



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE CATÁLISE MOLECULAR**



**LÍQUIDOS IÔNICOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO,  
UTILIZAÇÃO COMO RESERVATÓRIOS MOLECULARES  
DE HIDROGÊNIO E APLICAÇÃO EM BATERIAS**

**TESE DE DOUTORADO**

**MARCELO PAULO STRACKE**

**Porto Alegre, Março de 2008**

**À minha esposa Juliana  
e ao meu filho Lucas Marcelo  
pelo amor, carinho e companheirismo.**

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em defesa pública realizada no dia 10 de Março de 2008.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jairton Dupont

Banca Examinadora:

---

- Prof. Dr. Ademir Neves – UFSC

---

- Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang – UFSM

---

- Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves, Instituto de Química – UFRGS

---

- Prof. Dr. Renato Cataluña, Instituto de Química – UFRGS

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório de excelência e o meu profundo agradecimento pela orientação desta tese de doutorado.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado.

Ao colega Marcos A. Gelesky e Elíseo A. Lissner pelas análises de Microscopia eletrônica de transmissão.

Ao colega Edson Tarabal pela parceria de ir junto a Santa Maria e acompanhar as primeiras análises de Raio-X realizadas na Universidade Federal de Santa Maria.

Ao colega Jackson D. Scholten pela colaboração nas reações de hidrogenação com nanopartículas de irídio.

Aos professores Reinaldo S. Gonçalves, Henry S. Schrekker, Renato Cataluña, Gunter Ebeling e Ernesto S. Lang pelas valiosas sugestões, discussões e contribuições para esta tese de doutorado.

Ao professor Ademir Neves o meu agradecimento pelas sugestões tanto no meu exame de qualificação quanto na minha defesa de tese de doutorado.

A todos os colegas do laboratório K102 pelas contribuições e amizade.

Aos funcionários do instituto de química pela atenção e colaboração.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b>	01
<b>2. OBJETIVOS</b>	07
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	10
<b>3.1. HIDROGÊNIO</b>	11
<b>3.1.1. Tecnologias de produção do hidrogênio</b>	13
<b>3.1.1.1. Eletrólise da água</b>	14
<b>3.1.1.2. Reforma de vapor do gás natural ou outros hidrocarbonetos</b>	18
<b>3.1.1.3. Fotobiológico</b>	18
<b>3.1.1.4. Outras formas de produzir o hidrogênio</b>	19
<b>3.1.2. Distribuição do hidrogênio</b>	20
<b>3.1.3. Formas de armazenamento do hidrogênio</b>	22
<b>3.1.3.1. Hidrogênio líquido</b>	23
<b>3.1.3.2. Hidrogênio sob a forma de gás comprimido</b>	24
<b>3.1.3.3. Adsorção do gás de hidrogênio em sólidos</b>	26
<b>3.1.3.3.1. Nanotubos de carbono</b>	27
<b>3.1.3.3.2. Compostos Organometálicos</b>	28
<b>3.1.3.3.3. Ródio</b>	29
<b>3.1.3.4. Hidretos metálicos</b>	30
<b>3.1.3.4.1. Hidretos alcalinos</b>	32
<b>3.1.3.5. Borato de fosfônio</b>	33
<b>3.1.4 Amônia (NH<sub>3</sub>)</b>	34
<b>3.1.4.1 Complexos de boranas de amônia</b>	34
<b>3.1.5. Hidratos clatratos</b>	34
<b>3.1.3.5. Metanol</b>	35
<b>3.1.3.6. Hidrocarbonetos</b>	35
<b>3.1.3.6.1. Hidrogenação</b>	36
<b>3.1.3.6.2. Desidrogenação</b>	39
<b>3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS: INTRODUÇÃO</b>	40
<b>3.2.1 Estrutura, caracterização e aplicação de líquidos iônicos</b>	43

<b>3.2.1.2. Caracterização por Métodos Espectrométricos e Difração de Raio-X</b>	48
<b>3.2.2. Propriedades dos líquidos iônicos</b>	53
3.2.2.1. Transição de fase	53
3.2.2.2. Densidade	56
3.2.2.3. Condutividade	58
<b>3.2.3. Líquidos iônicos próticos</b>	58
<b>3.3. CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.</b>	60
<b>3.3.1 Colóides</b>	60
<b>3.3.2 Nanopartículas de metais de transição</b>	61
3.3.2.1 Estabilização de Nanopartículas de Metais de Transição	62
3.3.2.2 Métodos de Síntese de Nanopartículas	62
<b>3.3.3 Preparação de catalisadores suportados em sílica, alumina e carbono</b>	63
3.3.3.1. Calcinação e redução de materiais para os catalisadores	64
<b>3.4. BATERIAS</b>	65
3.4.1. Eletrólitos sólidos iônicos	66
3.4.2. Reciclagem e recuperação	68
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	73
<b>4.1. Materiais</b>	74
<b>4.2. Síntese e Caracterização dos Materiais Utilizados</b>	74
4.2.1. Metanosulfonato de benzila	74
4.2.2. Metanosulfonato de 2-feniletila	75
4.2.3. Metanosulfonato de 3-fenilpropila	75
4.2.4. Metanosulfonato de 2,2-feniletila	76
4.2.5. Metanosulfonato de 1-benzil-3-metilimidazólio	76
4.2.6. Metanosulfonato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio	77
4.2.7. Metanosulfonato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio	77
4.2.8. Metanosulfonato de 1-(2,2-feniletila)-3-metilimidazólio	78
4.2.9. Tetrafluoroborato de 1-benzil-3-metilimidazólio	78
4.2.10. Hexafluorofosfato de 1-benzil-3-metilimidazólio	79
4.2.11. Hexafluorofosfato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio	80
4.2.12. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-benzil-3-metilimidazólio	80

