, j : $0,4 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$; $0,8 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ e $1,2 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	42
Figura 23 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q60-H7,4. Densidades de corrente, j : $57,9 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$; $115,8 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ e $173,7 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	43

Figura 24 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q30-H7,4. Densidades de corrente, j : $13,3 \mu\text{A cm}^{-2}$; $26,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $40,0 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).....	43
Figura 25 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q60-H7,4. Densidades de corrente, j : $10,5 \mu\text{A cm}^{-2}$; $21,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $31,4 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).....	44
Figura 26 – Curvas cronopotenciométricas galvanostáticas da célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H0 e $j = 0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$; (b) LI1-Q30-H3,7 e $j = 5,7 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) LI1-Q30-H7,4 e $j = 131,8 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) LI1-Q30-H11,1 e $j = 86,8 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	46
Figura 27 – Curvas cronopotenciométricas galvanostáticas da célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q60-H0 e $j = 0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$; (b) LI1-Q60-H3,7 e $j = 2,5 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) LI1-Q60-H7,4 e $j = 86,6 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) LI1-Q60-H11,1 e $j = 106,1 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	46
Figura 28 – Cronopotenciometrias galvanostáticas da célula termogalvânica contendo as soluções eletrolíticas: (a) LI1-Q30-H7,4 e $j = 20,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (b) LI1-Q60-H7,4 e $j = 16,7 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).....	47
Figura 29 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H0. Potenciais aplicados, E : -500 mV (PCA), 0 mV e 490 mV , respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	48
Figura 30 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H7,4. Potenciais aplicados, E : 400 mV (PCA), 0 mV e -380 mV , respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	48
Figura 31 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q60-H0. Potenciais aplicados, E : -530 mV (PCA), 0 mV e 520 mV , respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).....	49

Figura 32 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q60-H7,4. Potenciais aplicados, E : 340 mV (PCA), 0 mV e -320 mV, respectivamente. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	49
Figura 33 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H7,4. Potenciais aplicados, E : 110 mV (PCA), 0 mV e -105 mV, respectivamente. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 40$ °C e $\theta_q = 70$ °C).....	50
Figura 34 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q60-H7,4. Potenciais aplicados, E : 90 mV (PCA), 0 mV e -85 mV, respectivamente. $\Delta T = 30$ K ($\theta_f = 40$ °C e $\theta_q = 70$ °C).....	50
Figura 35 – Curvas de carga/descarga da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas: (a) LI1-Q30-H0 e $j = 0,8$ $\mu\text{A cm}^{-2}$, (b) LI1-Q30-H7,4 e $j = 20,7$ $\mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	51
Figura 36 – Curvas de carga/descarga da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas: (a) LI1-Q60-H0 e $j = 0,8$ $\mu\text{A cm}^{-2}$, (b) LI1-Q60-H7,4 e $j = 65,0$ $\mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	52
Figura 37 – Densidade de potência versus densidade de corrente para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H0 (■) e LI1-Q60-H0 (●). $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	54
Figura 38 – Densidade de potência versus densidade de corrente para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H3,7 (■), LI1-Q30-H7,4 (●) e LI1-Q30-H11,1 (▲). $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	54
Figura 39 – Densidade de potência versus densidade de corrente para as célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q60-H3,7 (zoom interno na Figura – ■), LI1-Q60-H7,4 (●) e LI1-Q60-H11,1 (▲). $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	55

Figura 40 – Densidade de potência versus densidade de corrente para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H7,4 (■) e LI1-Q60-H7,4 (●). $\Delta T = 30$ K ($\theta_f = 40$ °C e $\theta_q = 70$ °C).....	56
Figura 41 – Variação do potencial de circuito aberto versus tempo para a célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C). 61	
Figura 42 – Curva de voltametria linear da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. $v = 1$ mV s ⁻¹ . $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	62
Figura 43 – Curvas cronopotenciométricas galvanostáticas da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. Densidades de corrente, j : 0,3 μ A cm ⁻² , 0,6 μ A cm ⁻² , 0,9 μ A cm ⁻² . $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	62
Figura 44 – Curva de carga e descarga da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).....	63
Figura A1 – Espectro de ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃) do BMIBF ₄	71

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Distribuição da energia primária no Brasil e no mundo em 2008.....	5
Tabela II – Composição das soluções empregadas nas células termogalvânicas.....	18
Tabela III – Valores médios dos potenciais de circuito aberto da célula termogalvânica na ausência e presença de água.....	32
Tabela IV – Comparação dos valores de potencial de circuito aberto entre os sistemas termogalvânicos contendo as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 quando submetidas às diferenças de temperatura $\Delta T = 60$ K e $\Delta T = 30$ K.....	34
Tabela V – Valores de densidade de corrente máxima média extraível da célula termogalvânica na ausência e presença de água operando com diferença de temperatura de 60 K, a partir dos experimentos de voltametria linear.....	38
Tabela VI – Dados de densidade de potência máxima e as respectivas densidades de corrente e potenciais obtidos para a célula termogalvânica empregando as diferentes soluções eletrolíticas e operando com $\Delta T = 60$ K.....	56
Tabela VII – Dados de densidade de potência máxima e as respectivas densidades de corrente e potenciais obtidos para a célula termogalvânica empregando as soluções eletrolíticas LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 e operando com $\Delta T = 30$ K.....	57
Tabela VIII – Dados da eficiência de conversão energética e da eficiência de conversão energética relativa a um ciclo de Carnot obtidos para a célula termogalvânica empregando as diferentes soluções eletrolíticas e operando com $\Delta T = 60$ K e $\Delta T = 30$ K.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
- Al 2011 – liga de alumínio 2011
- Al 6061 – liga de alumínio 6061
- Al 7075 – liga de alumínio 7075
- BMIBF₄ – tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio
- BMPNTf₂ – bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo
- EMIBF₄ – tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
- EMINTf₂ – bis(trifluorometanosulfonil)imidato de etil-metil-imidazólio
- EQRPt – eletrodo de quase referência de platina
- FEM – força eletromotriz
- GPES – General Purpose Electrochemical System
- ¹H-RMN – ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- IEA – Agência Internacional de Energia
- % *m/m* – percentual mássico
- Ox* – espécie oxidada
- PCA – potencial de circuito aberto
- pH – potencial hidrogeniônico
- Red* – espécie reduzida
- tep – toneladas equivalentes de carbono
- TMS – tetrametilsilano
- rpm – rotações por minuto
- A* – área

a – atividade

e^- – elétron

E – potencial elétrico

E° – potencial padrão de reação

E_a – potencial anódico

E_c – potencial catódico

E_a° – potencial padrão de reação anódica

E_c° – potencial padrão de reação catódica

$E_{célula}$ – diferença de potencial da célula

E_{CA} – potencial de circuito aberto

F – constante de Faraday

$\Delta_{reação}G$ – variação da energia livre de reação

I_{CC} – corrente de curto-circuito

J – constante de acoplamento

j – densidade de corrente

m – multiplete

n – número de elétrons

P – potência

P_{max} – potência máxima

Q – quociente de reação

s – singleto

ΔS – variação de entropia

x – posição

x_a – posição do ânodo

x_c – posição do cátodo

T – temperatura absoluto

t – tripleto

ΔT – diferença de temperatura entre os eletrodos

w_{elet} – trabalho elétrico

δ – descolamento químico

θ_f – temperatura do eletrodo frio em °C

θ_q – temperatura do eletrodo quente em °C

k – condutividade térmica

v – velocidade de varredura

v_i – coeficiente estequiométrico

σ – desvio padrão

ϕ – eficiência de conversão energética

ϕ_C – eficiência de um ciclo de Carnot

ϕ_r – eficiência de conversão energética relativa a um ciclo de Carnot

ω – densidade de potência

ω_{max} – densidade de potência máxima

1. INTRODUÇÃO

A água, o ar e a energia são os ingredientes essenciais que dão base à existência de vida da maneira como a conhecemos. Nos primórdios, basicamente não havia custo para a produção de energia, sendo esta obtida essencialmente dos recursos oriundos da biomassa com a finalidade de aquecer e ser utilizada em algumas atividades domésticas¹.

Contudo, juntamente com o crescimento da população mundial e o progresso tecnológico veio uma grande demanda energética e a necessidade de fontes complementares de energia para supri-la, de modo que houve notável incremento na complexidade dos processos de transformá-la e armazená-la. Ademais, como consequência desta crescente complexidade estão as perdas de energia e a poluição decorrentes destes processos, as quais são advindas de inevitáveis efeitos termodinâmicos².

Atualmente tem-se uma grande preocupação e reconhecimento quanto às questões de proteção ambiental e o uso efetivo de recursos energéticos, sendo que novos sistemas que empregam fontes naturais de energia tais quais água, vento, potência solar e geotérmica têm sido extensivamente investigados³.

Entretanto, muitos dos processos e atividades industriais produzem energia residual na forma de calor que se encontra abaixo de 100 °C. Esta energia residual acaba sendo dissipada para o meio ambiente deixando de ser aproveitada^{3,4}. Neste contexto, sistemas que são capazes de aproveitar esta energia térmica residual apresentam grande aplicação. Para esta finalidade, pode-se citar as células termogalvânicas, uma vez que elas atuam como dispositivos que convertem diretamente calor em energia elétrica⁵.

Uma célula termogalvânica, ou termobateria, é uma célula eletroquímica não isotérmica na qual dois eletrodos são mantidos em temperaturas diferentes^{6,7,8}, sendo cada eletrodo equivalente à uma semicélula. Estes eletrodos são geralmente metálicos e não necessitam ser quimicamente idênticos ou reversíveis, ou seja, os eletrodos não precisam estar em equilíbrio eletroquímico. Além disso, estão imersos em solução eletrolítica que pode ser ou não homogênea em composição e pode haver ou não a presença de membranas seletivas permeáveis interpostas⁸.

Apesar das células termogalvânicas serem estudadas desde os anos 60, elas ainda não são totalmente compreendidas e em sua maioria apresentam baixas eficiências. Adicionalmente, a maior parte dos estudos tem sido dado às células termogalvânicas que trabalham com eletrodos inertes como a platina^{5,6,9,10} e eletrólitos aquosos, tendo pouca atenção voltada àquelas que utilizam eletrólitos não aquosos, sólidos ou sais fundidos.

Conseqüentemente, eletrólitos alternativos aos aquosos e eletrodos de menor custo devem ser pesquisados com o intuito de verificar a sua influência no desempenho destes sistemas termoconversores para avaliar sua aplicabilidade comercial.

Uma possibilidade de emprego como eletrólitos são os líquidos iônicos, já que são sais que apresentam-se no estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C e possuem viscosidade relativamente baixa, alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor e boa condutividade elétrica^{11,12}. Estes líquidos são compostos exclusivamente por íons, geralmente derivados dos cátions *N-N*-dialquilimidazólio ou *N*-alquilpiridínio e de ânions fracamente coordenados¹³.

Aditivamente, existem metais/materiais de menor custo que podem ser utilizados para o fábriço de eletrodos que podem substituir os metais inertes até então empregados. Um exemplo é o alumínio (Al), que apresenta excelentes propriedades físicas e mecânicas e uma pronunciada resistência à corrosão devido à presença de uma fina e aderente camada protetora de filme passivo¹⁴.

Esta dissertação tem como objetivo estudar o comportamento e o desempenho de células termogalvânicas que empregam eletrodos de alumínio e soluções eletrolíticas compostas pelos líquidos iônicos do tipo tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIBF₄) e bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo (BMPNTf₂). Como par redox utilizou-se a quinidrona (mistura equimolar de 1,4-benzoquinona, Q, e hidroquinona, QH₂). Experimentos eletroquímicos potencioestáticos, galvanostáticos e potenciodinâmicos foram utilizados para avaliar a viabilidade do uso deste metal na presença destas soluções. Parâmetros tais quais a diferença de temperatura entre os eletrodos, a concentração do par redox e a presença de água na solução, foram testados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PANORAMA GERAL DA PRODUÇÃO E CONSUMO ENERGÉTICO NO BRASIL E NO MUNDO

Energia é o principal ingrediente para o desenvolvimento socioeconômico de um país ou região estando direta ou indiretamente ligado à cadeia de produção, distribuição e no uso final de bens e serviços¹⁵. Sua produção e consumo podem ser utilizados como indicadores do estágio tecnológico e industrial e da qualidade de vida¹⁶. Quanto maior é o índice do consumo energético de um país tão maior é o seu desenvolvimento tecnológico e conseqüentemente maior é a expectativa de vida de sua população.

No ano de 2008, a população mundial chegava a aproximadamente 6,69 bilhões de habitantes e o consumo anual médio per capita era de 1,83 toneladas equivalentes de petróleo (tep), segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), onde cada tonelada equivalente de petróleo equivale a 10.000.000 kcal. Diariamente, consumia-se em média 50.137 kcal de energia por pessoa. Fazendo-se uma comparação entre a energia diária que uma pessoa necessita ingerir para suprir as suas necessidade fisiológicas que é de 2.000 kcal e a energia consumida diariamente, observa-se que 96% de toda a energia é empregada para outros fins, tais quais transporte, aquecimento, gastos residenciais e industriais além de perdas nos processos de transformação².

Adversamente, junto com todo o incremento da demanda energética vem a necessidade de fontes que sejam capazes de fornecer meios viáveis e práticos de produzi-la. Atualmente os combustíveis fósseis são as fontes primárias mais amplamente utilizadas nos mais diversificados ramos industriais e no transporte público e coletivo para obtenção de energia¹⁷. Entretanto, para que haja a transformação de energia a partir destes materiais, reações químicas ocorrem entre as moléculas do combustível fóssil e o oxigênio (reações de combustão) gerando energia sob a forma de calor e, indesejavelmente, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) como produtos finais da reação. Apesar dos combustíveis fósseis serem recursos naturais, eles são altamente poluentes e não são renováveis ao longo da escala de tempo humana, já que requerem milhares de anos para serem formados.

Com relação às perdas energéticas providas dos processos de transformação e armazenamento de energia, é impossível contê-las, uma vez que são inerentes dos próprios processos e estão condicionadas a efeitos termodinâmicos^{18,19}. Porém existem modos de minimizá-las buscando-se outros que sejam mais aprimorados e eficientes e que gerem a menor quantidade possível de resíduos.

Por esses e outros motivos o uso efetivo dos recursos energéticos, levando-se em consideração os atuais problemas de poluição ambiental tão reconhecidos globalmente advindos da utilização de combustíveis fósseis como matéria prima na obtenção de energia, tem sido discutido ao longo dos últimos anos. Como consequência desse fato, muitas fontes energéticas naturais alternativas às fósseis se disseminaram ao longo do tempo e foram intensamente investigadas, podendo-se citar a água, o vento, a radiação solar, a energia geotérmica e o hidrogênio³.

A Tabela I apresenta os últimos dados referentes à distribuição da energia primária no Brasil e no mundo distribuídas em duas classes: as não renováveis e as renováveis, e suas respectivas subcategorias¹⁷.

Infelizmente a grande maioria da energia produzida e consumida no mundo provém das fontes energéticas não renováveis (87%) como o petróleo, o gás natural e o carvão, como indicado pela Tabela I. Isto demonstra a importância da tomada de medidas para melhorar a tecnologia atual disponível utilizada para conversão energética.

Por outro lado, fica evidenciado a grande participação que os recursos energéticos renováveis têm no Brasil (45,2%) em comparação ao total mundial (12,9%), principalmente no que tange aos combustíveis renováveis e as hidrelétricas.

Nota-se também que ainda há um baixo investimento, tanto por parte do Brasil (0,1%) como no mundo em geral (0,7%), em sistemas conversores que utilizam radiação solar, potência geotérmica, energia eólica e fotovoltaica como fontes primárias de energia.

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL)²⁰, apenas 5 centrais geradoras solares fotovoltaicas encontram-se em operação no ano de 2011 gerando apenas 87 kW de potência em comparação às 1.457 usinas termelétricas que

compreendem uma produção de 30 TW de potência. Cita-se também a existência de 176 usinas hidrelétricas e 51 centrais geradoras eólicas que produzem 77 TW e 1 TW de potência, respectivamente.

Tabela I – Distribuição da energia primária no Brasil e no mundo em 2008.

Energia primária				Brasil	Mundo
Total, bilhões de tep				0,249	12,3
Participação das fontes	Não renováveis	Fósseis	Petróleo	39,1%	33,1%
			Gás natural	8,7%	21,1%
			Carvão	5,6%	27,0%
		Nuclear	1,5%	5,8%	
	Subtotal			53,4%	87,0%
	Renováveis	Convencional	Hidrelétrica	13,0%	2,2%
			Combustíveis renováveis	32,1%	10,0%
		Modernas	Geotérmica, solar, eólica, térmica, fotovoltaica...	0,1%	0,7%
			Subtotal		

Fonte: Agência Internacional de Energia – 2008¹⁷.

Aditivamente, entre os anos de 1998 e 2010, a ANEEL outorgou a construção de 124 centrais geradoras eólicas, 1 central geradora undielétrica e 21 usinas geradoras hidrelétricas. Mas estes empreendimentos ainda não tiveram suas construções iniciadas, o que pode indicar a falta de recursos financeiros ou uma falta de investimento por parte do governo.

2.2. CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS

Células termogalvânicas fazem parte dos dispositivos transdutores de energia solar e/ou térmica em energia elétrica que não necessitam de assistência mecânica. Mais especificamente podem ser subclassificadas quanto à natureza dos pares redox que são utilizados na sua confecção⁷, conforme mostrado no fluxograma da Figura 1.

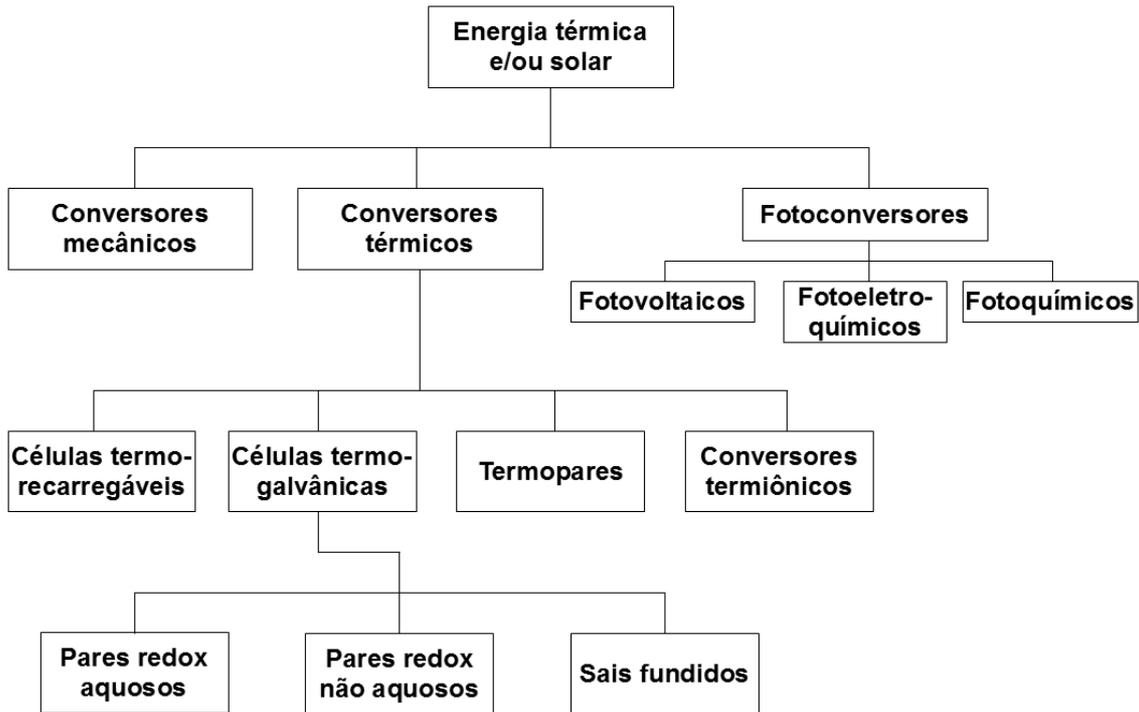


Figura 1 – Fluxograma da classificação dos vários tipos de transdutores utilizados para converter energia térmica ou solar em energia elétrica.

Elas também podem ser entendidas como uma classe híbrida de células secundárias e de células combustíveis. Do ponto de vista das células secundárias, tem-se uma célula galvânica que consome seus reagentes através de reações de oxirredução fornecendo energia para um circuito externo e é passível de regeneração. Porém, olhando pelo lado das células combustíveis, as células termogalvânicas operam através de uma diferença de temperatura imposta externamente entre os seus eletrodos e só cessará de funcionar no momento em que não houver mais uma fonte externa de calor.

Tecnicamente, classificam-se as células termogalvânicas como dispositivos eletroquímicos não isotérmicos que convertem calor diretamente em energia elétrica^{10,21,22} através de reações de oxirredução mediante a condição de um dos eletrodos atuar como um reservatório de calor e o outro eletrodo atuar como um sumidouro de calor.