<b>4.2.13. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio</b>	81
<b>4.2.14. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio</b>	81
<b>4.2.15. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2,2-feniletila)-3-metilimidazólio</b>	82
<b>4.2.16. Hexafluorofosfato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio</b>	83
<b>4.2.17. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-cicloexiletil)-3-metilimidazólio</b>	83
<b>4.2.18. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3-cicloexilpropil)-3-metilimidazólio</b>	84
<b>4.2.19. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2,2-cicloexiletila)-3-metilimidazólio</b>	85
<b>4.2.20. Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio</b>	85
<b>4.3. Procedimentos Experimentais Gerais, Métodos e Equipamentos Utilizados</b>	86
<b>4.3.1. Detector de Condutividade Térmica (DCT)</b>	89
<b>4.3.2. Densidade</b>	89
<b>4.3.3. Difrátômetro de Raio-X</b>	89
<b>4.3.4. Análise termogravimétrica (ATG)</b>	89
<b>4.3.5. Calorimetria exploratória diferencial (CED) ou “DSC”.</b>	90
<b>4.3.6. Ressonância magnética nuclear</b>	90
<b>4.3.7. Infra-vermelho (IV)</b>	90
<b>4.3.8. Eletrospray</b>	90
<b>4.3.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b>	91
<b>4.3.10. Reator Paar</b>	91
<b>4.3.11. Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b>	91
<b>5. DISCUSSÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	94
<b>5.1. Síntese dos Líquidos iônicos e sólidos iônicos</b>	95
<b>5.2. Caracterização dos líquidos iônicos</b>	96
<b>5.2.1. Caracterização por Difração de Raios- X</b>	96

<b>5.2.2. Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica, DSC e Densidade</b>	109
<b>5.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial ou “DSC”</b>	110
<b>5.2.4. Densidade (<math>\rho</math>)</b>	111
<b>5.2.5. Caracterização por Análise Termogravimétrica</b>	111
<b>5.2.6. Caracterização por RMN de <math>^1\text{H}</math> e <math>^{13}\text{C}</math></b>	112
<b>5.2.7. Caracterização por Infra-Vermelho</b>	117
<b>5.2.8. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão</b>	118
<b>5.3. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO/DESIDROGENAÇÃO DOS LIS.</b>	121
<b>5.4. RESULTADOS DE ELETROQUÍMICA E DE BATERIAS</b>	130
<b>5.4.1. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA</b>	130
<b>5.4.2. APLICAÇÃO DOS LIS 2A E 3E-G E SI 5 EM PILHAS</b>	135
<b>5.4.2.1. Cronopotenciometria</b>	136
<b>5.4.2.2. Voltametria linear</b>	137
<b>5.4.2.3. Cronoamperometria</b>	138
<b>5.4.2.4. Teste prático da pilha</b>	139
<b>6. CONCLUSÃO</b>	141
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	144



## FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Figura ilustrativa de reservatórios moleculares de hidrogênio baseado em líquido iônico.	08
<b>Figura 2.</b> Eletrolisador portátil com tecnologia PEM comercializado pela Protonenergy.	15
<b>Figura 3.</b> Fotografia do Processador de Combustível, adaptado da referência 2.	16
<b>Figura 4.</b> Produção de hidrogênio via fotossíntese usando luz. Adaptado da referência 27.	18
<b>Figura 5.</b> Armazenamento do hidrogênio sob a forma comprimida aplicado numa bicicleta elétrica. Fotografia retirada da referência 32.	25
<b>Figura 6.</b> MET de nanotubos de carbono retirada da referência 36.	28
<b>Figura 7.</b> Compostos organometálicos MOF-177 e IRMOF-20 (figura adaptada da referencia 37).	28
<b>Figura 8.</b> Retirada da referencia 39. Legenda: átomos de oxigênio (cor vermelha), lítio (roxo), hidrogênio (branco) e carbono (cinza).	29
<b>Figura 9.</b> Armazenamento de hidrogênio na forma de hidrocarboneto.	36
<b>Figura 10.</b> Catalisador desenvolvido pelo IFP (Figura adaptada da referência 49).	37
<b>Figura 11.</b> Mecanismo da hidrogenação catalítica.	38
<b>Figura 12.</b> Estruturas dos líquidos iônicos com grupamento aromático.	42
<b>Figura 13.</b> Diagrama de fase sólido-líquido do sistema $AlCl_3$ -EMIC (figura reproduzida da referência 114).	44
<b>Figura 14.</b> Estrutura do LI BMI.X.	46
<b>Figura 15.</b> Estrutura do ânion NTf.	47
<b>Figura 16.</b> Estrutura do sal de MPP. NTf.	48
<b>Figura 17.</b> Estrutura do ânion TSAC.	48
<b>Figura 18.</b> Variação do deslocamento químico com a acidez do meio em RMN de $^1H$ (figura reproduzida da referência 86). Legenda: ●, H2; ▲, H4 e H5; ■, H6; ●, H8; ▲, H7.	50
<b>Figura 19.</b> Modelo de Wilkes para a estrutura de sais fundidos (figura reproduzida da referência 86).	50