Nestas células, uma força eletromotriz (FEM) inicial irá surgir entre os dois eletrodos pela ação de três fatores^{7,23}: (i) a diferença de temperatura entre os eletrodos, (ii) o potencial de junção térmica dos líquidos e (iii) o efeito dos termopares metálicos. Geralmente a FEM resultante dos efeitos (i) e (ii) é aproximadamente duas ordens de magnitude maior do que a resultante pelo efeito (iii).

No caso dos termopares metálicos, o aparecimento de uma diferença de temperatura entre dois metais conectados de composições diferentes acarretará no aparecimento de uma diferença de potencial. Analogamente nas células termogalvânicas, esta diferença de potencial irá surgir entre os eletrodos imersos em soluções de temperaturas diferentes, mesmo que estes eletrodos e as soluções sejam idênticos em composição. Este fenômeno é conhecido como efeito Seebeck⁷.

Ademais, o gradiente de temperatura e a diferença de potencial entre os eletrodos causará a termodifusão e a migração de um componente relativamente ao outro. Estes processos acarretarão na formação de um gradiente de concentração e num processo de difusão oposto à difusão térmica. Se for permitido ao sistema permanecer um tempo suficientemente longo neste regime, ele atingirá um estado estacionário (equilíbrio dinâmico) onde a difusão térmica e a difusão se equalizarão. O fenômeno da difusão térmica é chamado de efeito Soret^{24,25} e o estado de equilíbrio dinâmico atingido é chamado de equilíbrio de Soret. Quando o sistema atingir o estado quase estacionário, também irá estabelecer uma FEM que será diferente daquela apresentada no início^{8,23}.

Quando os dois eletrodos são ligados a um circuito externo, corrente e energia podem ser transferidas pelo sistema a este circuito em questão e assim converter parte do calor que flui do eletrodo quente para o eletrodo frio em energia elétrica^{7,9}. Neste caso, um composto é acumulado em um dos eletrodos onde uma reação de transferência de carga acontece entre os compostos/íons e os elétrons. No outro eletrodo, este mesmo composto/ion é consumido²¹.

As reações de oxirredução que ocorrem na célula termogalvânica, quando está operando em circuito fechado, podem ser representadas da seguinte maneira: no ânodo, um processo de oxidação irá ocorrer, onde uma espécie que se encontra sob a forma reduzida (*Red*) irá fornecer n elétrons para o eletrodo metálico e atingir a forma oxidada (*Ox*). Estes n elétrons irão percorrer o circuito externo e serão utilizados na reação de

redução que irá ocorrer no outro eletrodo, o cátodo, onde uma espécie oxidada irá aceitar esses n elétrons e atingir uma forma reduzida²⁶. As equações abaixo demonstram os processos separadamente.



Globalmente, o processo redox fará a interconversão entre as espécies oxidada e reduzida contanto que um par redox reversível seja utilizado na reação, pois os produtos formados em cada eletrodo irão sofrer processos migratórios e difusionais no interior da célula termogalvânica.

A Figura 2 apresenta um esquema de uma célula termogalvânica submetida a uma diferença de temperatura $T_2 - T_1$, onde T_2 é maior do que T_1 . Os eletrodos metálicos estão inseridos nas soluções eletrolíticas mantidas nas temperaturas T_1 (ânodo) e T_2 (cátodo). Entre os compartimentos dos eletrodos, ou seja, entre as posições x_1 e x_2 , há uma junção líquida que possui um gradiente de temperatura. A leitura da diferença de potencial é feita em T_0 conectando-se um potenciômetro aos fios ligando os dois eletrodos. As setas pontilhadas indicam que as espécies carregadas estão migrando naquela direção devido à presença do potencial elétrico. Se o circuito for fechado, corrente flui do ânodo em direção ao cátodo. As reações de oxirredução ocorrem na superfície dos eletrodos e, na Figura 2, dão-se nas posições x_a e x_c , indicando as superfícies do ânodo e do cátodo, respectivamente.

Quando a célula está no equilíbrio eletroquímico, ou seja, quando não há passagem de corrente (circuito aberto), o potencial dos eletrodos são ditados pela equação de Nernst²⁸. Então, as equações para os potenciais do cátodo (E_c) e do ânodo (E_a), quando estes não estão nos seus estados padrão, são dadas por:

$$E_c = E_c^\circ + \frac{RT_c}{nF} \ln Q \quad (\text{eq. 3})$$

$$E_a = E_a^\circ + \frac{RT_a}{nF} \ln Q \quad (\text{eq. 4})$$

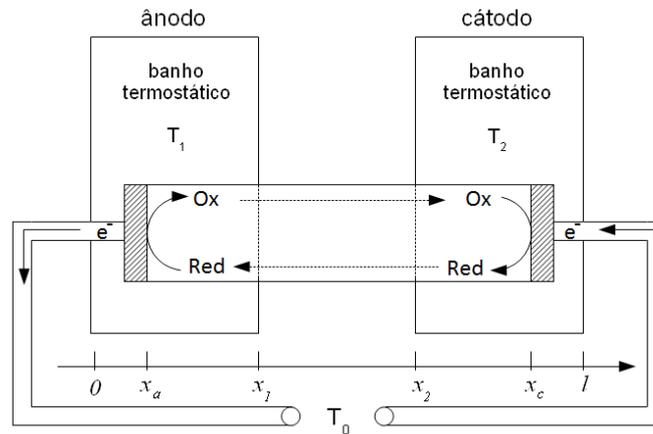


Figura 2 – Esquema representativo de uma célula termogalvânica composta por eletrodos metálicos. O ânodo está inserido em uma solução eletrolítica mantida numa temperatura T_1 e o cátodo está inserido em uma solução eletrolítica mantida numa temperatura T_2 . Entre os compartimentos dos eletrodos, distância entre x_1 e x_2 , há uma junção com um gradiente de temperatura. Em T_0 e entre os fios conectando os eletrodos está um potenciômetro. Adaptado de Ikeshoji⁶ e Hertz²⁷.

sendo o quociente de reação, Q , representado por:

$$Q = \frac{\prod a_{reagentes}^{\nu_i}}{\prod a_{produtos}^{\nu_i}} \quad (\text{eq. 5})$$

onde E_i° é o potencial padrão da semirreação redox, R é a constante dos gases, T_c e T_a são as temperaturas do cátodo e do ânodo, n é o número de elétrons envolvidos na semirreação, F é a constante de Faraday, a são as atividades dos reagente e produtos e ν_i seus respectivos coeficientes estequiométricos.

Por definição, o potencial de célula ($E_{célula}$) é a diferença entre o potencial do eletrodo catódico e do eletrodo anódico²⁹:

$$E_{célula} = E_c - E_a \quad (\text{eq. 6})$$

Convencionando-se que a leitura do potencial de célula em uma célula termogalvânica seja sempre realizada do eletrodo quente em relação ao eletrodo frio, pode-se ter dois casos distintos (sinais) para a diferença de potencial, os quais serão analisados separadamente:

Caso 1 – o potencial da célula termogalvânica é positivo. Neste caso, tem-se que $E_{célula} > 0$. Portanto, substituindo-se na equação (eq. 6), obtém-se:

$$E_{célula} = E_c - E_a > 0 \quad (\text{eq. 7})$$

$$E_c > E_a \quad (\text{eq. 8})$$

Deste modo, o potencial da semirreação de redução é mais positivo em relação ao potencial da semirreação de oxidação. Logo, como o potencial está sendo medido do eletrodo quente em relação ao eletrodo frio, a semirreação que ocorre no eletrodo quente é a de redução.

Caso 2 – o potencial da célula termogalvânica é negativo. Neste caso, tem-se que $E_{célula} < 0$, e, substituindo-se na equação (eq. 6), obtém-se:

$$E_{célula} = E_c - E_a < 0 \quad (\text{eq. 9})$$

$$E_c < E_a \quad (\text{eq. 10})$$

Ou seja, o potencial da semirreação de redução é mais negativo em relação ao potencial da semirreação de oxidação, indicando que a semirreação de oxidação é a que ocorre no eletrodo quente.

Como pode-se observar pela discussão e pelas equações anteriores, os potenciais dos eletrodos são dependentes da temperatura (o potencial é uma função da temperatura). A relação do potencial da célula em função da temperatura quando não há passagem de corrente, ou seja, quando a célula se encontra em circuito aberto, é conhecida como coeficiente de Seebeck e é expressa por^{7,23}:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T_2} \right)_{T_1 = \text{constante}} \quad (\text{eq. 11})$$

Muitos estudos teóricos a respeito de como obter o coeficiente de Seebeck para as células termogalvânicas foram realizados com base na termodinâmica dos processos irreversíveis, dando ênfase aos trabalhos de Agar⁸ e deBethune³⁰. Hertz e Ratkje²⁷ abordaram o mesmo fenômeno utilizando princípios da termodinâmica clássica, leis fundamentais da produção local de massa e energia e leis fenomenológicas da difusão e transporte de calor. Experimentalmente, bastante atenção foi dada à determinação destes valores para diferentes células termogalvânicas utilizando pares redox aquosos,

eletrólitos sólidos ou sais fundidos, como mostrado na extensa revisão feita por Chum e Ostertyoung²³.

Como citado por Bockris²⁶: *No desenvolvimento de um dispositivo produtor de energia, a variação do potencial da célula com a corrente da célula é tão importante quanto, se não mais importante, do que seu potencial de circuito aberto ou de equilíbrio.* Contudo, pouca atenção foi dada a essas células quando operando em circuito fechado, ou seja, em processo de descarga, sendo que na maioria dos casos foi utilizado o par redox aquoso ferricianeto/ferrocianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$)^{6,9,10,21,22} devido ao seu alto coeficiente de Seebeck ($-1,4 \text{ mV K}^{-1}$) e alta corrente de troca³¹. Outros pares redox aquosos citados são ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)⁵ e (Br_2/Br^-)⁴.

Aditivamente, encontram-se pouquíssimas referências a sistemas termogalvânicos empregando soluções eletrolíticas do tipo não aquosas nos bancos de dados atuais. Sendo assim, existe uma lacuna na pesquisa dessas células e abre-se um leque de oportunidades para a compreensão e desenvolvimento desses sistemas eletroquímicos.

2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos fazem parte de uma classe especial dos sais fundidos, sendo classificados como sais que se apresentam no estado líquido a uma temperatura inferior a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{12,32,33}. Geralmente são constituídos por cátions orgânicos e ânions inorgânicos^{34,35}. A propriedade de baixo ponto de fusão que estes sais apresentam é devido a eles possuírem uma capacidade coordenante muito pequena¹¹, tornando-os incapazes de formar retículos cristalinos tais como os observados para os sais inorgânicos em geral. Outras propriedades que tornam os líquidos iônicos tão interessantes são sua: pressão de vapor desprezível, não inflamabilidade, elevada condutividade iônica, estabilidade térmica e química e ampla janela eletroquímica de trabalho^{11,36-39}.

Mesmo que a pesquisa na área dos líquidos iônicos tenha sido aprofundada apenas recentemente, estes sais não são uma novidade, tendo a descrição de síntese do nitrato de etilamônio, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, com ponto de fusão de apenas 12 °C datada de 1914⁴⁰. Na década de 50, líquidos iônicos baseados no cátion alquilpiridíneo e nos ânions da família dos cloroaluminatos foram desenvolvidos para aplicações em eletroquímica⁴¹, porém tinham aplicação limitada devido à redução do cátion na presença de concentrações elevadas de AlCl_3 ^{42,43}. Estas limitações foram superadas no início dos anos 80 ao substituir o cátion alquilpirrolidíneo pelo cátion dialquilimidazólio⁴². Uma desvantagem destes líquidos iônicos constituídos por cloroaluminatos é que eles apresentam alta reatividade com a água, se decompondo e produzindo HCl ³⁴. Na Figura 3 encontram-se as estruturas dos cátions piridíneo e imidazólio assim como os radicais alquila mais utilizados em suas sínteses como líquidos iônicos.

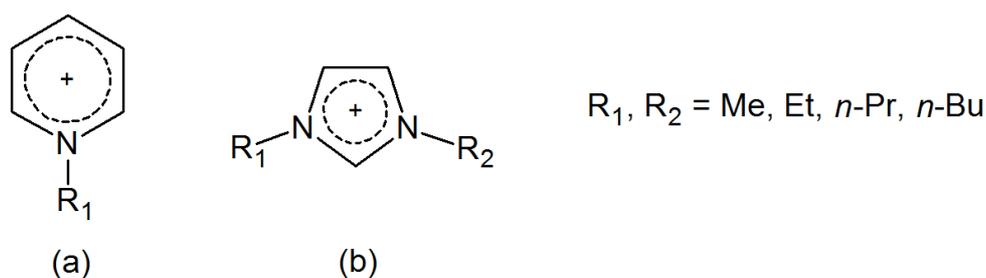


Figura 3 – Fórmulas estruturais dos cátions (a) piridíneo e (b) imidazólio assim como alguns radicais alquila geralmente encontrados nos líquidos iônicos.

Uma nova gama de líquidos iônicos surgiu ao trocar-se os ânions até então utilizados por ânions estáveis em água, tais quais o tetrafluoroborato (BF_4^-), o hexafluorofosfato (PF_6^-), o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}) e o acetato (AcOO^-)³⁴. Essa classe de líquidos iônicos passou a ser conhecida como líquidos iônicos estáveis em água (*water stable ionic liquids*), uma vez que eram altamente estáveis frente a hidrólise⁴⁴.

Mesmo pelo fato do hidrogênio ligado ao carbono número 2 (C2) do anel imidazólio ter caráter ácido, a desprotonação nesta posição levando à formação de carbeno ocorre somente em pH alcalino⁴⁵. Em meios neutro e ácido, os líquidos iônicos do tipo alquilimidazólio são bastante estáveis. Verificou-se que estes líquidos iônicos

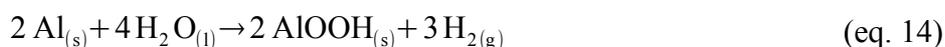
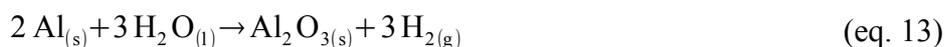
possuem forças coulombianas fracas⁴⁶ e formam um estado agregado com estrutura tridimensional através de ligações de hidrogênio entre cada cátion imidazólio com outros três ânions⁴⁷.

Em eletroquímica, Faraday foi pioneiro no uso de sais fundidos em seus estudos⁴⁷, porém a alta temperatura de trabalho limitava as suas aplicações. Portanto, devido às propriedades dos líquidos iônicos, eles ganharam bastante atenção na área da eletroquímica, podendo-se citar o seu uso em capacitores^{46,48,49,50,51}, baterias^{36,52,53}, células combustíveis⁵⁴⁻⁵⁷, células solares⁵⁸, células fotoeletroquímicas⁵⁹⁻⁶¹, eletrodeposição⁶²⁻⁶⁴ e sensores eletroquímicos⁶⁵.

Abraham *et al*⁶⁶ mediram o coeficiente de Seebeck para uma série de líquidos iônicos utilizando como par redox o iodeto/tri-iodeto (I^-/I_3^-) e verificaram que estes eletrólitos podem permitir o desenvolvimento de células termoeletroquímicas para a geração de energia elétrica a partir de fontes de calor na faixa de 100-150 °C.

2.4. ALUMÍNIO

O alumínio é um metal altamente reativo, principalmente com o oxigênio, com o qual forma um óxido, geralmente *alumina*, que se apresenta sob uma variedade de formas cristalográficas. A forma mais comum é a α - Al_2O_3 , que é chamada de corundum. Porém, o óxido de alumínio (Al_2O_3) pode ser encontrado nas formas: β - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , ρ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 ^{67,68}. Quando da presença de água ou umidade, formas hidratadas de óxidos ou hidróxidos podem aparecer dependendo das condições. Reações secundárias entre o filme de óxido presente na superfície do eletrodo de alumínio e a água também podem ocorrer como representado pelas equações abaixo⁶⁹:





Apesar de sua alta reatividade, a sua superfície rapidamente fica recoberta com uma fina camada de óxido amorfo, da ordem de nanômetros, muito porosa e que protege pouco o alumínio⁷⁰. Mas essa camada pode crescer dependendo do tempo e do meio ao qual estiver exposto, chegando à espessura de 0,01 μm , o que basicamente lhe confere uma boa estabilidade química frente a processos corrosivos⁷¹.

Quando ocorre a hidratação do óxido de alumínio, a proteção conferida ao metal também diminui, sendo que a película formada pelo óxido se encontra em camadas, onde a camada que está em contato com o metal é anidra e amorfa e a camada mais externa está hidratada devido à hidrólise superficial do óxido⁷⁰. Porém, quando se submete o alumínio a um processo de anodização, a bicamada formada é constituída internamente por uma compacta camada de Al_2O_3 anidro na forma cristalina⁷² e externamente por uma camada amorfa de óxido hidratado⁷³ e o material resultante apresenta características dielétricas, ou seja, é altamente resistente à passagem de corrente.

O alumínio é amplamente utilizado como material para a construção de capacitores justamente pela característica dielétrica da camada de óxido formada no processo de anodização⁵⁰. Entretanto, isso não é desejável para a aplicação em baterias e dispositivos análogos pois aumentaria enormemente a resistência à transferência de carga na superfície dos eletrodos. Sendo assim, deve-se remover essa camada mais espessa de óxido permitindo que a superfície do alumínio fique mais exposta à solução eletrolítica, o que pode ser obtido através de polimento mecânico. Entretanto, deve-se verificar se existe um processo corrosivo dessa superfície na presença do eletrólito a ser utilizado.

Garcia e Armand⁷³ avaliaram a ação do líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imidato de etil-metil-imidazólio (EMINTf₂) no metal alumínio com 99,99% de pureza e verificaram que não houve corrosão. De maneira similar, Bermúdez *et al*⁷⁴ estudaram a interação da superfície da liga de alumínio Al 2011 (liga de Al-Cu da série 2000) na presença de uma série de líquidos iônicos, sete ao total, derivados do cátion imidazólio. Após manter a liga de alumínio em imersão nos

diferentes líquidos iônicos em contato com o ar e em temperatura ambiente durante um período de 30 dias, verificou-se que não houve corrosão, indicando a alta resistência dessa liga. O mesmo comportamento foi verificado em testes de erosão-corrosão para as ligas Al 2011, Al 6061 (liga de Al-Mg-Si da série 6000) e Al 7075 (liga de Al-Zn da série 7000) quando imersas em solução de tetrafluoroborato de etil-metil-imidazólio (EMIBF₄) 90% em água com partículas de α -alumina na concentração de 80 g L⁻¹ mantendo as misturas sob agitação de 400 rpm.

Deste modo, tanto o metal alumínio quanto suas ligas apresentam-se como uma possível alternativa para a aplicação em sistemas termoconversores de energia, diga-se células termogalvânicas, que empreguem líquidos iônicos como meios eletrolíticos.

2.5. REAÇÕES DO PAR REDOX

A hidroquinona (QH₂) sofre oxidação em meio aquoso (alcalino, neutro ou ácido) em eletrodos sólidos de modo a formar 1,4-benzoquinona (Q) através de uma transferência heterogênea de dois elétrons e a formação do intermediário semiquinona conforme as seguintes reações⁷⁵:



Em meios não aquosos, vários foram os mecanismos reportados na literatura a respeito do processo de oxidação da hidroquinona, sendo este dependente das condições experimentais tais quais o solvente, os valores de pH e o efeito miscelar. Aditivamente, o material do eletrodo e seu envelhecimento também apresentam influência no comportamento eletroquímico e mecanístico⁷⁶. Na Figura 4, encontram-se as possíveis estruturas da hidroquinona e seus intermediários de reação durante o processo de oxidação.

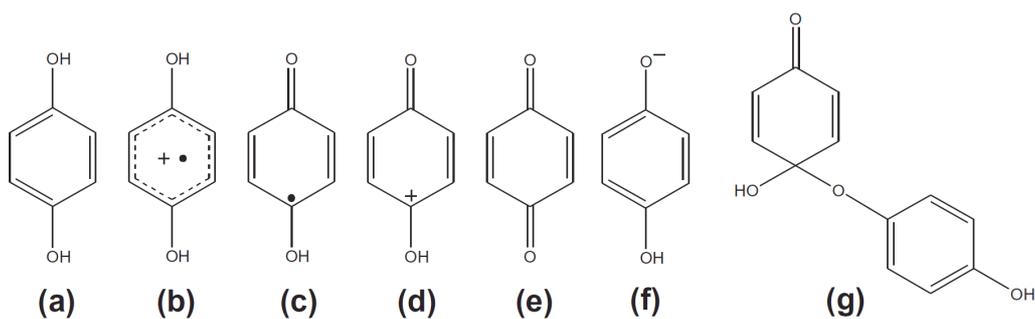


Figura 4 – Estruturas da hidroquinona e seus intermediários durante reação de oxidação: (a) QH_2 , (b) $\text{QH}_2^{\bullet+}$, (c) QH^{\bullet} , (d) QH^+ , (e) Q , (f) QH^- , (g) $(\text{QH})_2$. Adaptado de Wang *et al*⁷⁶.