<b>Figura 20.</b> Ponto isobéstico na região de estiramento C-H aromático encontrado por Osteryoung e colaboradores para o sal $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ (figura reproduzida da referência 133). Legenda: $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 0,40/1 (-)$ ; $0,55/1 (-)$ ; $0,70/1 (-)$ ; $0,85/1 (-)$ ; $0,95/1 (-)$ .	51
<b>Figura 21.</b> Modelo de Wilkes para as interações iônicas nos sais fundidos, onde A representa o ânion tetracloroaluminato, B o cátion EMI e C o ânion cloreto (figura reproduzida da referência 135).	51
<b>Figura 22.</b> Interações iônicas no EMIC, determinadas por difração de raio-X (figura reproduzida da referência 135).	52
<b>Figura 23.</b> Modelo de Dymek para a estrutura do sal EMIC; em azul o ânion cloreto e em lilás o cátion 1-etil,3,metil-imidazol (figura reproduzida da referência 135).	52
<b>Figura 24.</b> Diagramas Ortep para os compostos hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio, (b) 1-dodecil-3-metilimidazólio e (c) Alinhamento de cadeias alquílicas no sal hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio adaptado da referência 140.	55
<b>Figura 25.</b> Dependência da temperatura a $60^\circ\text{C}$ com o aumento da cadeia dos substituintes presentes no anel imidazólio (adaptado da referência 114).	56
<b>Figura 26.</b> Correlação entre o peso molecular do ânion e a densidade do sal: a) $\text{BMI.BF}_4$ ; b) $\text{BMI.PF}_6$ ; c) $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ e d) $\text{BMI.AlCl}_4$ . Valores para $T = 30^\circ\text{C}$ (adaptado da referência 146).	57
<b>Figura 27.</b> Reação de hidrogenação dos LIs com o catalisador Pd/C (5%) no Reator Paar.	86
<b>Figura 28.</b> Reator Fischer-Porter adaptado.	87
<b>Figura 29.</b> Formação de nanopartículas de Ir (0) <i>in situ</i> a partir da decomposição do precursor catalítico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	88
<b>Figura 30.</b> Reator tipo-U e coluna de aquecimento.	88
<b>Figura 31.</b> Ilustração da micro-célula caseira: (a) vista de cima; (b) lateral.	92
<b>Figura 32.</b> Potenciostato Autolab PGSTAT 30 conectado a micro-célula.	92
<b>Figura 33.</b> Ilustração da pilha desenvolvida (Esquerda); Pilha conectada ao potenciostatoAutolab PGSTAT 30 (Direita).	93
<b>Figura 34.</b> Estrutura do líquido iônico $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$ .	96
<b>Figura 35.</b> Estrutura de difração de Raio-X do líquido iônico $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$	97

<b>Figura 36.</b> Estrutura de difração de Raio-X do LI Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> MI.NTf <sub>2</sub>	98
<b>Figura 37.</b> Estrutura de difração de Raio-X do LI Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> .	98
<b>Figura 38.</b> Figura do Ph <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> mostrando as interações supramoleculares à temperatura ambiente.	100
<b>Figura 39.</b> Figura do Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> MI.NTf <sub>2</sub> mostrando as interações supramoleculares à temperatura ambiente.	101
<b>Figura 40.</b> Figura do Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> mostrando as interações supramoleculares à temperatura ambiente.	102
<b>Figura 41.</b> Figura do Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> mostrando as interações supramoleculares a -100°C.	103
<b>Figura 42.</b> Estrutura de difração de Raio-X do líquido iônico <b>3a</b> .	105
<b>Figura 43.</b> Interações supramoleculares do líquido iônico <b>3a</b> .	105
<b>Figura 44a.</b> Difração de Raio-X do líquido iônico Ph <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> à temperatura ambiente.	108
<b>Figura 44b.</b> Difração de Raio-X do líquido iônico Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> MI.NTf <sub>2</sub> à temperatura ambiente.	108
<b>Figura 44c.</b> Difração de Raio-X do líquido iônico Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> à temperatura ambiente.	109
<b>Figura 45.</b> MET das Nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI <b>3f</b> a 100°C.	119
<b>Figura 46.</b> Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de 3,0 ± 0,4 nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI <b>3f</b> a 100°C.	119
<b>Figura 47.</b> MET das Nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI <b>3f</b> a 100°C.	120
<b>Figura 48.</b> Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de 3,0 ± 0,6 nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI <b>3f</b> a 100°C.	120
<b>Figura 49</b> Curva de conversão da hidrogenação de 3f (o) e 3g (●) (20 mmol) a 4b e 4c, respectivamente a 70°C para 3f e 90°C para 3g sob 50 atm (pressão inicial) de hidrogênio com catalisador Pd/C (5%).	121

- Figura 50.** Reações de desidrogenação dos compostos **4b** (o) e **4c** (•) na presença de Pd/C (5%). Sal imidazólio / catalisador = 100/1 em massa, taxa de aquecimento de 10 °C/min., purga de argônio de 25 mL/min. 122
- Figura 51.** Reações de hidrogenação dos LIs a) (●)Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> LI/Ir = 75, b) (■)Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> LI/Ir = 75 and c) (Δ) Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> LI/Ir = 37,5 (razão molar) catalisado por nanopartículas de Ir(0) com pressão constante de 4 atm de hidrogênio molecular a 100 °C. A conversão foi determinada pela análise de RMN de <sup>1</sup>H. 125
- Figura 52.** Desidrogenação do LI **4b** Cy(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> com nanopartículas de Ir(0) durante 50 minutos usando um reator tipo-U sob fluxo de argônio de 25 mL/minutos. O aquecimento foi realizado de 25 °C a 300 °C (aquecimento de 10 °C/min) e o sistema foi mantido a 300°C por 20 minutos. 127
- Figura 53.** Desidrogenação do LI Cy(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> **4a** com nanopartículas de Ir(0) durante 50 minutos usando um reator tipo-U sob fluxo de argônio de 25 mL/minutos. O aquecimento foi realizado de 25 a 300°C (aquecimento de 10°C/min) e o sistema foi mantido a 300°C por 20 minutos. 128
- Figura 54.** Desidrogenação do LI Cy<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> **4c** com nanopartículas de Ir(0) durante 50 minutos usando um reator tipo-U sob fluxo de argônio de 25 mL/minutos. O aquecimento foi realizado de 25 °C a 300 °C (aquecimento de 10 °C/min) e o sistema foi mantido a 300 °C por 20 minutos. 129
- Figura 55.** Líquidos iônicos **1** e **2** e sólido iônico **3** utilizados neste trabalho. 130
- Figura 56.** (a)Espectro de Impedância do Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> a 19 °C (preto), 26 °C (vermelho) e 42 °C (verde); (b) Espectro de Impedância do C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl a 5 °C (preto), 17 °C (vermelho), 31 °C (verde), 34 °C (azul claro) e 42 °C (azul marinho). 131
- Figura 57.** Condutividade iônica do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (Direita) e do sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl (Esquerda). 133
- Figura 58.** Gráfico da condutividade de Arrhenius do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub>. 134
- Figura 59.** Cronopotenciometria utilizando uma corrente de 5 µA da mistura de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água. Sólidos iônicos: C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl (linha azul 137

marinho);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (linha vermelho);  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (linha preta);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (linha verde) e material da pilha rayovac (linha cor azul claro).

O aquecimento foi realizado de 25 °C a 300 °C (aquecimento de 10 °C/min) e o sistema foi mantido a 300 °C por 20 minutos.

**Figura 60:** Voltametria linear utilizando-se 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água (0,01V/s). Sólidos iônicos:  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$  (vermelho);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (cor azul claro);  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (verde);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (azul marinho) e material da pilha rayovac (cor preta). 138

**Figura 61:** Cronoamperometria 0 V utilizando-se uma mistura de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água. Sólidos iônicos:  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$  (vermelho);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (cor verde);  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI}][\text{NTf}_2]$  (azul claro);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2]$  (azul marinho) e material da pilha rayovac (cor preta). 139

**Figura 62.** Foto de uma calculadora operando com uma pilha (proporção da pilha: 50% em massa de líquido iônico; 50% em massa de sólido iônico  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MICl}$  e adição de 12 mg de água a esta mistura). Potencial (E) de 1,47 V desta pilha elaborada. 140

**Figura 63.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **3f**. 159

**Figura 64.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **3f**. 159

**Figura 65.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **4b**. 160

**Figura 66.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **4b**. 160

**Figura 67.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3g**  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ . 161

**Figura 68.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **3g**  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ . 161

**Figura 69.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **4c**  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  162

**Figura 70.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **4c**  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ . 162