Outro fator muito importante que está relacionado ao mecanismo da reação é a atividade dos íons H^+ quando da redução da 1,4-benzoquinona à hidroquinona. Em meio a um excesso de prótons em solução, a 1,4-benzoquinona sofre redução através das seguintes etapas⁷⁶:



Entretanto, quando não há prótons o suficiente em solução, outra reação de redução pode ocorrer, sendo esta associada à seguinte reação⁷⁶:



Portanto, observa-se que existe uma complexidade no processo de oxirredução da hidroquinona, pois a reação não se dá somente pela perda ou ganho de elétrons, mas também pela desprotonação e protonação das espécies envolvidas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Soluções eletrolíticas

Para o preparo das soluções eletrolíticas utilizadas nas células termogalvânicas, empregaram-se dois líquidos iônicos distintos como solvente e eletrólito, a saber, tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIBF₄) e bis(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo (BMPNTf₂). As sínteses dos líquido iônicos se deram no Laboratório de Catálise Molecular da Universidade Federal do Rio Grande do Sul conforme descrito por Cassol *et al*⁷⁷ e por MacFarlane *et al*⁷⁸ e encontram-se no Anexo A. Como par redox, utilizou-se a quinidrona, uma mistura equimolar de 1,4-benzoquinona, Q, e hidroquinona, QH₂. As concentrações molares de quinidrona foram de $30,0 \times 10^{-3}$ e $60,0 \times 10^{-3}$ mol kg⁻¹. A Figura 5 mostra as fórmulas estruturais dos líquidos iônicos e do par redox. Adições crescentes de água (destilada e deionizada) na composição foram feitas de modo a ter as concentrações de 0; 3,70; 7,40 ou 11,10 mol kg⁻¹. Todas as soluções foram preparadas pesando-se as devidas quantidades dos reagentes em uma balança analítica Sartorius BL210S. As diferentes soluções foram nomeadas da seguinte forma, LIa-Qb-Hc, onde *a* corresponde ao líquido iônico, *b* corresponde à concentração molal de quinidrona e *c* corresponde à concentração molal de água. A Tabela II apresenta as diferentes composições utilizadas no preparo das soluções.

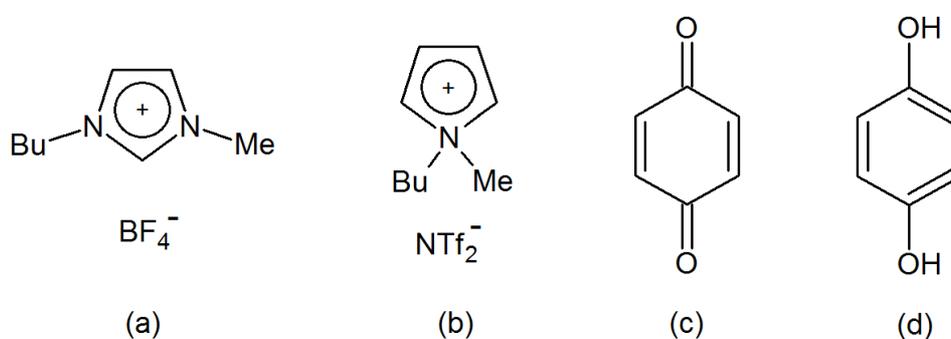


Figura 5 – Fórmulas estruturais dos líquidos iônicos: (a) BMIBF₄ e (b) BMPNTf₂ e do par redox: (c) 1,4-benzoquinona e (d) hidroquinona.

Tabela II – Composição das soluções empregadas nas células termogalvânicas.

Nome	Líquido iônico	Concentração de quinidrona mmol kg ⁻¹	Concentração de água mol kg ⁻¹
LI1-Q0-H0	BMIBF ₄	0	0
LI1-Q0-H7,4			7,4
LI1-Q30-H0		30,0	0
LI1-Q30-H3,7			3,70
LI1-Q30-H7,4			7,40
LI1-Q30-H11,1			11,10
LI1-Q60-H0		60,0	0
LI1-Q60-H3,7			3,70
LI1-Q60-H7,4			7,40
LI1-Q60-H11,1			11,10
LI2-Q30-H0	BMPNTf ₂	30,0	0
LI2-Q60-H0		60,0	0

Todos os métodos eletroquímicos utilizados foram aplicados através de um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT30 dotado do software GPES (General Purpose Electrochemical System). A semicélula quente foi utilizada como eletrodo de trabalho. O contraeletrodo e o eletrodo de referência foram curto-circuitados na semicélula fria.

3.1.2. MODELO DA CÉLULA TERMOGALVÂNICA

Todos os dados apresentados no trabalho referem-se à célula termogalvânica descrita abaixo e representada na Figura 6. Esta célula é uma célula aberta que permite um equilíbrio barostático com o meio externo. Ela foi confeccionada de metal alumínio 99,9% e está dividida em duas semicélulas: uma semicélula quente (parte interna) e uma semicélula fria (parte externa). Os eletrodos eram o próprio corpo de cada semicélula. O eletrodo quente possui diâmetro de 10 mm e o diâmetro interno do eletrodo frio é de 12,45 mm. A distância entre os mesmos é, portanto, de 1,23 mm. Este sistema apresenta uma configuração de eletrodos paralelos verticalmente. A área útil dos eletrodos varia

em função da quantidade de solução em contato. Para o aquecimento da semicélula interior utilizou-se uma resistência elétrica que foi ajustada para manter a temperatura desta constante (70 °C ou 90 °C) através de um controlador NOVUS modelo N2000. A semicélula exterior estava imersa em água e foi mantida numa temperatura fixa e constante de 30 °C ou 40 °C mediante o uso de um banho termostático NESLAB modelo RTE 17. As medidas de temperatura foram realizadas com o auxílio de termopares em um controlador NOVUS modelo N480D. As medidas eletroquímicas foram realizadas ligando-se os jacarés do potenciostato conectores da célula.

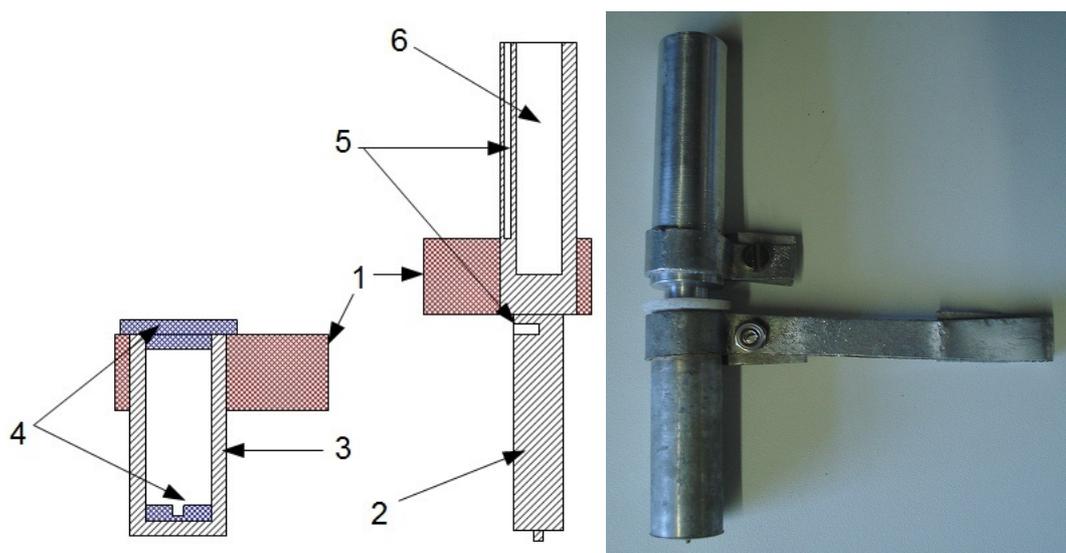


Figura 6 – Esquema do corte seccional e foto da célula termogalvânica confeccionada em alumínio. (1) conectores dos eletrodos das semicélulas; (2) semicélula quente; (3) semicélula fria; (4) junções de Teflon®; (5) orifícios para os termopares; (6) orifício para a inserção da resistência elétrica.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Tratamento da superfície dos eletrodos

Os eletrodos de alumínio sofreram tratamento superficial antes das células serem montadas para análise. O tratamento consistiu de desengorduramento com acetona e posterior polimento com lixas de granulometria 1200 e 2000, respectivamente. Após

polimento, os eletrodos foram lavados com água (destilada e deionizada) e novamente com acetona. Deixou-se o solvente evaporar totalmente para prosseguir com a montagem das células.

3.2.2. Variáveis exploradas

Procedeu-se com a análise do efeito das seguintes variáveis no desempenho das células termogalvânicas: configuração e modelo das células, concentração do par redox e concentração de água nas soluções eletrolíticas (descritas na Seção 3.1.1), tipo de líquido iônico e diferença de temperatura entre os eletrodos. As diferenças de temperatura aplicadas entre os eletrodos foram $\Delta T = 30$ K e $\Delta T = 60$ K. Para $\Delta T = 30$ K, a temperatura do eletrodo frio (θ_f) foi mantida em 40 °C e a temperatura do eletrodo quente (θ_q) foi mantida em 70 °C. No caso em que $\Delta T = 60$ K, as temperaturas dos eletrodos frio e quente eram $\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C, respectivamente.

Primeiramente fizeram-se experimentos utilizando-se a célula termogalvânica contendo quinidrona nas concentrações de $30,0 \times 10^{-3}$ molal e $60,0 \times 10^{-3}$ molal em BMIBF₄ e água nas concentrações de 0 molal, 3,7 molal, 7,4 molal e 11,1 molal submetidas a uma diferença de temperatura de 60 K, sendo $\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C.

Após otimizar o sistema para essa diferença de temperatura, escolheram-se as duas soluções que forneceram os melhores resultados para trabalhar-se em uma outra faixa de temperatura. Sendo assim, com o intuito de verificar a influência do ΔT entre os eletrodos no comportamento e desempenho das células termogalvânicas utilizando alumínio como eletrodos, trabalhou-se com os eletrodos frio e quente nas temperaturas de 40°C e 70°C, respectivamente.

Os sistemas estudados com a diferença de temperatura 30 K foram os contendo as soluções compostas pelo par redox nas concentrações 30,0 mmolal e 60,0 mmolal e água na concentração 7,4 molal, ambos em líquido iônico BMIBF₄.

3.2.3. Ensaio eletroquímico

Para a análise do desempenho e das características das células termogalvânicas, estas foram submetidas a vários ensaios eletroquímicos, sendo estes: (i) potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo, (ii) curvas de voltametria linear, (iii) cronopotenciometria galvanostática, (iv) cronoamperometria e (v) curvas de carga/descarga. Em todos estes ensaios os eletrodos auxiliar e de referência estavam curto-circuitados e seus métodos são descritos a seguir. O perfil do par redox nas diferentes soluções utilizadas e dos líquidos iônicos foi estudado através de experimentos de voltametria cíclica, onde o procedimento e o método são descritos separadamente na sequência.

Potencial de circuito aberto: O potencial de circuito aberto para os diferentes sistemas (células termogalvânicas empregando as diferentes soluções e ΔT) foi monitorado durante um período de 2 horas de modo que o sistema tivesse tempo suficiente para atingir o equilíbrio ou chegar próximo a este.

Voltametria linear: Para os ensaios de voltametria linear, partiu-se do PCA das células termogalvânicas e variou-se linearmente o potencial, através de um potenciostato, até se atingir o potencial de mesmo valor em módulo mas de sinal contrário ao do PCA, simulando um processo de descarga da célula. Durante esta varredura de potencial, leu-se as respostas correspondentes de intensidade de corrente. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV s^{-1} , pois permitia uma resposta mais suave do sistema.

Cronopotenciometria galvanostática: Neste método, procede-se com a extração de uma determinada quantidade fixa de corrente durante um período de tempo predeterminado (100 s ou 30 min) fazendo-se a leitura do potencial da célula em função deste. Os valores de corrente utilizados provêm dos ensaios voltamétricos. Primeiramente, extrai-se três valores diferentes de corrente durante 100 segundos cada, sendo o último valor o correspondente ao valor máximo de corrente extraível. Num experimento consecutivo, extrai-se corrente com valor equivalente à metade do valor máximo durante 30 minutos.

Cronoamperometria: Durante este método lê-se da intensidade de corrente em função do tempo (100 s para cada potencial) quando uma determinada diferença de potencial é aplicada na célula termogalvânica. As diferenças de potencial aplicadas são: o PCA, 0 mV e um potencial perto ao do PCA com sinal contrário.

Curvas de carga/descarga: As curvas de carga/descarga possuem duas etapas distintas em cada ciclo. Primeiramente faz-se a extração de uma quantidade fixa e predeterminada de corrente durante um certo período de tempo. Logo após, cessa-se a extração de corrente e é permitido ao sistema voltar ao seu estado de circuito aberto. Durante todo o processo, procede-se com medidas do potencial da célula em função do tempo. Ao total, realizaram-se cinco ciclos de medidas para cada sistema.

Voltametrias cíclicas: Nesta técnica, o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é variado linearmente em função do tempo. Parte-se de um dado valor inicial, E_0 , e varre-se o potencial até um outro valor, E_1 , estipulado com uma velocidade v . Quando este potencial é atingido, inverte-se o sentido da varredura até que o potencial atinja um valor E_2 . Então, a varredura é invertida novamente até que o potencial chegue ao seu valor inicial, E_0 . Durante esta variação, um sinal de intensidade de corrente é obtido como resposta e é gravado em função do potencial aplicado.

Quando o potencial aplicado aumenta no sentido anódico (valores positivos de potencial) então um pico de corrente referente a um processo de oxidação geralmente é observado. O mesmo ocorre na região de potenciais catódicos, onde o pico de corrente resulta de um processo de redução.

Para realização dos ensaios de voltametria cíclica, utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos onde placas de platina (Pt) foram utilizadas como eletrodos de trabalho e contraeletrodo para remover a interferência de reações paralelas com o substrato metálico. Um fio de Pt foi empregado como eletrodo de quasi-referência (EQRPt). A janela eletroquímica de trabalho foi de -1,0 V (EQRPt) a +1,0 V (EQRPt). A voltametria foi iniciada partindo-se sempre do potencial de circuito aberto do sistema com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EVOLUÇÃO DA CONFECÇÃO DAS CÉLULAS TERMOGALVÂNICAS

Antes de chegar-se no modelo final da célula termogalvânica (Figura 6) utilizada para a realização dos experimentos eletroquímicos, foram confeccionadas outros três modelos que não se mostraram adequados para o uso das soluções de líquidos iônicos, pois apresentaram alguns problemas, sendo vazamento do líquido iônico o mais importante. Ademais, as células que foram construídas utilizando-se aço inoxidável como corpo demoravam muito até estabilizar a temperatura onde a resistência elétrica era inserida. A seguir, uma breve discussão será dada a respeito de como os modelos das células evoluíram até se atingir a versão que se considerou a melhor num contexto geral.

Em um primeiro momento, os estudos foram feitos utilizando-se uma célula idêntica à reportada por Gonçalves e Ikeshoji^{5,21}. O material utilizado para a sua confecção foi o aço inoxidável e sua representação esquemática é dada na Figura 7. Os eletrodos utilizados eram placas de alumínio com 99,9% de pureza e área útil de cada eletrodo (quente e frio) era de 0,95 cm². Este sistema apresenta uma configuração de eletrodos paralelos horizontalmente, sendo que o eletrodo quente se encontra na parte inferior e o eletrodo frio na parte superior. A separação dos eletrodos era feita através do uso de um anel de Teflon® com diâmetro de 1,10 cm e com dois orifícios laterais para permitir a expansão da solução. O espaçamento entre os dois eletrodos era de 2,5 mm em função da espessura do anel. A semicélula quente era aquecida através de uma resistência elétrica que foi ajustada para manter a temperatura do eletrodo constante em 70 °C ou 90 °C através de um controlador de temperatura. A semicélula fria foi mantida numa temperatura fixa e constante de 30 °C ou 40 °C mediante o uso de um banho termostaticado.

O principal problema que foi enfrentado neste modelo de célula foi a respeito do vazamento da solução através do anel de Teflon®. Como este anel apresentava orifícios laterais que serviam para a injeção da solução eletrolítica e como respiradouro para possibilitar a expansão da solução quando aquecida, pensou-se inicialmente que o vazamento se dava por ali. Entretanto, mesmo substituindo-se estes anéis por outros que

eram ausentes de orifícios, ainda observava-se vazamento durante os experimentos, o que causava alteração nos valores que estavam sendo medidos. Para tentar melhorar este problema, tentou-se utilizar *o-rings* confeccionados de Viton®, entretanto, com o passar do tempo, durante os experimentos, estes acabavam expandindo devido à ação da temperatura, da compressão exercida pelos eletrodos e do aumento da pressão interna na solução. Outro ponto desfavorável deste sistema se deu em relação ao tempo necessário para aquecer a semicélula quente e manter a temperatura estável.

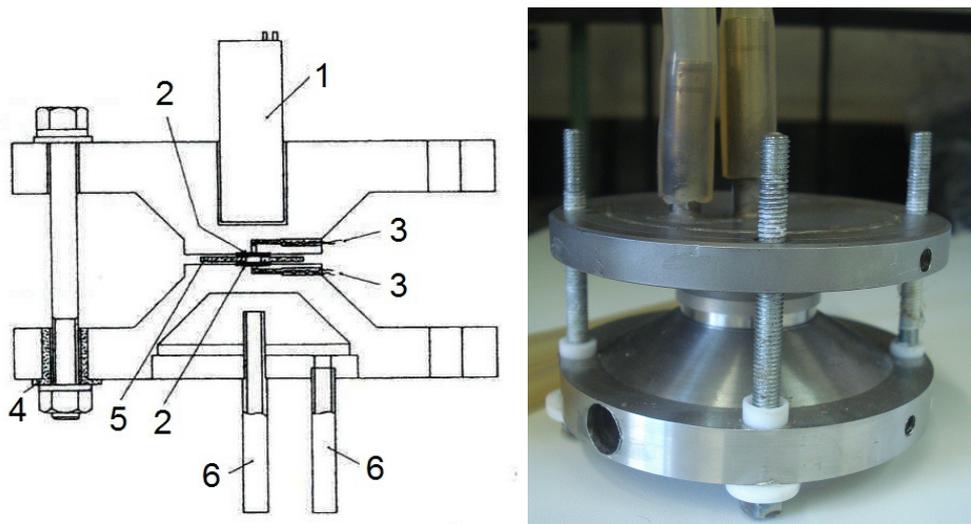


Figura 7 – Esquema e foto da célula termogalvânica confeccionada em aço inoxidável. (1) resistência elétrica, (2) eletrodos de alumínio, (3) termopares, (4) isolantes de Teflon®, (5) anel de Teflon® ou Viton®, (6) circulação de água termostatzada.

Durante a utilização da célula anterior, um novo modelo foi desenhado para melhorar o problema de condutividade e estabilidade térmica, onde o material do corpo da célula utilizado para sua confecção foi o alumínio em substituição ao aço inox. A Figura 8 apresenta o esquema desta segunda célula termogalvânica. O ajuste e controle da temperatura do eletrodo quente foi realizado como descrito anteriormente. Igualmente, o eletrodo frio teve sua temperatura controlada passando-se água termostatzada diretamente pela semicélula fria conforme indicado na figura. Os eletrodos utilizados foram os mesmos da célula anterior apresentando a mesma configuração e espaçamento. Para a retenção da solução de líquido iônico, utilizaram-se também anéis de Teflon® ou de Viton®.

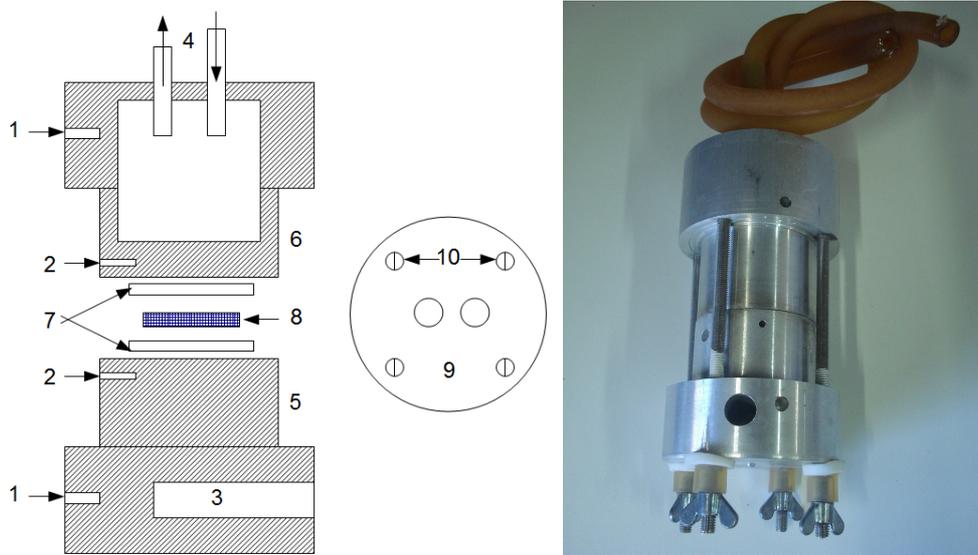


Figura 8 – Corte seccional e foto da célula termogalvânica confeccionada em alumínio. (1) encaixes dos pinos banana para conexão do potenciostato; (2) orifícios para os termopares; (3) orifício para a inserção da resistência elétrica; (4) entrada e saída da água termostatzada; (5) semicélula quente; (6) semicélula fria; (7) eletrodos de alumínio; (8) anel de Teflon® ou Viton®; (9) vista superior da célula; (10) parafusos para fechamento da célula.