**Figura 71.** Nanopartículas de Ir (0) caracterizadas por MET depois da reação de hidrogenação do líquido iônico **3f** a 75°C. 166

**Figura 72.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,2 \pm 0,7$  nm (430 contagens) das nanopartículas de Ir (0). 167

**Figura 73.** MET das Nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3e** a 100°C. 167

- Figura 74.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,4$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3e** a  $100^\circ\text{C}$ . 168
- Figura 75.** MET das Nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3e** a  $100^\circ\text{C}$ . 168
- Figura 76.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,2 \pm 0,7$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3e** a  $100^\circ\text{C}$ . 169
- Figura 77.** MET das Nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3g** a  $100^\circ\text{C}$ . 169
- Figura 78.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,6$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3g** a  $100^\circ\text{C}$ . 170
- Figura 79.** MET das Nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3g** a  $100^\circ\text{C}$ . 170
- Figura 80.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,6$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3g** a  $100^\circ\text{C}$ . 171
- Figura 81.** Análise de ATG dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (---) e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (···). 172
- Figura 82.** Análise de ATG dos líquidos iônicos  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (—);  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (---) e  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·). 172
- Figura 83.** Análise de ATG dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (---);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (···) e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·) na presença do catalisador de Pd/C (5%). 173
- Figura 84.** Análise de ATG dos LIs  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (---);  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (···) e  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·) na presença do catalisador de Pd/C (5%). 173

## TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Poder calorífico de diferentes combustíveis	12
<b>Tabela 2.</b> Densidade de energia por peso e volume de várias formas de armazenamento de hidrogênio, e densidade de massa	23
<b>Tabela 3.</b> Capacidade de armazenamento de hidrogênio dos hidretos metálicos	30
<b>Tabela 4.</b> Ponto de fusão de vários sais do tipo EMI-X	45
<b>Tabela 5.</b> Propriedades eletroquímicas e térmicas dos diferentes sais de BMI	46
<b>Tabela 6.</b> Ponto de fusão para compostos com cátions do tipo 1-alkuil-3-metilimidazólio e o ânion X (°C)	54
<b>Tabela 7.</b> Valores de pK <sub>a</sub> dos líquidos iônicos a 25 °C	59
<b>Tabela 8.</b> Interações Supramoleculares no estado sólido do Ph <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> à temperatura ambiente	100
<b>Tabela 9.</b> Interações Supramoleculares no estado sólido do Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> MI.NTf <sub>2</sub> à temperatura ambiente	101
<b>Tabela 10.</b> Interações Supramoleculares no estado sólido do Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> à temperatura ambiente	102
<b>Tabela 11.</b> Interações Supramoleculares do Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MI.NTf <sub>2</sub> a -100 °C	104
<b>Tabela 12.</b> Ligações de hidrogênio da estrutura cristalina do líquido iônico <b>3a</b> .	106
<b>Tabela 13.</b> Dados cristalográficos para os LIs <b>2a-c</b>	106
<b>Tabela 14.</b> Propriedades físico-químicas dos sais de imidazólio <b>2-4</b>	109
<b>Tabela 15.</b> Deslocamentos químicos de <sup>13</sup> C dos diversos sais fundidos sintetizados	112
<b>Tabela 16.</b> Deslocamentos químicos de <sup>1</sup> H dos diversos sais fundidos sintetizados	115
<b>Tabela 17.</b> Condutividade do sólido iônico ou líquidos iônicos	132
<b>Tabela 18.</b> Energia de ativação, intersecção da condutividade iônica e ponto de fusão dos líquidos iônicos e sólido iônico C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl	135
<b>Tabela 19.</b> Otimização da pilha de sólido iônico com quinona	136
<b>Tabela 20.</b> Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do <b>3g</b>	163
<b>Tabela 21.</b> Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do <b>3f</b> .	164

## LISTA DE ABREVIATURAS

Ar – radical arila

CCA's - células a combustível alcalinas

$n$  - número de mols de elétrons

CCAF - célula a combustível de ácido fosfórico

CCCF - célula a combustível de carbonato fundido

LI – líquido iônico

BMI - 1- $n$ -butil-3-metilimidazólio

Tg - temperatura de transição vítrea

Tc - temperatura de cristalização

Td - temperatura de decomposição

Pf - ponto de fusão

d - densidade

DCT - detector de condutividade térmica

TGA - análise termogravimétrica

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

IV - infravermelho

RMN - ressonância magnética nuclear

MET - microscopia eletrônica de transmissão

BET – Brunauer, Emmett e Teller.

Cy – grupo cicloexil

Ph – grupo fenil



## RESUMO

Neste trabalho demonstra-se pela primeira vez que estruturas moleculares, baseadas no cátion imidazólio contendo um grupamento cicloexil, podem ser empregadas como reservatórios de hidrogênio e satisfazem os requisitos de pressão de vapor desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica elevada. Os reservatórios de hidrogênio podem ser obtidos através de reações reversíveis de hidrogenação/desidrogenação de líquidos iônicos utilizando nanopartículas de irídio como catalisadores.