A troca do aço inox pelo alumínio como material para a construção da célula melhorou consideravelmente o problema da condutividade e estabilidade térmica do sistema, embora tendo permanecido o outro, o do vazamento. Sendo assim, ao invés de trabalhar-se com placas planas de alumínio como eletrodos, fabricaram-se discos de alumínio também com 99,9% de pureza, os quais continham sulcos internos que permitiam o encaixe exato do anel de Viton® no seu interior, como pode ser visto na Figura 9. Deste modo, a solução eletrolítica era inserida no interior do anel e os discos eram então encaixados. Contudo, notou-se que esta tática só se mostrou eficiente para utilizar com as soluções eletrolíticas que não apresentavam água em solução. Para todos os outros casos, a pressão interna aumentava de tal forma que inevitavelmente ocorria a expansão do anel durante o experimento.



Figura 9 – Foto dos discos de alumínio puro utilizados como eletrodos na célula apresentada na Figura 8.

Projetou-se, então, uma célula que supostamente seria capaz de suportar a pressão gerada internamente pela solução eletrolítica. O material utilizado na sua fabricação também foi o alumínio, pois queria-se manter a excelente propriedade de condução térmica. No lugar de inserir-se placas de alumínio para serem utilizadas como eletrodo, o próprio corpo da célula atuaria como os eletrodos. Para isso, a célula possuía um pino em forma de rosca que se projetava de cada semicélula, conforme indicado na Figura 10. Cilindros de Teflon® foram desenvolvidos de forma que os pinos pudessem ser rosqueados adequadamente em seu interior. Primeiramente, rosqueava-se uma das semicélulas no cilindro de Teflon®. Logo após, inseria-se a solução eletrolítica no seu interior e rosqueava-se a outra semicélula. O controle da temperatura, o aquecimento e o resfriamento de cada semicélula era feito exatamente como nas outras células descritas anteriormente.

Apesar de todas as modificações propostas, continuou-se observando vazamento da solução eletrolítica, a qual era evidenciada ao se desmontar o sistema. Ou seja, a solução eletrolítica ainda era capaz de percolar toda a junção entre a rosca helicoidal do Teflon® e do pino da célula. O que sugeriu que fosse feita uma célula onde a expansão da solução eletrolítica não causa-se problemas operacionais como vazamento. Conseqüentemente, optou-se por utilizar uma célula de forma cilíndrica que fosse aberta e permitisse a expansão da solução onde o corpo externo atuasse como um dos eletrodos e um segundo corpo cilíndrico adaptado internamente atuasse como o outro eletrodo. Logo, chegou-se no modelo final da célula termogalvânica (Figura 6) como apresentado e descrito na seção 3.1.2.



Figura 10 – Foto da célula termogalvânica com eletrodos em forma de rosca.

Portanto, os experimentos foram realizados com a última célula termogalvânica confeccionada. A partir deste momento, todos os resultados são referentes à célula termogalvânica apresentada na Figura 6 na Seção 3.1.2.

4.2. AVALIAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS E DO PAR REDOX QUINIDRONA

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados com a finalidade de avaliar a influência da presença de água no perfil do processo de oxirredução do par redox quinidrona em meio ao líquido iônico BMIBF₄. Escolheu-se trabalhar com o metal Pt para que não houvessem possíveis reações paralelas que poderiam interferir no processo de oxirredução das soluções.

Na Figura 11, apresentam-se as curvas voltamétricas obtidas para diferentes soluções do líquido iônico BMIBF₄ em platina *versus* EQRPt com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, sendo estas: líquido iônico puro (BMIBF₄); líquido iônico e água na concentração 7,4 molal (LI1-Q0-H7,4); líquido iônico e quinidrona na concentração 60 mmolal (LI1-Q60-H0) e líquido iônico, quinidrona e água nas concentrações 60 mmolal e 7,4 molal, respectivamente (LI1-Q60-H7,4).

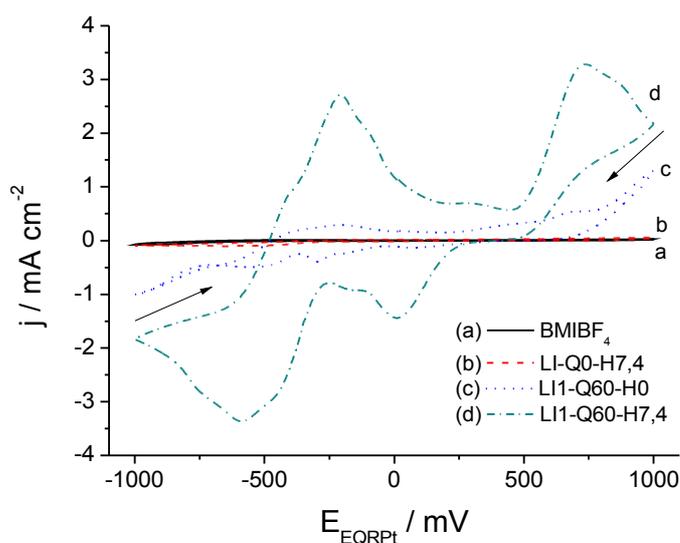


Figura 11 – Curvas de voltametria cíclica em eletrodo de Pt *versus* EQRpt das soluções: (a) BMIBF₄; (b) LI1-Q0-H7,4; (c) LI1-Q60-H0; (d) LI1-Q60-H7,4. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente, ensaio estático.

Analisando-se os voltamogramas, verifica-se que só a presença de água no líquido iônico (solução LI1-Q0-H7,4) não altera significativamente as características do sistema, apresentando apenas um leve aumento das densidades de corrente nas regiões anódica e catódica. Já para a curva voltamétrica da solução LI1-Q60-H0 sob platina, nota-se que há um ganho de 2 ordens de magnitude na densidade de corrente, evidenciando a ocorrência dos processos de oxidação e redução do par redox neste meio.

Porém, como mostrado no voltamograma da solução LI1-Q60-H7,4, observa-se a água exerce grande influência no processo de oxirredução do par redox, uma vez que as densidades de corrente aumentam ainda mais (3 ordens de magnitude em relação ao líquido iônico puro ou hidratado). Além do mais, também há uma modificação do perfil da curva voltamétrica, o que fica evidenciado pelo aparecimento de um maior número de picos, tanto de oxidação como de redução. Isto pode servir de indício para uma possível modificação do mecanismo da reação de oxirredução da quinidrona em presença da água, onde um maior número de intermediários pode estar sendo formado.

Aditivamente, segundo Katsounaros *et al*⁹, soluções que não são suficientemente tamponadas (concentração inferior a 10^{-2} M do agente tamponante) ou onde a concentração de íons H^+ não é suficientemente elevada (pH acima de 4), alteram significativamente os valores do pH efetivo de superfície, ou seja, o pH na interface eletrodo/solução. Deste modo, a presença de diferentes quantidades de água em solução de $BMIBF_4$ pode estar alterando os valores do pH de superfície, onde a concentração superficial de íons H^+ será modificada e as taxas das reações de oxirredução do par redox quinidrona poderão ser alteradas.

4.3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DA CÉLULA TERMOGALVÂNICA CONTENDO DIFERENTES SOLUÇÕES DE LÍQUIDO IÔNICO $BMIBF_4$ OPERANDO COM DIFERENÇA DE TEMPERATURA DE 60 K E 30 K ENTRE OS ELETRODOS

4.3.1. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo

Nestes experimentos analisou-se a variação do potencial de circuito aberto (PCA) em função do tempo (cronopotenciometria) para as diferentes soluções, onde experimentos foram realizados até que o sistema atingisse um estado de quase equilíbrio. As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados obtidos para os diferentes sistemas estudados, mantendo-se a diferença de temperatura entre os eletrodos em 60 K, sendo $\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C.

Todos os sistemas atingiram valores de PCA que se mantiveram estáveis após decorrido um certo período de tempo, sendo este geralmente inferior a duas horas. O tempo necessário para que ocorra a estabilização deste potencial (PCA) dá-se em função do sistema carregar a dupla camada elétrica e atingir o estado quase estacionário, ou seja, o tempo necessário para que ocorra a equalização dos processos de difusão térmica, devido ao gradiente de temperatura entre os eletrodos, e de difusão, devido ao gradiente de concentração^{8,23}. Assim, os diferentes sistemas alcançaram o equilíbrio de Soret em um tempo médio de duas horas.

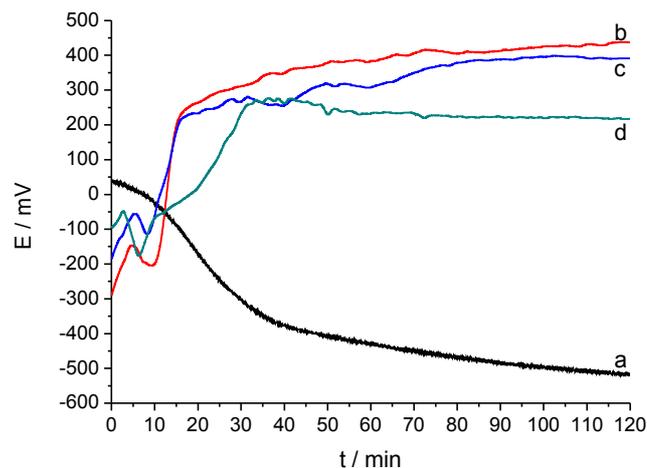


Figura 12 – Variação do potencial de circuito aberto *versus* tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H0; (b) LI1-Q30-H3,7; (c) LI1-Q30-H7,4; (d) LI1-Q30-H11,1. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

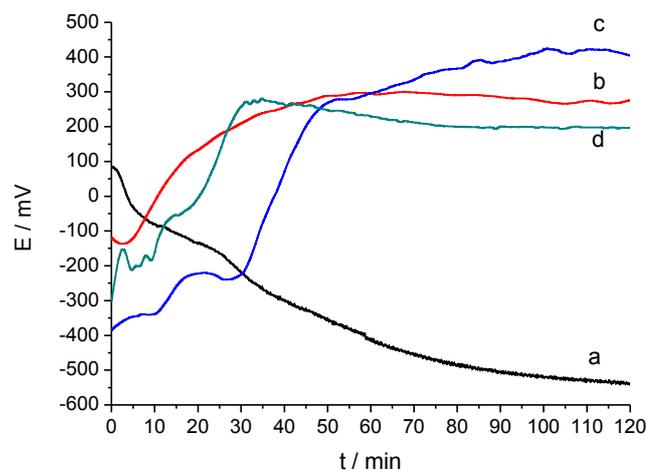
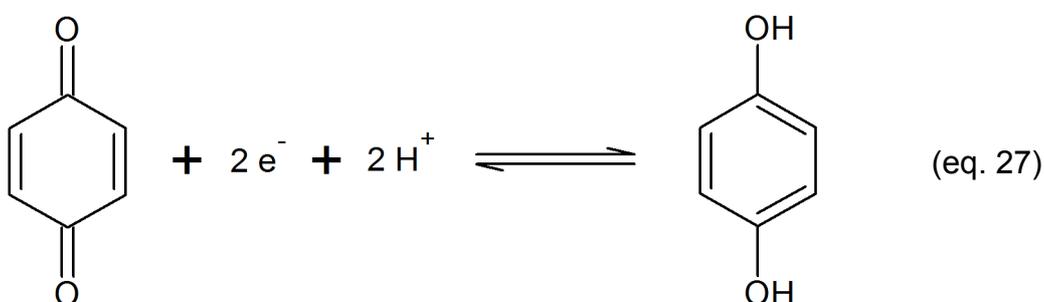
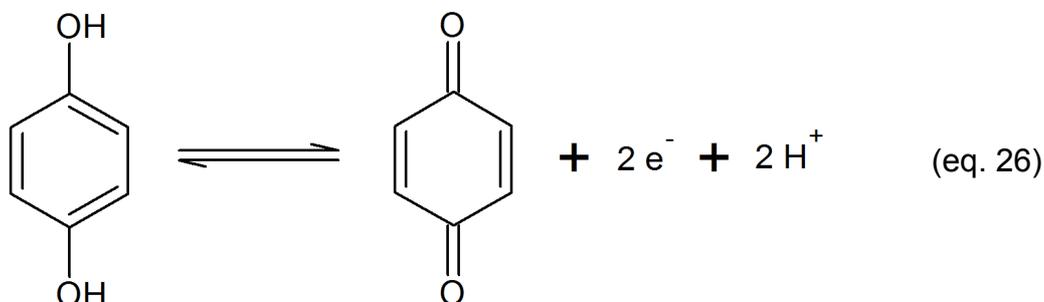


Figura 13 – Variação do potencial de circuito aberto *versus* tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q60-H0; (b) LI1-Q60-H3,7; (c) LI1-Q60-H7,4; (d) LI1-Q60-H11,1. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Verifica-se claramente que os sistemas (LI1-Q30-H0 e LI1-Q60-H0) que são ausentes de água na composição (Figuras 12a e 13b) apresentaram PCA catódico. Os valores aumentaram, em módulo, em função do tempo até ocorrer estabilização em

aproximadamente -510 ± 5 mV (Figura 12a) e -530 mV ± 5 mV (Figura 13a). Como a diferença de potencial do eletrodo quente em relação ao eletrodo frio é negativa, então as reações que ocorrem em cada eletrodo são, respectivamente, de oxidação (eq. 26) e redução (eq. 27), conforme discutido na seção 2.2.



A adição de água à solução eletrolítica, por sua vez, faz com que ocorra uma inversão dos processos eletródicos, como pode-se observar nas Figuras 12 e 13 nos casos *b*, *c* e *d*, pela mudança do PCA de valores negativos para positivos. Para o sistema contendo a solução LI1-Q30-H3,7 o potencial de circuito aberto chegou a 430 ± 7 mV (Figura 12b) e a 415 ± 15 mV para o sistema contendo a solução LI1-Q60-H7,4 (Figura 13c).

Na Figura 14 tem-se o gráfico do potencial de circuito aberto em função do percentual mássico de água na solução eletrolítica. Conforme indicado, há uma mudança de valores catódicos de PCA para valores anódicos quando da adição de água. Porém, conforme vai-se aumentando o percentual de água, o potencial de circuito aberto vai decrescendo. Adicionalmente, nota-se que os valores de PCA da célula termogalvânica basicamente não dependem da concentração do par redox, estando estes dentro da faixa do desvio padrão, conforme apresentado na Tabela III, qual apresenta a média dos valores dos potenciais de circuito aberto com seus respectivos desvios padrão

(σ) obtidos dos experimentos de variação do PCA em, pelo menos, triplicata para os diferentes sistemas estudados (diferentes composições da solução).

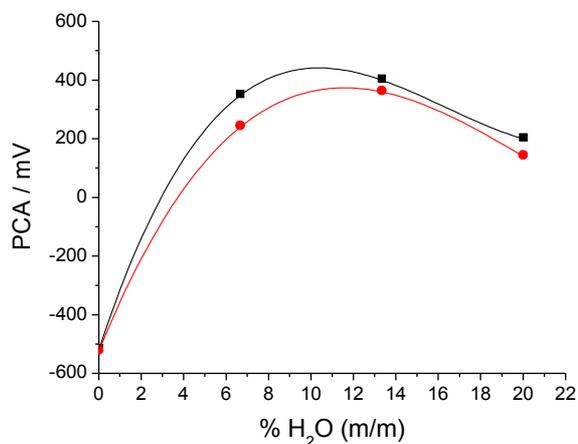


Figura 14 – Valores do potencial de circuito aberto (PCA) em função do percentual mássico de água na solução eletrolítica contendo o par redox quinidrona nas concentrações: 30,0 mmolal (■) e 60,0 mmolal (●). Curvas sólidas referentes ao ajuste polinomial. $\Delta T = 60$ K.

Tabela III – Valores médios dos potenciais de circuito aberto da célula termogalvânica na ausência e presença de água.

Solução	PCA $\pm \sigma$ (mV)
LI1-Q30-H0	-515 \pm 20
LI1-Q30-H3,7	353 \pm 86
LI1-Q30-H7,4	405 \pm 21
LI1-Q30-H11,1	205 \pm 21
LI1-Q60-H0	-520 \pm 15
LI1-Q60-H3,7	245 \pm 32
LI1-Q60-H7,4	365 \pm 76
LI1-Q60-H11,1	145 \pm 56

Em todos estes casos (soluções contendo água) o processo que ocorre no eletrodo quente é catódico (redução), enquanto que o processo que ocorre no eletrodo frio é anódico (oxidação). Entretanto, não se sabe exatamente quais são as reações que ocorrem em cada eletrodo, uma vez que o eletrodo (alumínio) é um eletrodo ativo e pode reagir com o oxigênio e/ou com a água de diferentes formas para formar óxidos e/ou hidróxidos (equações 12 a 18). Porém, é importante ressaltar que, segundo Armand *et al*⁸⁰ em uma revisão sobre líquidos iônicos, a atividade da água mantém-se muito baixa porque basicamente todas as moléculas de água estão fortemente solvatadas aos íons quando em concentrações de até 20%, a qual não foi ultrapassada no presente trabalho. Além disso, também cita-se na literatura o fato do Al ser altamente resistente à corrosão em meio de líquidos iônicos contendo um percentual baixo de água⁷⁴.

Com relação à diferença de temperatura imposta aos sistemas, na Figura 15, tem-se a representação da variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 e operando com diferença de temperatura de 30 K, onde as temperaturas dos eletrodos quente e frio são de, respectivamente, 40 °C e 70 °C.

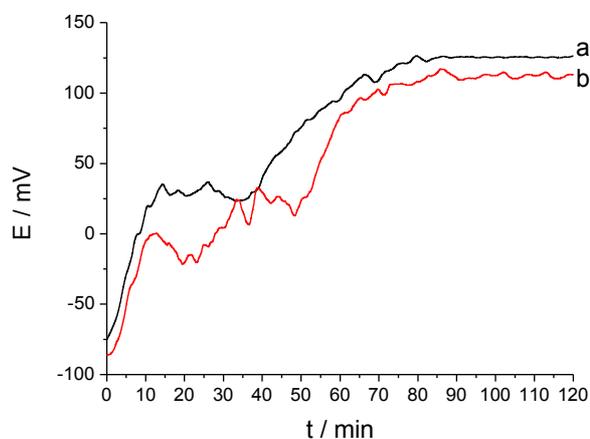


Figura 15 – Potencial de circuito aberto *versus* tempo para a célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H7,4 e (b) LI1-Q60-H7,4. $\Delta T = 30$ K ($\theta_f = 40$ °C $\theta_q = 70$ °C).

Analogamente aos casos anteriormente citados acima para as células contendo água em solução, estes sistemas também comportaram-se de modo que o potencial de circuito aberto aumentou em função do tempo até atingir um patamar de estabilidade em um período inferior ao de 2 horas de experimento, indicando que o equilíbrio de Soret foi atingido. Aditivamente, valores positivos de PCA foram observados e estão de acordo com o esperado para estes sistemas.

Nota-se que para ambas as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q600-H7,4 o PCA é essencialmente o mesmo, considerando-se desvios positivos e negativos em relação aos valores médios. As reações que ocorrem nos eletrodos quente e frio continuam sendo de mesma natureza, ou seja, catódicas e anódicas, respectivamente.

Fazendo-se uma comparação entre os potenciais de circuito aberto medidos para os sistemas contendo as soluções de mesma composição porém submetidas a diferentes gradientes de temperatura ($\Delta T = 60$ K e $\Delta T = 30$ K), conforme mostrado na Tabela IV, nota-se que há uma diminuição dos valores para ambos os sistemas quando diminui-se a diferença de temperatura entre os eletrodos. Também fica evidente a aproximação dos valores de PCA.

Tabela IV – Comparação dos valores de potencial de circuito aberto entre os sistemas termogalvânicos contendo as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 quando submetidas às diferenças de temperatura $\Delta T = 60$ K e $\Delta T = 30$ K.