Líquidos iônicos à temperatura ambiente tem mostrado ser extremamente atraentes para uma variedade de aplicações eletroquímicas. Entretanto, o uso de líquidos iônicos pode causar problemas de vazamento devido a problemas de selagem. Neste trabalho tem-se por objetivo estudar as propriedades eletroquímicas de líquidos iônicos (sólidos à temperatura ambiente) e um sólido iônico através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, incluindo a resistência a polarização, condutividade iônica e a transferência de carga. Temperaturas altas resultam em altas condutividades, mostrando claramente duas faixas de temperaturas distintas. As condutividades iônicas observadas são devido aos processos de transferência de carga do oxigênio em direção a superfície do eletrodo de platina. A difração de Raio-X sugere que a mobilidade do oxigênio nos líquidos iônicos (sólidos à temperatura ambiente) e sólido iônico é afetada pela natureza da organização estrutural.

Quatro líquidos iônicos (sólidos à temperatura ambiente) e um sólido iônico foram usados como eletrólitos em baterias. Um estudo sistemático de diferentes proporções de líquido iônico ou sólido iônico/quinona mostrou que a melhor relação encontrada foi a proporção de 250 mg (42%) de sólido iônico de  $C_2O_2MI.Cl$  e 250 mg (42%) de quinona e posterior adição de 96 mg (16%) de água deionizada. As análises de cronopotenciometria, voltametria linear e cronoamperometria foram usadas para investigar a performance do sistema.

## ABSTRACT

In this work we demonstrate for the first time that molecular structures based on imidazolium cation containing a cycloexil groupament attached can be employed as hydrogen reservoirs and satisfy the requirements of low vapour pressure, high stability, absence of inflamability and thermal stability. The hydrogen reservoirs can be obtained through reversible hydrogenation/dehydrogenation reactions of the ionic liquids using iridium nanoparticles as catalysts.

Imidazolium room-temperature ionic liquids (RTILs) have shown to be extremely attractive for a large variety of electrochemical applications. However, the use of RTILs could suffer from sealing problems due to leakage issues. Herein we report an electrical impedance spectroscopy study for the determination of imidazolium room-temperature ionic solid (RTIS) electrochemical properties, including polarization resistance, ionic conductivity and charge transfer activation energy. Increased temperatures result in higher conductivities, showing two distinct temperature ranges. The observed ionic conductivities are due to charge transfer processes of molecular oxygen at the platinum electrode surface. X-ray diffraction data suggest that the oxygen mobility in the ionic solids is affected by their nature of structural organization.

A set of four ionic liquids and one ionic solid were used as batteries electrolytes. A systematic study of different proportions of the ionic liquid/quinone battery showed that the better relation found was the proportion of 250 mg (42%) of  $C_2O_2MI.Cl$  and 250 mg (42%) of quinone and addition of 96 mg (16%) of water in the mixture at room temperature. The chronopotentiometry, linear voltammetry and chronoamperometry analysis were used to investigate the performance of the system.

# INTRODUÇÃO GERAL

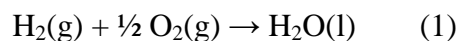
---

Tendo-se em vista as questões energéticas de combustíveis no contexto mundial, que caminham lado a lado com as questões ambientais e econômicas, pesquisadores do mundo inteiro tem procurado intensamente desenvolver algum protótipo de energia que seja viável para o consumo veicular, industrial etc.

O hidrogênio poderá começar um novo ciclo econômico e técnico, sendo provavelmente o combustível sintético do futuro por causa de seu grande valor de aquecimento e a possibilidade de seu uso como energia em um ciclo renovável. O teor de energia do hidrogênio por unidade de massa, é cerca de três vezes maior do que dos combustíveis de hidrocarbonetos. Uma vez, sendo feitos os investimentos para a produção da energia renovável, todos os seres humanos se beneficiarão com uma energia econômica, limpa e ambientalmente correta.

A utilização do hidrogênio como matéria-prima ou como vetor energético, requer uma solução apropriada ao problema de seu armazenamento. O armazenamento a altas pressões e ou baixas temperaturas não são satisfatórias, uma vez que, requerem instalações especiais e exigem muita energia no processo. A estocagem de grandes quantidades de hidrogênio sob pressões seguras é um dos fatores primordiais, especialmente em veículos, que, por sua própria natureza, exigem reservatórios de hidrogênio seguro, leves e compactos<sup>1</sup>.