Solução	PCA (mV) $\Delta T = 60$ K	PCA (mV) $\Delta T = 30$ K
LI1-Q30-H7,4	405	125
LI1-Q60-H7,4	245	113

Os valores de PCA obtidos experimentalmente são superiores ou comparáveis aos encontrados na literatura para sistemas que utilizavam eletrodos inertes, na maioria dos casos Pt, na confecção das células termogalvânicas. No trabalho desenvolvido por Ikeshoji⁶, o qual utilizava um célula termogalvânica de camada fina contendo como eletrodos placas de Pt e como meio uma solução diluída de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ operando em

$\Delta T = 35$ K, o sistema apresentou PCA de aproximadamente 40 mV. Similarmente, Quickenden *et al*⁹ reportaram valores de PCA de até 30 mV para um sistema de mesma composição, porém com uma configuração diferenciada da célula operando num $\Delta T = 20$ K. Valores maiores de PCA foram obtidos por Shindo *et al*³ utilizando o par Br_2/Br^- como par redox e carbono não grafítizado como eletrodos operando a uma diferença de temperatura de 56 K. O valor final de PCA deste sistema foi de 205 mV.

Em um trabalho recentemente publicado por Abraham *et al*⁶⁶, no qual foi estudado o coeficiente de Seebeck de células termogalvânicas contendo o par redox I^-/I_3^- em diferentes líquidos iônicos, o maior valor de potencial de circuito aberto encontrado foi de 36,7 mV para a célula contendo EMIBF₄ em um $\Delta T = 120$ K.

Por conseguinte, a diminuição na diferença de temperatura entre os eletrodos da célula termogalvânica acarreta na diminuição da quantidade de trabalho elétrico que pode ser realizado pela célula. Isto decorre da relação entre a variação da energia livre de Gibbs de reação ($\Delta_{\text{reação}}G$) e o trabalho elétrico (w_{elet}), dada por⁸¹:

$$\Delta_{\text{reação}}G \leq w_{\text{elet}} \quad (\text{eq. 28})$$

Contudo, como a energia livre de Gibbs está associada ao potencial elétrico da célula através da equação (eq. 29)⁸¹:

$$\Delta_{\text{reação}}G = -n F E \quad (\text{eq. 29})$$

Logo, o potencial da célula (ou analogamente a energia livre de Gibbs) fornece uma medida da quantidade máxima de trabalho elétrico que pode ser realizado pelo sistema. Consequentemente, o decréscimo deste potencial ocasiona a diminuição de trabalho máximo possível realizado. Sendo assim, conclui-se que a diminuição da diferença de temperatura entre os eletrodos não é desejável para estes sistema, já que isto acarreta em valores de PCA inferiores.

4.3.2. Efeito da imposição de uma variação linear de potencial para as diferentes soluções eletrolíticas

Com a finalidade de verificar qual é a corrente máxima passível de extração dos sistemas termogalvânicos, procedeu-se com a análise por voltametria linear. Nas Figuras 16 e 17 são mostradas as curvas obtidas a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} para os diferentes sistemas estudados.

Analisando-se os diferentes sistemas, Figuras 16 e 17, observa-se que os valores de densidade de corrente que podem ser extraídos da célula termogalvânica, quando da ausência de água, são bem inferiores comparando-se com os sistemas que apresentam água na solução eletrolítica. Ambos os sistemas termogalvânicos que operam utilizando soluções compostas apenas pelo líquido iônico e pelo par redox (LI1-Q30-H0 e LI1-Q60-H0) possuem valores equivalentes de densidade de corrente máxima extraível, aproximadamente $1,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Figuras 16a e 17a). Estes baixos valores provavelmente se devem ao fato do processo de transferência de carga associado à redução da 1,4-benzoquinona depender da concentração de íons H^+ . Na solução, esta é muito baixa, e ocasiona uma maior dificuldade da redução (eq. 27) ocorrer, uma vez que as espécies H^+ produzidas no processo de oxidação se acumulam na interface do eletrodo quente.

Outro fator que pode ser observado pelos experimentos de voltametria linear é que existem etapas determinantes da velocidade da reação de oxirredução nos diferentes sistemas estudados. Para os sistemas contendo água e operando com $\Delta T = 60 \text{ K}$, observa-se a presença de um sobrepotencial de ativação indicado pela queda exponencial do potencial da célula em função do aumento da densidade de corrente seguido de um sobrepotencial ôhmico evidente na região linear da curva $E \times I$. Nestes casos, o sobrepotencial de ativação é muito mais pronunciado do que o sobrepotencial ôhmico, indicando que possivelmente a etapa determinante do processo eletroquímico se deva à reação de transferência de carga, ou seja, a transferência do elétron do eletrodo para a espécie e/ou *vice-versa*^{26,82}.

Por sua vez, a etapa determinante da velocidade da reação de oxirredução nos sistemas onde há ausência de água é devida à resistência da passagem de corrente através da solução^{26,82}. Isto pode ser compreendido pelo fato do líquido iônico BMIBF₄

puro possuir maior viscosidade em relação à solução contendo água³⁶ e consequentemente menor condutividade⁸³.

Quando da presença de água nas soluções eletrolíticas (casos *b*, *c* e *d* das Figuras 16 e 17), verifica-se que há um aumento da densidade de corrente em função do aumento da concentração de água no sistema, conforme indicado também pela Tabela V. Essa relação pode ser explicada pelo fato deste líquido iônico ser solúvel em água. Deste modo, a solução diminuirá a sua viscosidade⁵¹ e terá uma maior mobilidade iônica, acarretando num aumento da condutividade da mesma³⁷. Somado a este efeito está o fato da reação redox do par 1,4-benzoquinona/hidroquinona necessitar de prótons (H^+) (eq. 26 e eq. 27). Assim, o aumento da concentração de água fornece uma maior quantidade destas espécies permitindo que a reação de oxirredução seja mais pronunciada, o que leva também a um aumento da corrente.

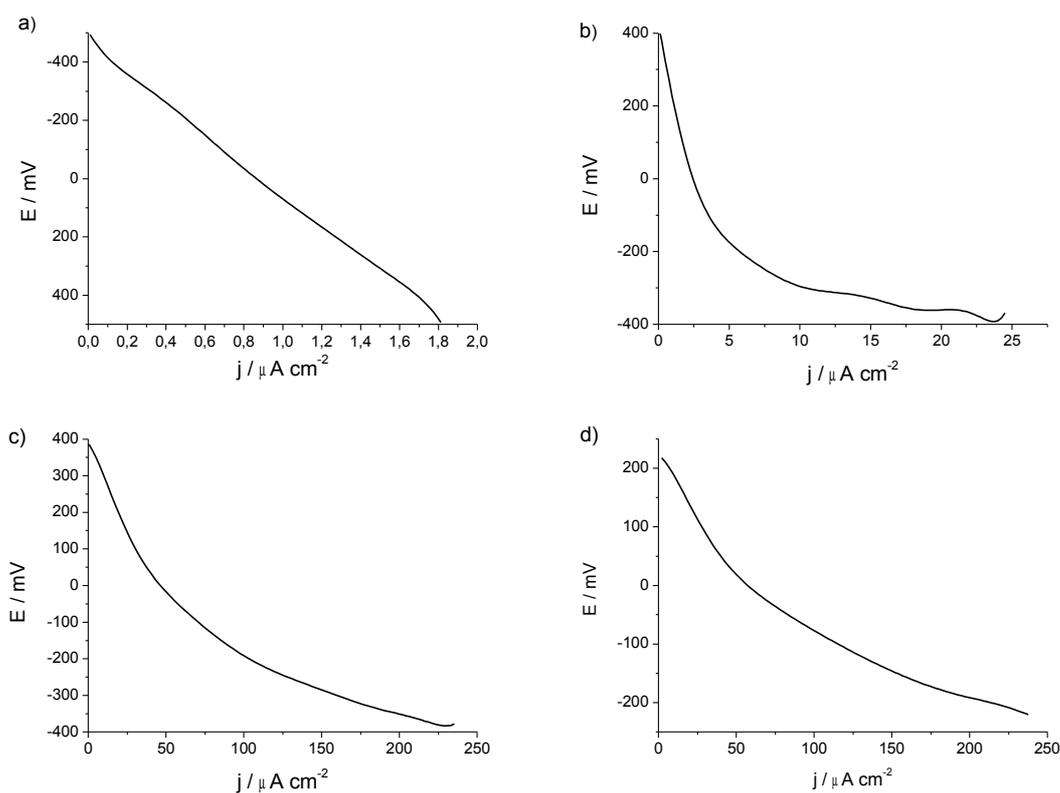


Figura 16 – Curvas de voltametria linear da célula termogalvânica contendo as soluções: a) LI1-Q30-H0; b) LI1-Q30-H3,7; c) LI1-Q30-H7,4 e d) LI1-Q30-H11,1. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

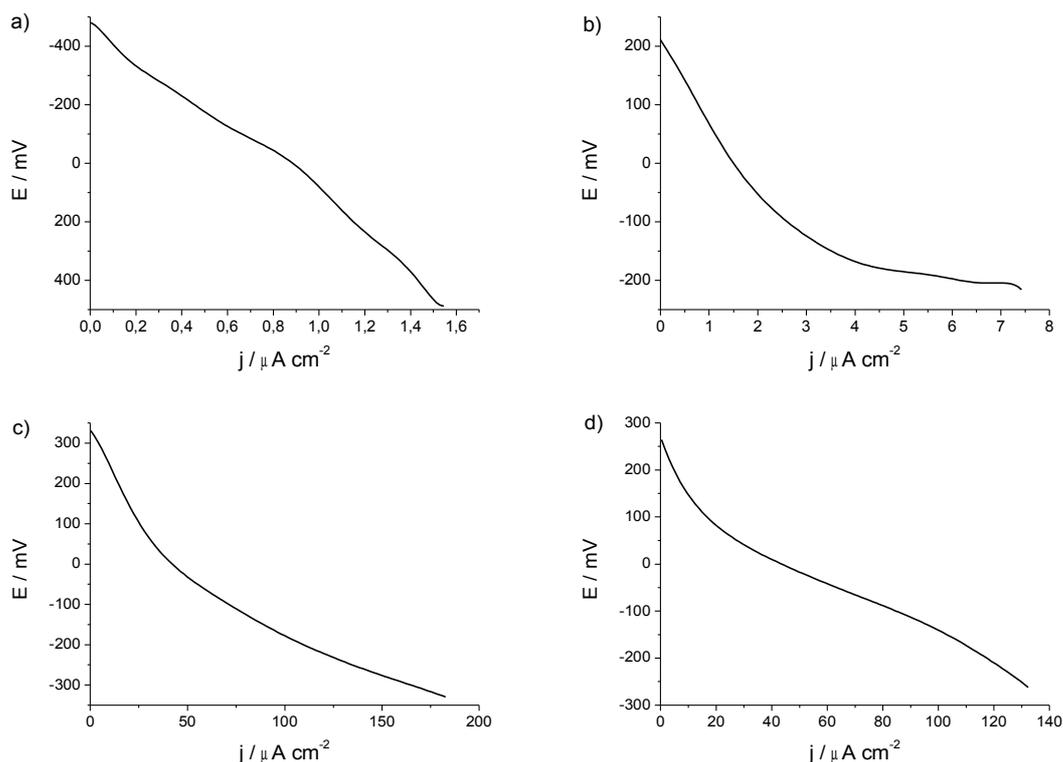


Figura 17 – Curvas de voltametria linear da célula termogalvânica contendo as soluções: a) LI1-Q60-H0; b) LI1-Q60-H3,7; c) LI1-Q60-H7,4 e d) LI1-Q60-H11,1. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela V – Valores de densidade de corrente máxima média extraível da célula termogalvânica na ausência e presença de água operando com diferença de temperatura de 60 K, a partir dos experimentos de voltametria linear.

Solução	$j \pm \sigma$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
LI1-Q30-H0	$1,6 \pm 0,4$
LI1-Q30-H3,7	$21,8 \pm 6,8$
LI1-Q30-H7,4	$198,6 \pm 52,1$
LI1-Q30-H11,1	$249,2 \pm 83,4$
LI1-Q60-H0	$1,4 \pm 0,3$
LI1-Q60-H3,7	$6,3 \pm 1,3$
LI1-Q60-H7,4	$167,7 \pm 67,3$
LI1-Q60-H11,1	$164,8 \pm 68,9$

Aditivamente, percebe-se que a densidade de corrente máxima extraível referente à célula termogalvânica contendo as soluções com ambas concentrações do par redox quinidrona tende a um valor limite com o aumento do percentual mássico de água, conforme pode ser observado na Figura 18. O motivo deste fenômeno pode estar relacionado à quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do eletrodo para o processo de transferência de carga, indicando uma possível saturação dos mesmos.

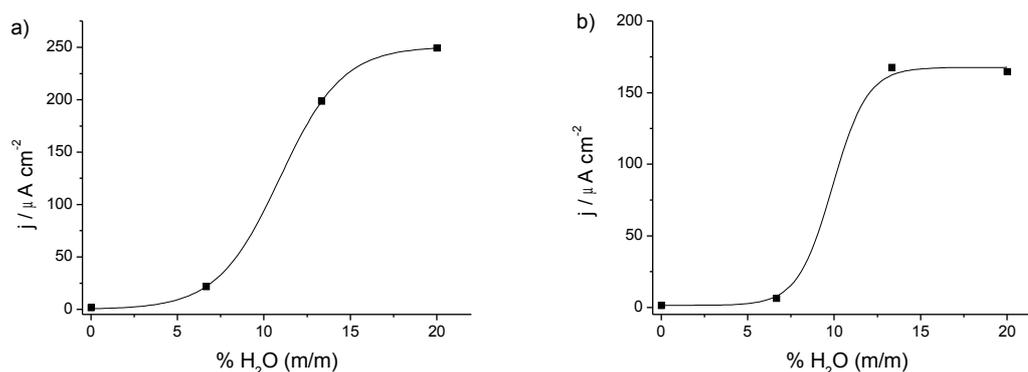


Figura 18 – Densidade de corrente máxima extraível *versus* percentual mássico de água na solução eletrolítica. Célula termogalvânica contendo: (a) $30,0 \times 10^{-3}$ molal de quinidrona e (b) $60,0 \times 10^{-3}$ molal de quinidrona em BMIBF₄. Curvas sólidas referentes ao ajuste por função de Boltzmann.

Na Figura 19 apresentam-se as curvas de voltametria linear obtidas para as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 operando com uma diferença de temperatura de 30 K. Analisando-se os gráficos, fica evidente que há uma queda dos valores de densidade de corrente, com uma ordem de magnitude, em função da diminuição da diferença de temperatura entre os eletrodos. Uma possível explicação para este fenômeno está no aumento da viscosidade da solução eletrolítica em função dessa diminuição de temperatura, causando um aumento na resistência da transferência dos produtos de reação de um eletrodo ao outro.

Os valores de densidade de corrente máxima passíveis de extração para estes dois sistemas foram de, em média, $38,5 \pm 6,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ para a solução LI1-Q30-H7,4 e $35,0 \pm 7,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ para a solução LI1-Q60-H7,4. Novamente observa-se que as soluções eletrolíticas contendo ambas concentrações de quinidrona foram capazes de fornecer quantidades equivalentes de densidade de corrente frente a aplicação de um potencial de oposição ao de circuito aberto.

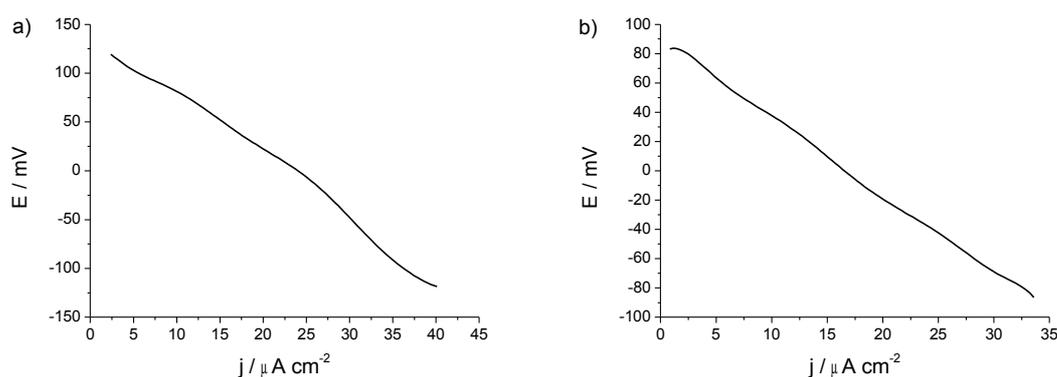


Figura 19 – Voltametrias lineares da célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H7,4 e (b) LI1-Q60-H7,4. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).

O aumento da viscosidade da solução também poderia ser a explicação do fato de todos os valores de densidade de corrente obtidos experimentalmente para os sistemas estudados com alumínio metálico como eletrodos e quinidrona como par redox apresentaram-se muito abaixo daqueles reportados na literatura para sistemas aquosos e de sais fundidos, os quais atingem valores da ordem de mA cm^{-2} (3,5,6,9,10,21-23,31).

4.3.3. Comportamento da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas frente a experimentos de cronopotenciometria galvanostática

Com o intuito de verificar o comportamento da diferença de potencial dos sistemas termogalvânicos em função do tempo quando estas estavam operando mediante a extração de corrente, realizaram-se experimentos de cronopotenciometria galvanostática. Os valores de densidade de corrente utilizados nos ensaios foram obtidos

a partir dos dados de voltametria linear (Figuras 16, 17 e 19). Os gráficos das curvas cronopotenciométricas galvanostáticas foram construídos de modo que o zero seja equivalente ao potencial de curto-circuito para facilitar a visualização dos resultados.

As Figuras 20 à 23 mostram a resposta da diferença de potencial da célula termogalvânica operando com diferença de temperatura de 60 K e contendo as soluções LI1-Q30-H0; LI1-Q30-H7,4; LI1-Q60-H0 e LI1-Q60-H7,4 frente às três descargas contínuas (j_1 , j_2 e j_3) em função do tempo. Os gráficos referentes aos outros sistemas foram omitidos devido a estes apresentarem comportamento análogo aos demais. Para a célula trabalhando com diferença de temperatura de 30 K, as Figuras apresentadas referem-se às soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4.

Através dos dados apresentados, vê-se claramente que há uma resposta rápida do potencial da célula em função do tempo de descarga. Inicialmente o potencial do sistema decai rapidamente devido ao fato da dupla camada elétrica estar sendo descarregada (elétrons fluem do ânodo para o circuito externo) e logo após pode estabilizar num determinado valor, indicando que os elétrons fornecidos ao circuito externo provêm dos processos de oxirredução das espécies ativas, ou seja, os elétrons atravessam a dupla camada elétrica passando das espécies em solução para o eletrodo²⁶.

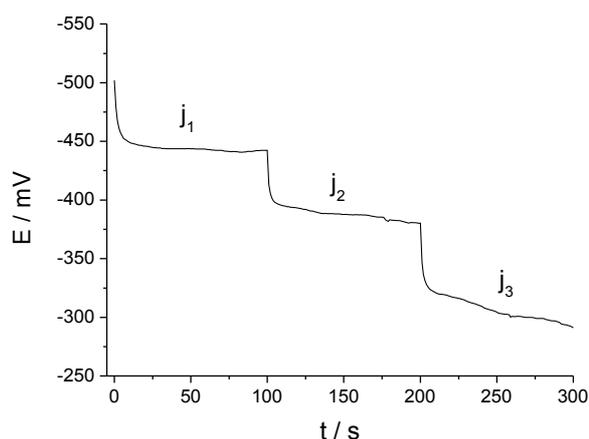


Figura 20 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q30-H0. Densidades de corrente, j : $0,4 \mu\text{A cm}^{-2}$; $0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $1,2 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

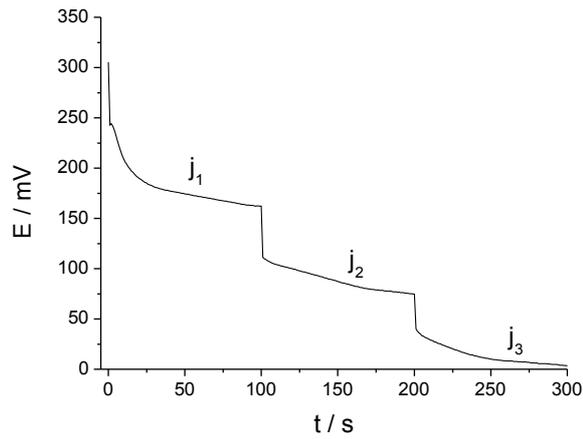


Figura 21 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q30-H7,4. Densidades de corrente, j : $87,9 \mu\text{A cm}^{-2}$; $175,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $263,6 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

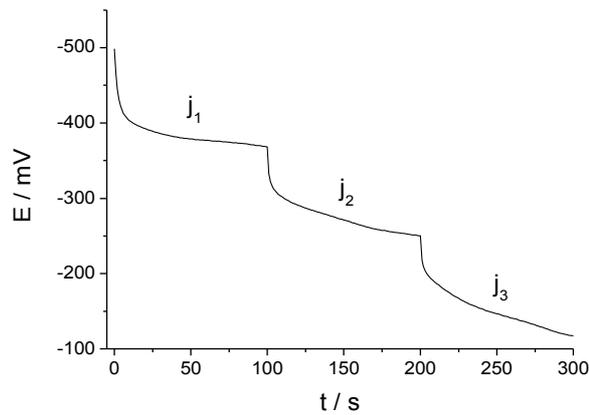


Figura 22 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q60-H0. Densidades de corrente, j : $0,4 \mu\text{A cm}^{-2}$; $0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $1,2 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

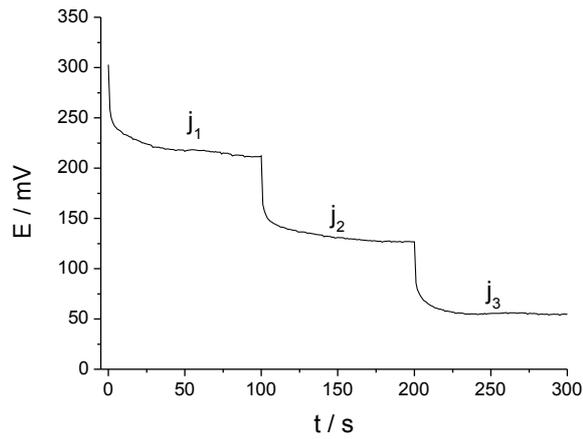


Figura 23 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q60-H7,4. Densidades de corrente, j : $57,9 \mu\text{A cm}^{-2}$; $115,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $173,7 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

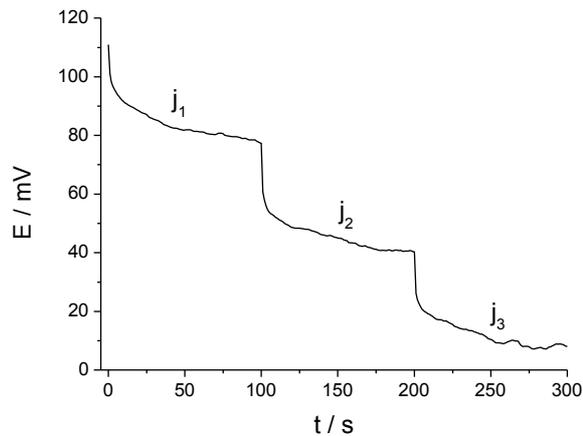


Figura 24 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q30-H7,4. Densidades de corrente, j : $13,3 \mu\text{A cm}^{-2}$; $26,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $40,0 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).