Têm-se como certo que grande parte da demanda mundial de energia neste século será suprida por células de combustível operando com hidrogênio. Ela é a única célula de combustível que se aproxima da viabilidade econômica hoje em dia, e é totalmente dependente de uma única reação, a reação do sistema químico hidrogênio mais oxigênio produzindo água mais energia (Equação 1)<sup>2</sup>.



$$\Delta H^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = -163,3 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta G^0 = -237,2 \text{ kJ/mol}$$

Esta reação envolve a transferência de uma rede de elétrons vinda do hidrogênio e indo ao oxigênio. A reação direta libera a energia química como energia térmica (e alguma luz). Mas a reação pode ser combinada à geração de energia elétrica (produção de trabalho elétrico) forçando os elétrons a serem transferidos do hidrogênio ao oxigênio passando através de um fio. Esta energia elétrica é relacionada à energia química pela simples relação entre o potencial elétrico (em volts) e o potencial químico (em J):

$$E = -\Delta G/nF \quad (2)$$

Onde  $n$  é o número de mols de elétrons transferidos na reação escrita como ( $n = 2$  para a equação 2) e  $F$  é a constante de Faraday.

O hidrogênio pode ser empregado em células de combustível. Teoricamente, toda a energia liberada na oxidação do hidrogênio que uma célula de combustível irá produzir, estará disponível como energia elétrica. Mas na prática a energia térmica é também gerada por causa da resistência à corrente que flui na célula e pela ineficiência da transferência de elétrons na superfície do eletrodo. A melhor e mais moderna célula de combustível opera a menos de 70% de eficiência, fornecendo cerca de 0,85V de força elétrica por célula<sup>2</sup>.

A tecnologia da célula de combustível é também restrita pela pureza e fonte do combustível hidrogênio. Desde que o hidrogênio não é uma substância terrestre, ele pode ser obtido de outro combustível através de um processo conhecido como reforma. Existem vários tipos de reforma; um destes tem a vantagem de ser muito limpo, que é a reforma do metano com vapor d'água para  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ <sup>2</sup>.

Líquidos iônicos foram utilizados como célula de combustível por de Souza e Dupont, os quais, utilizaram o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.BF}_4$ ) e o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.PF}_6$ ), como eletrólitos não Bronsted ácido-base para célula a combustível. Uma eficiência de 67% é relatada utilizando o líquido  $\text{BMI.BF}_4$  como eletrólito suporte para as células de combustível alcalina (CCA) operando à temperatura ambiente com ar e hidrogênio a pressão atmosférica<sup>3</sup>.

Hidrogênio líquido é utilizado atualmente em alguns protótipos de veículos, mas esta forma de estocagem apresenta desvantagens, tal como perda significativa por

evaporação. Comprimir hidrogênio seria outra possibilidade, mas que padece das baixas densidades alcançadas em pressões usualmente empregadas na indústria (15 g L<sup>-1</sup> a 350 atm.). Sistemas onde as pressões fossem maiores permitiriam o alcance de densidades maiores de hidrogênio, acarretando, entretanto, maiores obstáculos nos aspectos de segurança e logística. A busca por outros métodos e materiais de estocagem<sup>4</sup>, incluindo adsorção de hidrogênio molecular sobre sólidos de grande superfície<sup>5, 6</sup>, átomos de hidrogênio ligados em hidrocarbonetos<sup>7</sup> ou em hidretos metálicos<sup>8</sup>, aminoboranas<sup>9-13</sup> e hidratos clatratos<sup>14, 15</sup> é, mundialmente, objeto de intensas pesquisas.

Hidrocarbonetos podem ser considerados como meio líquido de estocagem de hidrogênio se puderem participar de um ciclo reversível de hidrogenação / des-hidrogenação. Por exemplo, ciclo-hexano fornece seis átomos de hidrogênio (7,1% em massa) quando desidrogenado a benzeno, que pode, por sua vez, ser hidrogenado de volta a cicloexano<sup>16, 17</sup>. Esta seqüência de reações é bem conhecida e praticada industrialmente em larga escala. Entretanto, a adaptação plena destes processos de hidrogenação /desidrogenação à realidade veicular é dificultada pelas características físicas (volatilidade; baixa densidade, conseqüentemente menos hidrogênio por volume) e pelas características químicas (inflamabilidade; estabilidade térmica) destes hidrocarbonetos.

Neste contexto, logo aparecem os líquidos iônicos<sup>18, 19</sup>, também conhecidos como sais fundidos, são constituídos de sais derivados de cátions tetra-alquil amônio ou fosfônio ou, mais freqüentemente, de cátions hetero-aromáticos, associados a ânions, como, por exemplo, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Os líquidos iônicos mais investigados e utilizados são aqueles baseados nos cátions 1,3-dialquil-imidazólio; suas propriedades físico-químicas os qualificam como solventes "verdes" em diversos processos, como, por exemplo, extração / separação, síntese, catálise, eletroquímica:

- Não são inflamáveis<sup>20</sup>;

- Possuem pressão de vapor muito baixa e estabilidades térmica e química mais favoráveis que solventes usuais<sup>21, 22</sup>;

- São usualmente líquidos numa ampla faixa de temperatura (próxima à temperatura ambiente) e apresentam viscosidade suficientemente baixa (< 800 cP a 20 °C);

-São solventes tipicamente não-coordenantes, podendo dissolver uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos; as solubilidades dependem da natureza dos grupos alquila, ligados ao anel imidazólico, ou da natureza do ânion;

-São facilmente preparados a partir de reagentes comerciais e por meio de procedimentos sintéticos clássicos.