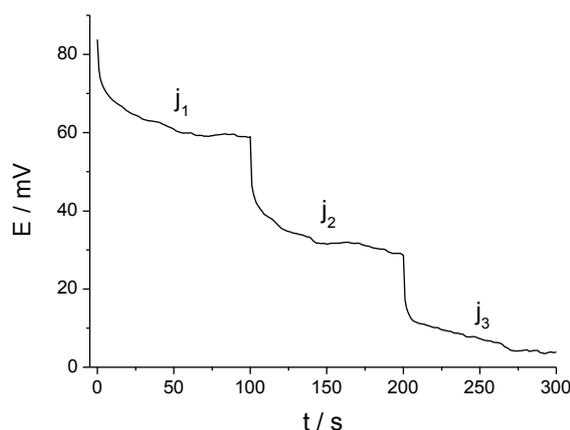


Figura 25 – Cronopotenciometria galvanostática da célula termogalvânica contendo a solução LI1-Q60-H7,4. Densidades de corrente, j : $10,5 \mu\text{A cm}^{-2}$; $21,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $31,4 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_p = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).

Nas Figuras 20 e 22, observa-se que o sistema possui uma maior dificuldade de estabilizar o potencial conforme aumenta a demanda de corrente. Isto pode estar associado ao fato das soluções eletrolíticas com ausência de água possuírem uma maior viscosidade, ou seja, há uma maior resistência para que as espécies reduzidas cheguem até a superfície do ânodo para que possam sofrer oxidação e fornecer elétrons ao circuito externo. Além disso, uma maior demanda de corrente requer que uma maior quantidade de espécies participem da reação redox. Porém, conforme foi discutido anteriormente, a concentração de íons H^+ em solução é baixa e pode dificultar a reação de redução da 1,4-benzoquinona à hidroquinona.

Os sistemas termogalvânicos contendo as soluções eletrolíticas LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 operando com $\Delta T = 60 \text{ K}$ (Figuras 21 e 23) e com $\Delta T = 30 \text{ K}$ (Figuras 24 e 25) mostraram comportamentos semelhantes, sendo que inicialmente o potencial decresce com o tempo até atingir um valor quase estacionário, demonstrando possuírem melhor desempenho quando operando sob a demanda de diferentes densidades de corrente. Isto pode estar associado à uma cinética eletródica redox rápida.

4.3.4. Análise da estabilidade da célula termogalvânica quando em operação de descarga

Experimentos de cronopotenciometria galvanostática também foram utilizados para verificar a estabilidade do sistema durante um maior período de operação de descarga, neste caso 30 minutos de extração de corrente. Nas Figuras 26 e 27 encontram-se os resultados das medidas do módulo da variação do potencial em função do tempo para a célula termogalvânica operando com $\Delta T = 60$ K utilizando as diferentes soluções e sob a demanda de uma quantidade fixa de densidade de corrente, específica para cada uma delas.

Os sistemas termogalvânicos sem a presença de água na solução (Figuras 26a e 27a) não alcançaram um patamar de estabilidade do potencial dentro da faixa de tempo de estudo (30 min). Como as soluções constituídas de BMIBF₄ e quinidrona são mais viscosas, pode haver um controle por processo difusivo. Por outro lado, em função da baixa concentração de íons H⁺ em solução, o mecanismo da reação catódica (redução da 1,4-benzoquinona) pode estar ocorrendo de maneira diferente sendo que radicais intermediários da reação podem estar se estabelecendo, fazendo parte de uma reação eletródica de múltiplas etapas e forçando que a dupla camada elétrica seja descarregada para suprir a demanda de elétrons pelo circuito externo²⁶.

Já a célula contendo água na solução eletrolítica, casos *b, c* e *d* das Figuras 26 e 27, apresentam estabilização do potencial a partir de 5 minutos de operação, indicando a facilidade destes sistemas de fornecerem corrente ao circuito externo, o que também pode estar associado a uma cinética rápida de oxirredução. Comportamentos análogos aos descritos acima foram reportados por Quickenden *et al*⁹ e Gonçalves *et al*²¹.

O comportamento das curvas de cronopotenciometria galvanostática dos sistemas submetidos a uma diferença de temperatura de 30 K utilizando-se as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 é mostrado na Figura 28. Nota-se que estes sistemas também apresentam estabilização do potencial a partir de 5 minutos de operação, indicando a facilidade do fornecimento de corrente ao circuito externo.

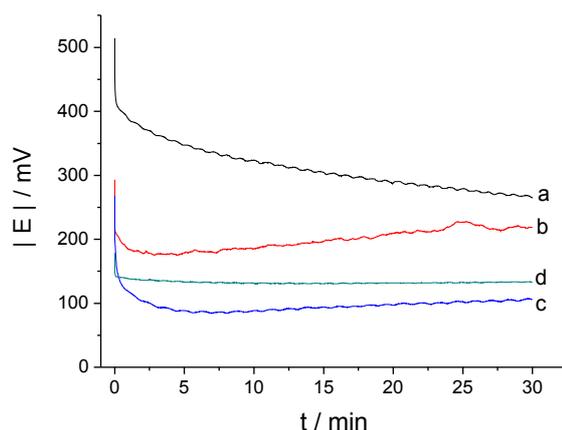


Figura 26 – Curvas cronopotenciométricas galvanostáticas da célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q30-H0 e $j = 0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$; (b) LI1-Q30-H3,7 e $j = 5,7 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) LI1-Q30-H7,4 e $j = 131,8 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) LI1-Q30-H11,1 e $j = 86,8 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

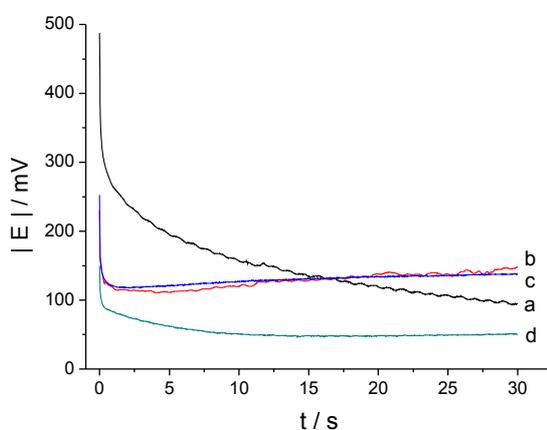


Figura 27 – Curvas cronopotenciométricas galvanostáticas da célula termogalvânica contendo as soluções: (a) LI1-Q60-H0 e $j = 0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$; (b) LI1-Q60-H3,7 e $j = 2,5 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) LI1-Q60-H7,4 e $j = 86,6 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) LI1-Q60-H11,1 e $j = 106,1 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

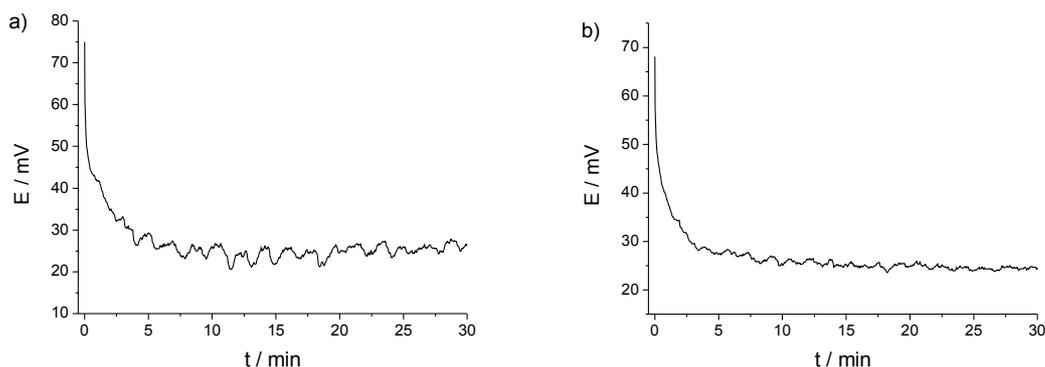


Figura 28 – Cronopotenciometrias galvanostáticas da célula termogalvânica contendo as soluções eletrolíticas: (a) LI1-Q30-H7,4 e $j = 20,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (b) LI1-Q60-H7,4 e $j = 16,7 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 30 \text{ K}$ ($\theta_f = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 70 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.3.5. Ensaios cronoamperométricos realizados para os sistemas termogalvânicos submetidos às diferenças de temperatura de 60 K e 30 K

Durante a análise do comportamento eletroquímico da célula termogalvânica contendo soluções eletrolíticas com e sem adição de água, utilizou-se o método de cronoamperometria para monitorar a resposta da intensidade de corrente destes sistemas frente a aplicação de um sobrepotencial (catódico ou anódico) que se opõe aquele de circuito aberto. Estes ensaios foram realizados para os sistemas termogalvânicos onde a diferença de temperatura entre os eletrodos era ou de 60 K ou de 30 K.

Os valores iniciais de densidade de corrente para todos os sistemas é zero, uma vez que num primeiro momento faz-se a leitura da corrente mantendo-se a célula em circuito aberto. Entretanto, após 100 segundos de experimento, aplica-se um sobrepotencial de 0 mV e observa-se um pico de corrente instantâneo, típico de quando ocorre o carregamento da dupla camada elétrica até o potencial escolhido²⁶. O mesmo comportamento é observado após 200 segundos de experimento, quando um sobrepotencial ainda maior é aplicado (próximo ao do PCA porém com sinal contrário). Entretanto nota-se que, logo após ocorrer a perturbação, a corrente decai rapidamente porque também está sendo utilizada para “mover” os elétrons através da interface eletrodo solução. Em seguida, a corrente vai assintoticamente atingindo um valor limite

indicando que a dupla camada elétrica está totalmente carregada. Quando a corrente permanece constante, significa que todos os elétrons atravessam a dupla camada e não são mais utilizados para carregá-la²⁶.

As Figuras 29 à 32 contêm os gráficos de densidade de corrente em função do tempo para os sistemas termogalvânicos contendo as soluções LI1-Q30-H0; LI1-Q30-H7,4; LI1-Q60-H0 e LI1-Q60-H7,4 com diferença de temperatura de 60 K entre os eletrodos.

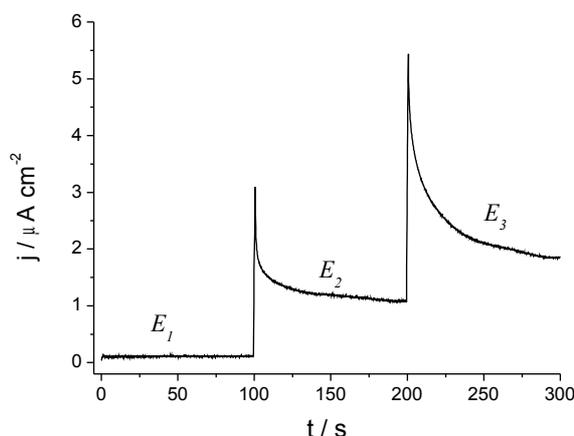


Figura 29 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H0. Potenciais aplicados, E : -500 mV (PCA), 0 mV e 490 mV, respectivamente. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

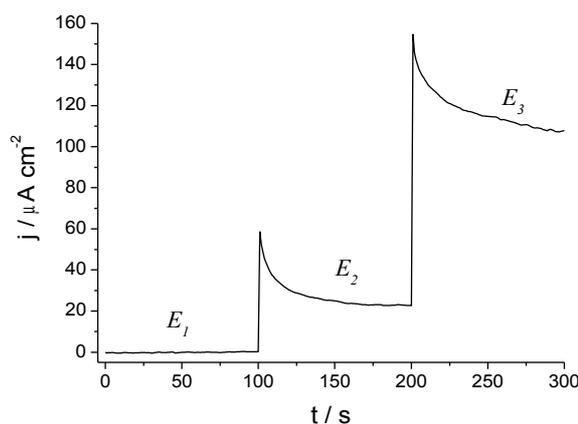


Figura 30 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H7,4. Potenciais aplicados, E : 400 mV (PCA), 0 mV e -380 mV, respectivamente. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

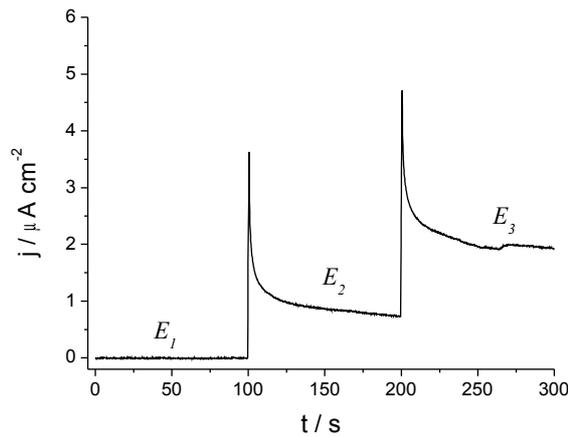


Figura 31 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q60-H0. Potenciais aplicados, E : -530 mV (PCA), 0 mV e 520 mV, respectivamente. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

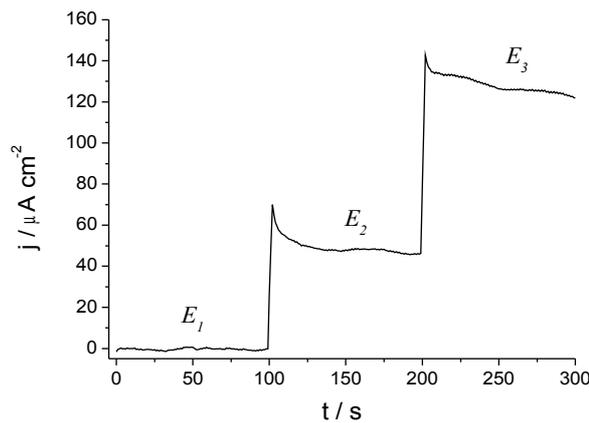


Figura 32 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q60-H7,4. Potenciais aplicados, E : 340 mV (PCA), 0 mV e -320 mV, respectivamente. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

Os dados das Figuras 33 e 34 representam as curvas cronoamperométricas obtidas para as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 na célula termogalvânica operando a uma diferença de temperatura de 30 K.

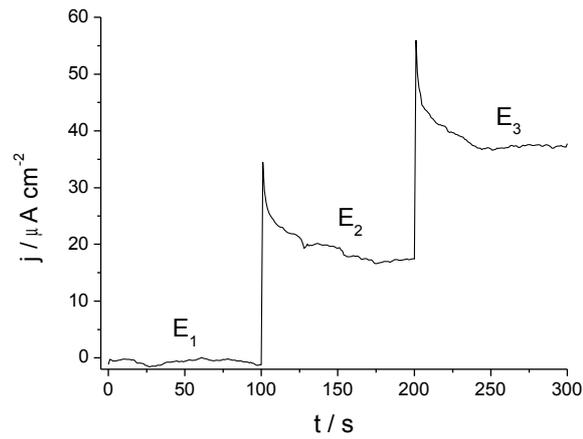


Figura 33 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H7,4. Potenciais aplicados, E : 110 mV (PCA), 0 mV e -105 mV, respectivamente. $\Delta T = 30$ K ($\theta_f = 40$ °C e $\theta_q = 70$ °C).

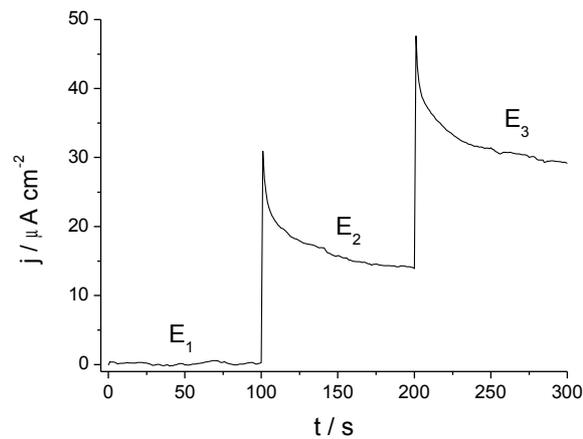


Figura 34 – Curvas cronoamperométricas da célula termogalvânica contendo a solução eletrolítica LI1-Q60-H7,4. Potenciais aplicados, E : 90 mV (PCA), 0 mV e -85 mV, respectivamente. $\Delta T = 30$ K ($\theta_f = 40$ °C e $\theta_q = 70$ °C).

4.3.6. Avaliação das curvas de carga/descarga para a célula termogalvânica contendo as diferentes soluções

Por fim, procedeu-se com a avaliação da célula termogalvânica operando com alguns ciclos de carga/descarga. As Figuras 35 e 36 mostram os perfis de carga/descarga para alguns dos sistemas termogalvânicos estudados, sendo que os gráficos obtidos para os sistemas operando com $\Delta T = 60$ K e contendo água nas concentrações $3,7 \times 10^{-3}$ molal e $11,1 \times 10^{-3}$ molal foram omitidos devido ao fato de apresentarem o mesmo comportamento. Os dados relativos aos sistemas termogalvânicos onde a diferença de temperatura entre os eletrodos era de 30 K também apresentaram o mesmo comportamento em relação aos sistemas anteriores empregando as soluções eletrolíticas de mesma composição e não serão apresentados a seguir.

Observa-se nas Figuras 35a e 36a, que apresentam os dados obtidos para a célula com as soluções LI1-Q30-H0 e LI1-Q60-H0, que após o processo de descarga ocorre uma rápida recuperação do potencial do sistema aos valores iniciais indicando a facilidade da célula termogalvânica de voltar ao estado quase estacionário. Além do mais, ao longo dos ciclos de carga e descarga, a célula parece oscilar entre valores de potenciais bem definidos.

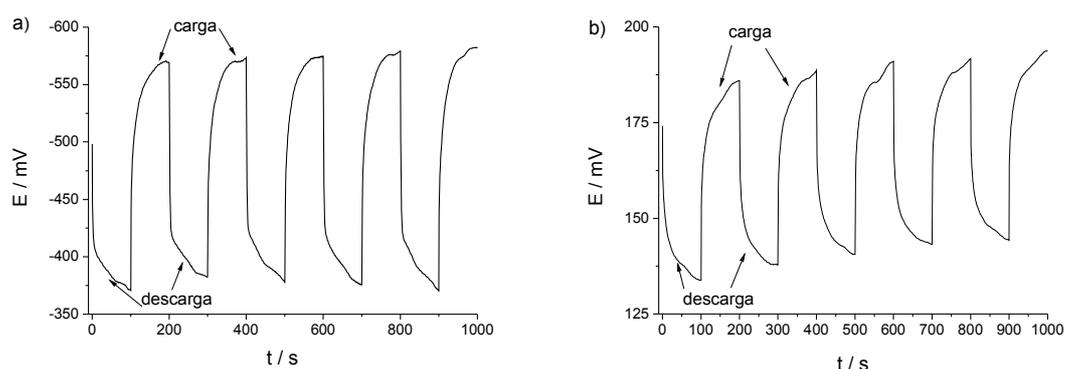


Figura 35 – Curvas de carga/descarga da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas: (a) LI1-Q30-H0 e $j = 0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$, (b) LI1-Q30-H7,4 e $j = 20,7 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

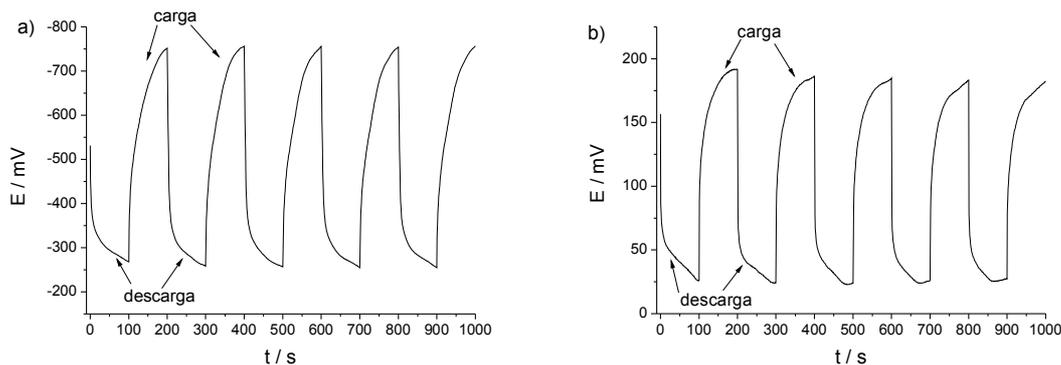


Figura 36 – Curvas de carga/descarga da célula termogalvânica contendo diferentes soluções eletrolíticas: (a) LI1-Q60-H0 e $j = 0,8 \mu\text{A cm}^{-2}$, (b) LI1-Q60-H7,4 e $j = 65,0 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Em relação aos sistemas contendo água em solução, Figuras 35b e 36b, percebe-se o mesmo tipo de comportamento. Entretanto, os valores de potencial atingidos para estes sistemas não são sempre bem definidos, podendo chegar a valores maiores ou menores em relação aos iniciais, o que demonstra que o regime atingido por estes sistemas é diferente daquele dos sistemas que não possuem água em solução.

4.3.7. Análise da densidade de potência e eficiência de conversão de energia da célula termogalvânica operando nos diferentes ΔT estudados

Para analisar o desempenho da célula termogalvânica contendo as diferentes soluções eletrolíticas submetidas a uma diferença de temperatura de 60 K e de 30 K entre os eletrodos, utilizaram-se dois parâmetros: (i) densidade de potência, ω , e (ii) eficiência de conversão energética, ϕ ^{7,31}.

A densidade de potência dá uma estimativa da quantidade de potência, P , que a célula pode fornecer por unidade de área do eletrodo exposto à solução eletrolítica. Esta relação é dada pela equação^{19,22}:

$$\omega = \frac{EI}{A} = \frac{P}{A} \quad (\text{eq. 30})$$

onde E é a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, I é a corrente fornecida pela célula e A é a área seccional dos eletrodos.

Porém, quer-se encontrar a condição de operação na qual a célula apresenta a maior densidade de potência, ou seja, naquela onde a potência seja máxima, P_{max} . Para isso, deve-se tomar o ponto no gráfico $E \times I$ onde a área do retângulo sob a curva seja máxima.

No caso da curva $E \times I$ apresentar características predominantemente ôhmicas, ou seja, comportamento linear, a área do retângulo máximo é dada por⁷:

$$P_{max} = \frac{1}{4} E_{CA} I_{CC} \quad (\text{eq. 31})$$

onde E_{CA} é o potencial de circuito aberto da célula e I_{CC} é a corrente de curto-circuito. Assim, a máxima densidade de potência é expressa por:

$$\omega_{max} = \frac{P_{max}}{A} = \frac{E_{CA} I_{CC}}{4 A} \quad (\text{eq. 32})$$

Partindo-se dos dados experimentais de voltametria linear, construíram-se os gráficos da densidade de potência da célula termogalvânica em função da densidade de corrente extraída durante a operação em circuito fechado. As Figuras 37, 38 e 39 apresentam as densidades de potência em função da densidade de corrente para a célula contendo as diferentes soluções eletrolíticas empregadas na célula termogalvânica operando com diferença de temperatura de 60 K.

Nos gráficos de densidade de potência *versus* densidade de corrente, o ponto que caracteriza a máxima densidade de potência é onde a inclinação da reta tangente que corta a curva é nula. Nota-se ao analisar a Figura 37 que as densidades de potência máximas para os sistemas contendo as soluções LI1-Q30-H0 e LI1-Q60-H0 são muito próximas. Isto indica que o aumento da concentração do par redox quinidrona não contribui de forma a melhorar a quantidade de potência que pode ser obtida dos sistemas.

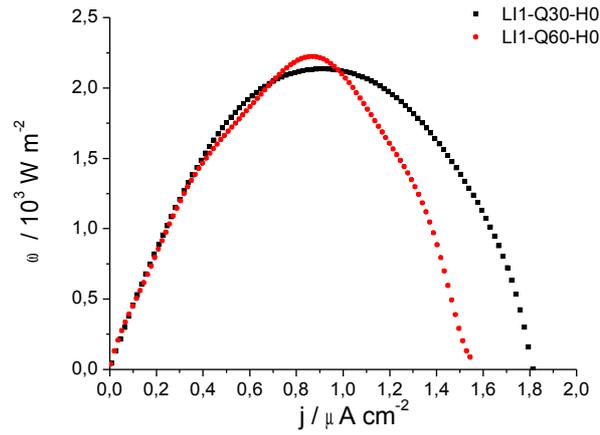


Figura 37 – Densidade de potência *versus* densidade de corrente para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H0 (■) e LI1-Q60-H0 (●). $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

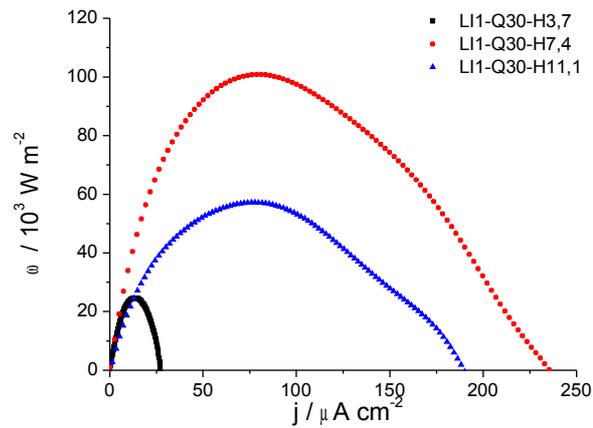


Figura 38 – Densidade de potência *versus* densidade de corrente para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H3,7 (■), LI1-Q30-H7,4 (●) e LI1-Q30-H11,1 (▲). $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

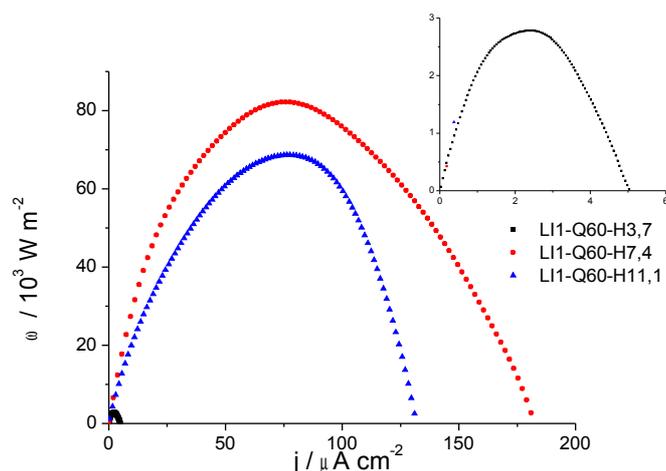


Figura 39 – Densidade de potência *versus* densidade de corrente para as célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q60-H3,7 (*zoom* interno na Figura – ■), LI1-Q60-H7,4 (●) e LI1-Q60-H11,1 (▲). $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

Por outro lado, fica claro que adicionando-se água às soluções aumenta-se em até 45 vezes os valores de densidade de potência obtidos, conforme ilustrado pelas Figuras 38 e 39 e pela Tabela VI. Contudo, a relação que existe entre o aumento da densidade de potência e a concentração de água não é linear. Inicialmente ocorre um aumento da densidade de potência até atingir-se um valor máximo e então ocorre um decréscimo dos valores novamente. Considerando-se as soluções contendo o par redox quinidrona em concentrações diferentes, observa-se que os melhores resultados foram obtidos para os sistemas onde havia a presença de $7,4 \times 10^{-3}$ molal de água, como pode ser verificado na Tabela VI. Porém, ainda não se conhece o motivo deste comportamento.

A Tabela VI também apresenta outro dado muito importante, o da densidade de corrente que o sistema termogalvânico pode fornecer de modo a operar mais eficientemente, ou seja, de maneira que se possa obter a maior densidade de potência possível.

Tabela VI – Dados de densidade de potência máxima e as respectivas densidades de corrente e potenciais obtidos para a célula termogalvânica empregando as diferentes soluções eletrolíticas e operando com $\Delta T = 60$ K.

Solução	ω_{max} (10^{-3} W m $^{-2}$)	$ j $ (μ A cm $^{-2}$)	$ E $ (mV)
LI1-Q30-H0	2,1	0,90	238
LI1-Q30-H3,7	26,6	13,53	197
LI1-Q30-H7,4	100,8	81,10	124
LI1-Q30-H11,1	57,2	77,77	74
LI1-Q60-H0	2,2	0,87	255
LI1-Q60-H3,7	2,8	2,43	114
LI1-Q60-H7,4	82,2	75,80	108
LI1-Q60-H11,1	68,7	77,71	88

Com relação aos dados obtidos para a célula termogalvânica submetidas a uma diferença de temperatura de 30 K entre os eletrodos e utilizando as soluções eletrolíticas LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4, estes são apresentados na Figura 40 e na Tabela VII.

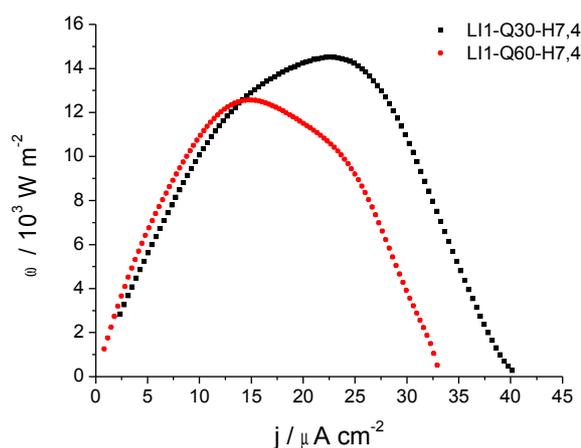


Figura 40 – Densidade de potência *versus* densidade de corrente para a célula termogalvânica contendo as soluções LI1-Q30-H7,4 (■) e LI1-Q60-H7,4 (●). $\Delta T = 30$ K ($\theta_f = 40$ °C e $\theta_q = 70$ °C).

De maneira análoga, nota-se que o sistema contendo uma menor quantidade de quinidrona (par redox) em solução foi o que apresentou os maiores valores de densidade de potência. Entretanto, comparando-se com a célula termogalvânica operando com uma menor diferença de temperatura ($\Delta T = 30$ K), constata-se que há um decréscimo significativo na capacidade do sistema de realizar trabalho, sendo o maior valor de densidade de potência correspondente à $14,5 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2}$ para o sistema contendo a solução eletrolítica LI1-Q30-H7,4, conforme pode ser verificado pela Tabela VII.

Tabela VII – Dados de densidade de potência máxima e as respectivas densidades de corrente e potenciais obtidos para a célula termogalvânica empregando as soluções eletrolíticas LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 e operando com $\Delta T = 30$ K.

Solução	ω_{max} (10^{-3} W m^{-2})	$ j $ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$ E $ (mV)
LI1-Q30-H7,4	14,5	22,6	64
LI1-Q60-H7,4	12,6	14,7	86

Com relação à eficiência da célula termogalvânica, procedeu-se com cálculos de eficiência de conversão de energia, ϕ , que fornece a medida da razão entre a potência elétrica do dispositivo e a energia térmica que flui entre os eletrodos⁷. A equação utilizada é:

$$\phi = \frac{P}{k A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + I T \frac{\Delta S}{n F}} \quad (\text{eq. 33})$$

O primeiro termo do denominador da equação (eq. 33) $k A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)$ representa a taxa de calor que flui do eletrodo quente para o eletrodo frio e o segundo termo $I T \frac{\Delta S}{n F}$ representa o calor reversível da reação redox da célula. k é a condutividade térmica da solução, $\partial T / \partial x$ é o gradiente de temperatura entre os eletrodos da célula e ΔS

é a variação de entropia da reação redox. Porém, como para a grande maioria das células termogalvânicas a reação química líquida que ocorre é baixa, este segundo termo pode ser desprezado, acarretando em um erro de até 5%. Portanto, simplificando-se a equação anterior (eq. 33), chega-se à:

$$\phi = \frac{P_{max}}{k A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)} \quad (\text{eq. 34})$$

Apesar deste parâmetro ser bastante utilizado, em geral emprega-se a eficiência de conversão energética relativa a um ciclo de Carnot, ϕ_r , para fins de comparação entre sistemas termoconvertedores. Esta relação é definida pela razão da eficiência de conversão energética da célula termogalvânica pela eficiência de um ciclo de Carnot operando na mesma diferença de temperatura (reservatórios quente e frio nas mesmas temperaturas dos eletrodos quente e frio), ϕ_c , conforme indicado na equação (eq. 35):

$$\phi_r = \frac{\phi}{\phi_c} \quad (\text{eq. 35})$$

Por sua vez, utilizando-se a definição da eficiência de um ciclo de Carnot (eq. 36), substituindo-se na equação (eq. 35) e transformando as diferenciais em diferenças, chega-se à forma final para a eficiência de conversão energética relativa, ϕ_r , para uma célula termogalvânica, (eq. 37). A simplicidade de se utilizar esta equação reside no fato de que pode-se comparar facilmente sistemas convertedores de energia sem se deparar com complicações devido à operação destes em diferentes faixas de temperatura.

$$\phi_c = 1 - \frac{T_f}{T_q} \quad (\text{eq. 36})$$

$$\phi_r = \frac{T_q P_{max} \Delta x}{k A (\Delta T)^2} \quad (\text{eq. 37})$$

Os resultados dos cálculos das eficiências de conversão energética e eficiências de conversão energética relativas a um ciclo de Carnot são apresentados na Tabela VIII com dois algarismos significativos para todos os sistemas.

Tabela VIII – Dados da eficiência de conversão energética e da eficiência de conversão energética relativa a um ciclo de Carnot obtidos para a célula termogalvânica empregando as diferentes soluções eletrolíticas e operando com $\Delta T = 60$ K e $\Delta T = 30$ K.

ΔT	Solução	$\phi \times 10^{-5}$	ϕ_r (%)
60 K	LI1-Q30-H0	0,044	0,00027
	LI1-Q30-H3,7	0,44	0,0031
	LI1-Q30-H7,4	4,4	0,027
	LI1-Q30-H11,1	2,8	0,013
	LI1-Q60-H0	0,043	0,00024
	LI1-Q60-H3,7	0,081	0,00049
	LI1-Q60-H7,4	3,6	0,022
	LI1-Q60-H11,1	1,4	0,0086
30 K	LI1-Q30-H7,4	0,32	0,00036
	LI1-Q30-H7,4	0,28	0,00031

Ao analisar a Tabela VII, encontra-se o mesmo comportamento obtido para os dados de densidade de potência. Para os sistemas operando com $\Delta T = 60$ K, inicialmente a eficiência energética aumenta com a adição de água à solução eletrolítica até chegar a um valor máximo para a concentração de $7,4 \times 10^{-3}$ molal de água e então diminui novamente. De modo análogo, não se sabe explicar qual a razão deste fenômeno uma vez que a relação entre a potência máxima e a eficiência energética é linear mantendo-se a distância e a diferença de temperatura entre os eletrodos constantes.

Os sistemas termogalvânicos onde a diferença de temperatura entre os eletrodos era de 60 K e que continham água na solução tiveram eficiências com até duas ordens de grandeza a mais do que os que tinham solução composta apenas pelo líquido iônico BMIBF₄ e o par redox quinidrona. Portanto, a presença de água nestes sistemas é muito favorável para o aumento das eficiências relativas. Atenta-se também ao fato de que os melhores resultados obtidos foram para as soluções contendo a menor concentração do par redox quinidrona, indicando que não há necessidade de se trabalhar com concentrações mais elevadas do par redox.

Porém, ao diminuir-se a diferença de temperatura entre os eletrodos de 60 K para 30 K notou-se que houve uma expressiva redução da capacidade de conversão de energia do sistema. Os valores de eficiência de conversão de potência relativa a um ciclo de Carnot ficou na mesma ordem de grandeza das obtidas para as células operando com $\Delta T = 60$ K porém com soluções sem adição de água.

Conforme observa-se na Tabela VIII, a célula termogalvânica que apresentou a melhor eficiência de conversão energética foi a que tinha concentração de água igual à $7,4 \times 10^{-3}$ molal e onde a diferença de temperatura era de 60 K. As eficiências relativas a um ciclo de Carnot foram de 0,027% e 0,022% para os sistemas com as soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4, respectivamente, para esta diferença de temperatura. Estes valores são superiores ao de alguns sistemas aquosos reportados em uma revisão publicada por Quickedden *et al*⁷ que utilizam Pt como eletrodos na confecção das células, os quais varia de 0,001% à 1,2%.

Através desses resultados, vê-se a grande possibilidade de utilização de eletrodos ativos, como o alumínio, e de líquido iônico como meio eletrolítico no desenvolvimento de células termogalvânicas.

4.4. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO LÍQUIDO IÔNICO NO COMPORTAMENTO E NO DESEMPENHO DA CÉLULA TERMOGALVÂNICA SUBMETIDA A UMA DIFERENÇA DE TEMPERATURA DE 60 K

Através dos resultados apresentados anteriormente, percebe-se a influência da água nos sistemas termogalvânicos. Deste modo, procedeu-se com a substituição do líquido iônico BMIBF₄ pelo líquido iônico BMPNTf₂, sendo que este segundo apresenta menor viscosidade e é insolúvel em água. Diferentemente do BMIBF₄, o líquido iônico BMPNTf₂ não absorve uma quantidade considerável de água durante os experimentos, momento no qual a solução fica exposta à atmosfera. Portanto, pode-se avaliar o comportamento da célula termogalvânica frente a um líquido iônico que possui propriedades distintas daquele anteriormente utilizado.

A Figura 41 mostra a variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para a célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0 submetida a uma diferença de temperatura de 60 K.

Nota-se que o valor do potencial de circuito aberto aumenta em função do tempo no sentido de valores anódicos, indicando que as reações de oxidação (eq. 26) e redução (eq. 27) estão ocorrendo nos eletrodos das semicélulas fria e quente, respectivamente. Aditivamente, percebe-se que o sistema atinge valores de PCA de 197 ± 4 mV e que este mantém-se relativamente estável a partir de 100 minutos.

Em relação ao líquido iônico BMIBF₄, observa-se que há a inversão dos processos eletródicos, indicando que existe uma interação diferenciada do par redox com este meio eletrolítico (BMPNTf₂).

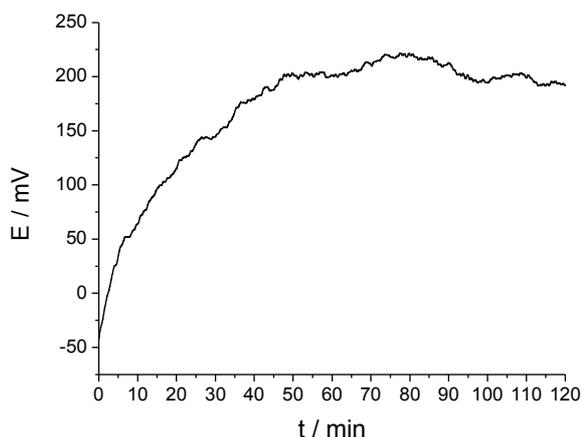


Figura 41 – Variação do potencial de circuito aberto *versus* tempo para a célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C $\theta_q = 90$ °C).

Através da análise de voltametria linear da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0, Figura 42, verifica-se que a densidade máxima de corrente passível de extração do sistema é da ordem de $1,0 \mu\text{A cm}^{-2}$, valor este que é inferior ao obtido da célula contendo as soluções LI1-Q30-H0 e LI1-Q60-H0 para a mesma diferença de temperatura. Este fato deve estar associado a uma maior dificuldade no transporte das espécies de um eletrodo ao outro ou pode ser devido a um processo mais lento de transferência de elétrons (reação redox) neste meio.

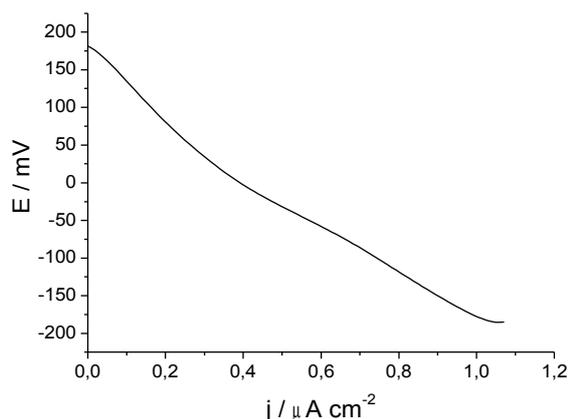


Figura 42 – Curva de voltametria linear da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para os experimentos de cronopotenciometria galvanostática, obteve-se o mesmo perfil de comportamento apresentado pelo sistema contendo BMIBF₄ (Figuras 20 e 22), contudo, os valores de densidade de corrente utilizados foram menores, como pode ser observado na Figura 43. Em contrapartida, este sistema mostrou-se eficiente frente às extrações de corrente consecutivas, onde o potencial da célula atinge um valor mínimo e se mantém estável ao longo do tempo.

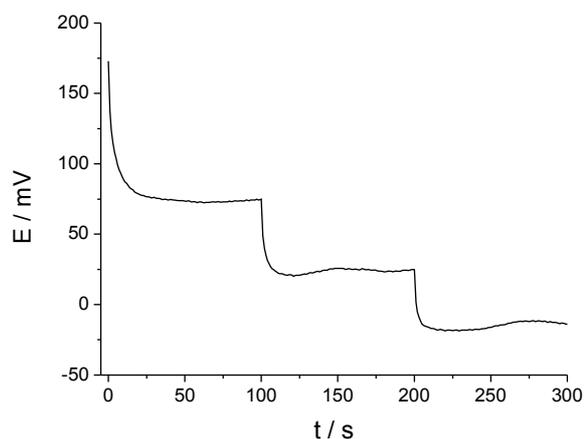


Figura 43 – Curvas cronopotenciométricas galvanostáticas da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. Densidades de corrente, j : $0,3 \mu\text{A cm}^{-2}$, $0,6 \mu\text{A cm}^{-2}$, $0,9 \mu\text{A cm}^{-2}$. $\Delta T = 60 \text{ K}$ ($\theta_f = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\theta_q = 90 \text{ }^\circ\text{C}$).

O perfil de carga e descarga para este sistema é mostrado na Figura 44, onde nota-se que há um comportamento reprodutível e bem definido entre os ciclos. Verifica-se, também, que o sistema responde prontamente à solicitação de carga quando corrente para de ser extraída, ou seja, retorna facilmente ao estado quase estacionário.

Deste modo, o líquido iônico BMPNTf₂ não proporciona ganhos no desempenho da célula termogalvânica em nenhum dos testes realizados, indicando que este não apresenta vantagens em sua utilização como solvente e eletrólito.

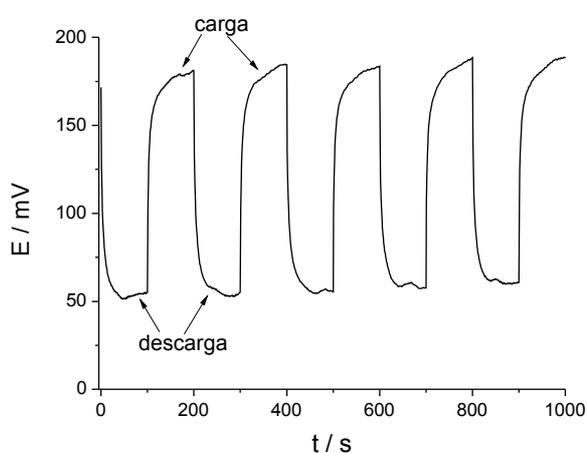


Figura 44 – Curva de carga e descarga da célula termogalvânica contendo a solução LI2-Q60-H0. $\Delta T = 60$ K ($\theta_f = 30$ °C e $\theta_q = 90$ °C).

5. CONCLUSÃO

Verificou-se e comprovou-se a viabilidade do uso dos líquidos iônicos BMIBF₄ e BMPNTf₂ como eletrólitos e solventes em sistemas de produção de energia elétrica a partir de fontes de calor, ou seja, células termogalvânicas. Além disso, observou-se que o metal alumínio pode ser empregado como eletrodo nestas células de modo a substituir os metais inertes geralmente utilizados e reduzir os custos de produção das mesmas sem a perda de eficiência.

Os sistemas que não continham água em solução de líquido iônico BMIBF₄, para uma diferença de temperatura de 60 K, apresentaram uma melhor reprodutibilidade dos resultados. Valores de PCA da ordem de -520 mV foram atingidos para o sistema contendo a solução LI1-Q60-H0. Entretanto, a densidade de corrente para estes sistemas foi baixa, ficando na faixa de 1,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

A adição de água à solução eletrolítica de quinidrona em BMIBF₄ causou uma diminuição dos valores de PCA da célula termogalvânica. Entretanto, houve um aumento significativo dos valores de densidade de corrente para todos os sistemas estudados (até duas ordens de magnitude) chegando a valores médios de até 300,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Notou-se também que a água altera os processos eletródicos (reações de oxidação e redução) para estes sistemas. Enquanto que para os sistemas sem a presença de água em solução as reações de oxidação e redução se dão nos eletrodos quente e frio, respectivamente, para os sistemas onde adicionou-se água à solução estas se dão nos eletrodos frio e quente, ou seja, ocorreu uma inversão das reações. Isto foi observado tanto pra os sistemas submetidos a uma diferença de temperatura de 60 K quanto aos submetidos a uma diferença de temperatura de 30 K. Ademais, através de análises de voltametria cíclica, comprovou-se a influência e importância da água no processo de oxirredução do par redox quinidrona em meio de BMIBF₄.

A diminuição da diferença de temperatura entre os eletrodos fez com que tanto o potencial de circuito aberto quanto a densidade de corrente da célula termogalvânica (soluções de água e quinidrona em BMIBF₄) diminuíssem. Deste modo, comprovou-se que, para este sistema, um maior gradiente de temperatura proporciona um ganho no desempenho.

Durante os ensaios eletroquímicos, a célula termogalvânica contendo as diferentes soluções eletrolíticas mostrou-se estável, fato indicado pela constância dos valores de potencial e corrente em função do tempo.

Para todos os sistemas estudados, observou-se pelas curvas de carga e descarga que há uma resposta imediata à extração de corrente e que há uma recuperação quase que instantânea dos valores de potencial inicial, mostrando a capacidade regenerativa destas células.

Com relação à eficiência de conversão de energia relativa a um ciclo de Carnot, verificou-se que a célula de soluções LI1-Q30-H7,4 e LI1-Q60-H7,4 foi a que obteve os maiores valores, sendo estes de 0,027% e 0,022%, respectivamente e da mesma ordem de grandeza dos reportados na literatura. Do mesmo modo, a densidade de potência máxima atingida por estes sistemas foi de 100,8 mW m⁻² e 82,2 mW m⁻², respectivamente.

A substituição do líquido iônico BMIBF₄ pelo BMPNTf₂ não apresenta ganhos no desempenho da célula termogalvânica, pois em todos os experimentos eletroquímicos realizados os valores obtidos foram inferiores em comparação aos sistemas contendo as soluções do primeiro. Sendo assim, este líquido iônico não se apresenta como uma melhor alternativa como solvente e eletrólito.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goldemberg, J.; Lucon, O. *Estudos Avançados*, **2007**, 21, 189.
2. Nogueira, L. A. H. *Estudos Avançados*, **2007**, 21, 91.
3. Shindo, K.; Arakawa, M.; Hirai, T., *J. Power Sources*, **2002**, 110, 46.
4. Shindo, K.; Arakawa, M.; Hirai, T., *J. Power Sources*, **1998**, 70, 228.
5. Ikeshoji, T.; Gonçalves, R. S., *J. Appl Electrochem.*, **1993**, 23, 516.
6. Ikeshoji, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 1505.
7. Quickenden, T. I.; Mua, Y., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 3985.
8. Agar, J. N. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, Wiley:New York, **1963**.
9. Quickenden, T. I.; Mua, Y., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 3652.
10. Mua, Y.; Quickenden, T. I., *J. Electroch. Soc.*, **1996**, 143, 2558.
11. Welton, T., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.
12. Rogers, R. D.; Seddon, K. R., *Science*, **2003**, 302, 792.
13. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, 11, 337.
14. Trombeta, F.; Souza, R. F.; Souza, M. O.; Borges, C. B.; Panno, N. F.; Martini, E. M. A., *Corros. Sci.*, **2011**, 53, 51.
15. Pompermayer, M. L. *Revista Pesquisa e Desenvolvimento da ANEEL*, **2009**, 3, 11.
16. Goldemberg, J. *Estudos Avançados*, **1998**, 12, 7.
17. <http://www.iea.org>
18. McQuarrie, D. A.; Simons, J. D. *Physical Chemistry – a molecular approach*, University Science Books: California, **1997**.
19. Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; Yeager, E.; White, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press: New York, **1981**, 3.
20. <http://www.aneel.gov.br>
21. Gonçalves, R. S.; Ikeshoji, T., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1992**, 3, 98.
22. Hirai, T.; Shindo, K.; Ogata, T., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1305.
23. Chum, H. L.; Osteryung, R. A., *Report SERI/TR-332-416*, Vol. 2, (NTIS, order No.

- DE81029624), Solar Energy Research Institute, Golden, CO, (1981).
24. Newman, J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 3208.
 25. Janek, J.; Korte, C. *Solid State Ionics*, **1996**, 92, 193.
 26. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A*, Plenum Publishers: New York, **2000**.
 27. Hertz, H. G.; Ratkje, S. K. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136, 1698.
 28. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**.
 29. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O.; *Electrochemistry – Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press: Oxford, **1994**.
 30. deBethune, A. J. *J. Electroch. Soc.*, **1960**, 107, 829.
 31. 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.
 32. Ogihara, W. Kosukegawa, H.; Ohno, H. *Chem. Commun.*, **2006**, 3637.
 33. Tamada, M.; Watanabe, T.; Horie, K.; Ohno, H. *Chem. Commun.*, **2007**, 4050.
 34. Wilkes, J. S. *Green Chem.*, **2002**, 4, 73.
 35. Valkenburg, M. E. V.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S. *Therm. Acta*, **2005**, 425, 181.
 36. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 2275.
 37. Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. P. *AIChE J.*, **2009**, 55, 1274.
 38. Vorotyntsev, M. A.; Zinovyeva, V. A.; Konev, D. V.; Picquet, M., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 1085.
 39. Lewandowski, A.; Waligora, L.; Galinski, M.; *Electroanalysis*, **2009**, 21, 2221.
 40. Su, Y. Z.; Fu, Y. C.; Wei, Y. M.; Yan, J. W.; Mao, B. W., *Chem. Phys. Chem.*, **2010**, 11, 2764.
 41. Hurley, F. H.; Wier Jr., T. P. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 207.
 42. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263.
 43. Gale, R. J.; Osteryoung, R. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, 2167.
 44. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.*, **1992**, 965.

45. Dupont, J.; Spencer, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5296.
46. Fericola, A.; Scrosati, B.; Ohno, H. *Ionics*, **2006**, 12, 95.
47. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quim. Nova*, **2001**, 24, 830.
48. Mastragostino, M.; Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S. *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 566.
49. Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Beninati, S.; Lazzari, M.; Soav, F. *J. Power Sources*, **2007**, 174, 648.
50. Trombetta, F.; Souza, M. O.; Souza, R. F.; Martini, E. M. A. *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, 39, 2315.
51. Song, Y.; Zhu, X.; Wang, X.; Wang, M. *J. Power Sources*, **2006**, 157, 610.
52. Webber, A.; Blomgren, G. E. *Ionic liquids for lithium ion and related batteries*, Springer: New York, **2002**.
53. Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, 594.
54. 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.
55. de Souza, R. F.; Padilha, J.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, 728.
56. de Souza, R. F.; Padilha, J.; Gonçalves, R. S.; Rault-Berthelot, J. *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8, 211.
57. de Souza, R. F.; Loget, G.; Padilha, J. C.; Martini, E. M. A.; de Souza, M. O. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10, 1673.
58. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7164.
59. Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Graetzel, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 3099.
60. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnar, I.; Grätzel, M. *Chem. Commun.*, **2002**, 2972.
61. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Kantlehner, M.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Scherr, O. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **2004**, A79, 73.
62. Su, Y.; Fu, Y.; Wei, Y.; Yan, J.; Mao, B. *Chem. Phys. Chem.*, **2010**, 11, 2764.
63. Legeai, S.; Diliberto, S.; Stein, N.; Boulange, C.; Estager, J. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10, 1661.
64. Caporali, S.; Fossati, A.; Lavacchi, A.; Bard, U. *Corros. Sci.*, **2008**, 38, 537.

65. Wei, D.; Ivaska, A.; *Analytica Chim. Acta*, **2008**, 607, 126.
66. Abraham, T. J.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6260.
67. Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; Artacho, E. *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 5155.
68. Uchi, H.; Kanno, T.; Alwitt, R. S. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, B17.
69. Wefers, K.; Mirsa, C. *Oxides and hydroxides of aluminium*. Alcoa Technical Paper, n.19, **1987**.
70. Reboult M. C.; Warner, H. M.; Baroux, B. *Corros. Rev.* **1997**, 15, 471.
71. Thomas, S.; Sherwood, M. A. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2488.
72. Shimizu, K.; Kobayashi, K.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1384.
73. Garcia, B.; Armand, M. *J. Power Sources*. **2004**, 132, 206.
74. Bermúdez, M.; Jiménez, A.; Nicolás, G. M. *App. Surf. Sci.* **2007**, 253, 7295.
75. Karunina, O. V.; Skvortsova, L. I.; Kiryushov, V. N. *J. Anal. Chem.* **2009**, 64, 48.
76. Wang, Y.; Belding, S. R.; Rogers, E. I.; Compton, R. G., *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, 650, 196.
77. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 243.
78. MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 4164.
79. Katsounaros, I.; Meier, J. C.; Klemm, S. O.; Topalov, A. A.; Biedermann, P. U.; Auinger, M.; Mayrhofer, K. J. *J. Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 634.
80. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 621.
81. Ball, D. W. *Físico Química*, v. 1, Pioneira Thomson Learning: São Paulo, **2005**.
82. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica*, Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, **2005**.
83. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. 87. **2007**.

7. ANEXO A

7.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

7.1.1. Tetrafluoroborato de 1-*n*-Butil-3-Metilimidazólio

700 mmol de metanossulfonato de butila (127,9 g) comercial foi misturado, lentamente e em banho de gelo, com 700 mmol de metilimidazol (69,0 g) comercial e deixou-se a mistura em repouso durante 24 horas sob temperatura ambiente através do uso de um banho de água. Após este período, adicionou-se um cristal de metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio para iniciar a recristalização. Esta mistura foi mantida sob refrigeração por mais 24 horas. O sal recristalizado foi filtrado. Ao sal, adicionou-se 250 mL de acetona e deixou-se o sistema em refluxo até solubilização total. Logo após, refrigerou-se o sistema até recristalização. Este processo foi repetido por duas vezes. Secou-se o produto sob vácuo. Ao final, cristais de metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio foram obtidos com rendimento de 82%.

Pesou-se 1 mol de metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (152,21 g) e adicionou-se 200 mL de água destilada e deionizada e 1,1 mol de tetrafluoroborato de sódio (120,8 g). Agitou-se vigorosamente a mistura durante 30 minutos. A fase aquosa superior foi separada e descartada. À fase inferior, acrescentou-se uma alíquota de tetrafluoroborato de sódio 60% e agitou-se novamente a mistura por mais 10 minutos. 500 mL de diclorometano foram adicionados à mistura e a fase orgânica resultante foi separada e seca com carbonato de sódio e filtrada. Procedeu-se com evaporação do solvente por rotaevaporação. Manteve-se a fase orgânica sob vácuo durante 12 horas para remoção de solvente e água residuais. Como produto, obteve-se tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, BMIBF₄ com rendimento de 88%.

A técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) foi feita através de um espectrômetro Varian VXR 300 na frequência de 300 MHz em meio de clorofórmio deuterado (CDCl₃) e foi utilizada para análise do líquido iônico. O espectro do BMIBF₄ é mostrado na Figura A1.

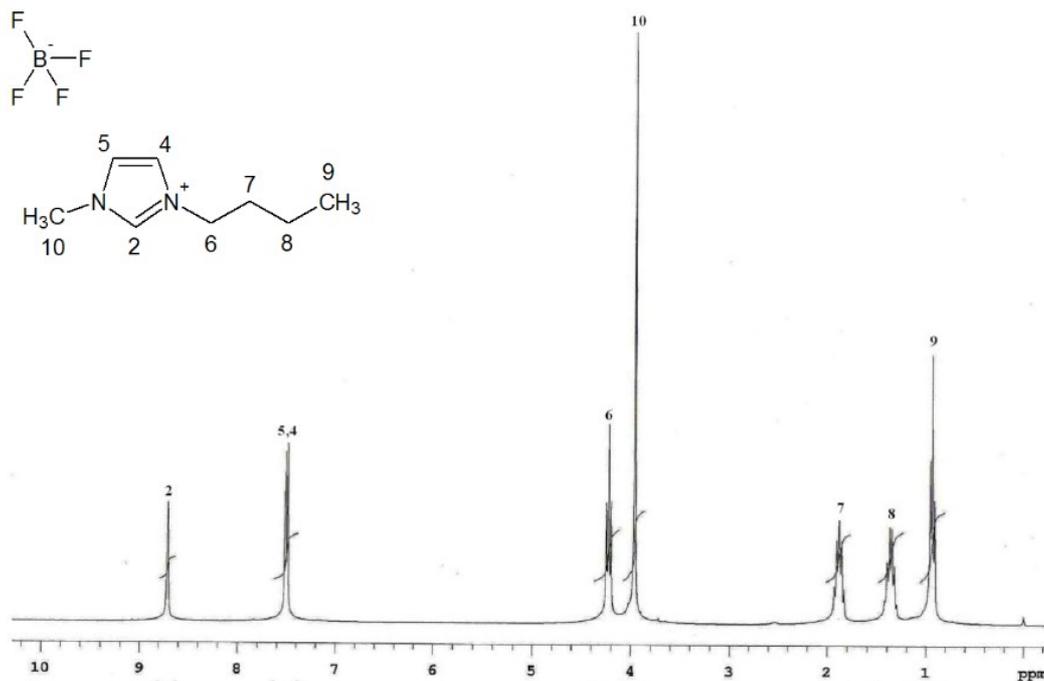


Figura A1 – Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) do BMIBF_4 .

Analisando-se o espectro do líquido iônico BMIBF_4 , pode-se observar a presença de dois singletos correspondentes aos carbonos 2 e 10, dois dubletos sobrepostos associados aos carbonos 4 e 5, um triplete do carbono 6 e outro do carbono 9 e dois multipletos provindos dos carbonos 7 e 8. Deste modo, fica claro que a estrutura do composto analisado corresponde ao do líquido iônico sintetizado, ou seja, ao tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

7.1.2. Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-Butil-1-Metilpirrolidíneo

Misturou-se 250 mmol (31,8 g) de 1-*n*-butil-pirrolidíneo comercial com 120 mL de acetonitrila. Uma solução de 280 mmol (39,7 g) de iodometano comercial em 50 mL de acetonitrila foi acrescentada à solução anterior por gotejamento e sob agitação. Deixou-se a mistura agitando sob temperatura ambiente durante 14 horas. Removeu-se o solvente por destilação. O produto sólido foi lavado três vezes com acetato de etila. O produto final foi seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 12 horas. Após secagem, cristais brancos de iodeto de 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo foram obtidos.

Pesou-se 170 mmol (45,8 g) de iodeto de 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo e acrescentou-se 200 mL de água destilada. Adicionou-se 170 mmol (38,6 g) de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de lítio à mistura anterior e agitou-se vigorosamente durante 3 horas sob temperatura ambiente. A fase aquosa foi separada e descartada. A água remanescente na fase orgânica foi seca utilizando-se sulfato de magnésio. A mistura foi filtrada e o solvente foi evaporado. Secou-se o produto final sob vácuo durante 12 horas. No final, obteve-se o líquido iônico 1-*n*-butil-1-metilpirrolidíneo, BMPNTf₂ com rendimento de 85%.

De modo análogo, utilizou-se a técnica de ¹H-RMN na frequência de 300 MHz em meio de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-*d*₆) para análise do líquido iônico BMPNTf₂. Os deslocamentos químicos, δ /ppm, apresentados no espectro deste líquido iônico, em relação ao tetrametilsilano (TMS), são dados a seguir: 3,50 – 3,40 (*m*, 4H), 3,35 – 3,29 (*m*, 2H), 3,01 – (*s*, 3H), 2,17 – 2,06 (*m*, 4H), 1,75 – 1,64 (*m*, 2H), 1,33 – (sextupletos, 2 H, *J* = 7,4 Hz), 0,97 (*t*, 3H, *J* = 7,4 Hz). Ou seja, o espectro indica que a estrutura apresentada pelo composto analisado é a do BMPNTf₂.