Estudos estimam que cerca de 1% do lixo urbano brasileiro é constituído por resíduos sólidos urbanos contendo elementos tóxicos. Esses resíduos são provenientes muitas vezes de pilhas e baterias que a população joga no lixo, pois não sabe que se trata de resíduos perigosos contendo metais pesados ou elementos tóxicos.

As pilhas e baterias apresentam em sua composição metais considerados perigosos à saúde humana e ao meio ambiente como mercúrio, chumbo, cobre, zinco, cádmio, manganês, níquel e lítio.

As pilhas secas do tipo zinco-carbono, são geralmente usadas em lanternas, rádios e relógios. Esse tipo de pilha tem em sua composição Zn, grafite e  $MnO_2$  que pode evoluir para  $MnO(OH)$ . Além desses elementos também é importante mencionar a adição de alguns elementos para evitar a corrosão como: Hg, Pb, Cd e In. Dentre esses metais os que apresentam maior risco à saúde são o chumbo, o mercúrio e o cádmio. O Mercúrio e a grande maioria desses metais tóxicos, uma vez ingeridos pelo organismo, não são mais eliminados espontaneamente e causam uma infinidade de desequilíbrios na rota metabólica dos seres humanos<sup>23</sup>.

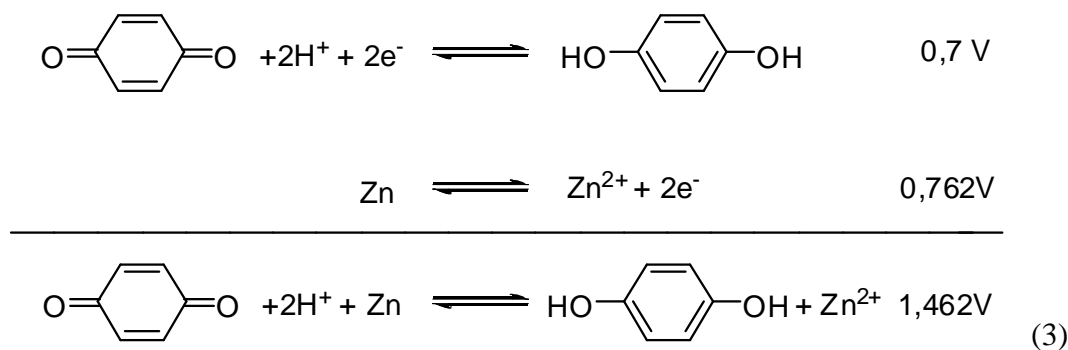
As pilhas alcalinas são compostas de um ânodo, um "prego" de aço envolto por zinco em uma solução de KOH alcalina (pH~14), um cátodo de anéis de  $MnO_2$  compactado envoltos por uma capa de aço niquelado, um separador de papel e um isolante de nylon. Estas pilhas contém até 0,01% de mercúrio em peso para revestir o eletrodo de zinco e assim reduzir sua corrosão e aumentar a sua performance<sup>24</sup>.

Todas estas considerações levam à necessidade inexorável de uma nova via, que inclua substâncias ecologicamente corretas. Nesse contexto, logo aparecem os líquidos iônicos que foram amplamente revisados no capítulo anterior.

No entanto, a utilização de líquidos iônicos à temperatura ambiente como eletrólito em baterias poderia causar vazamento devido a problemas de selagem. Alternativas possíveis são, por exemplo, homólogos de líquidos iônicos poliméricos como gel<sup>25</sup> ou

polieletrólitos sólidos<sup>26</sup> e líquidos iônicos imidazólios confinados em sílica (géis iônicos)<sup>27</sup> e polímeros<sup>28</sup>. A aplicação de líquidos iônicos (no estado sólido) ou sólidos iônicos ao invés de LIs poderia ser outra opção atrativa. Como consequência, nós estamos interessados nas propriedades de sólidos iônicos e ou líquidos iônicos no estado sólido. A técnica de Espectroscopia de impedância elétrica (SIE), uma técnica não destrutiva, foi usada para determinar a resistência a polarização dependente da polarização ( $R_p$ ), condutividade iônica ( $\sigma$ ) e energia de ativação de transferência de carga ( $E_a$ ).

A descoberta de líquidos iônicos (sólidos à temperatura ambiente) e um sólido iônico, nos motivou a desenvolver pilhas convencionais baseadas em líquidos iônicos ou sólido iônico e quinona evitando assim o uso dos metais tóxicos presentes nas baterias. As reações parciais do sistema Zn (reação anódica) e quinona/hidroquinona (reação catódica) se encontram abaixo, bem como a equação global do sistema:

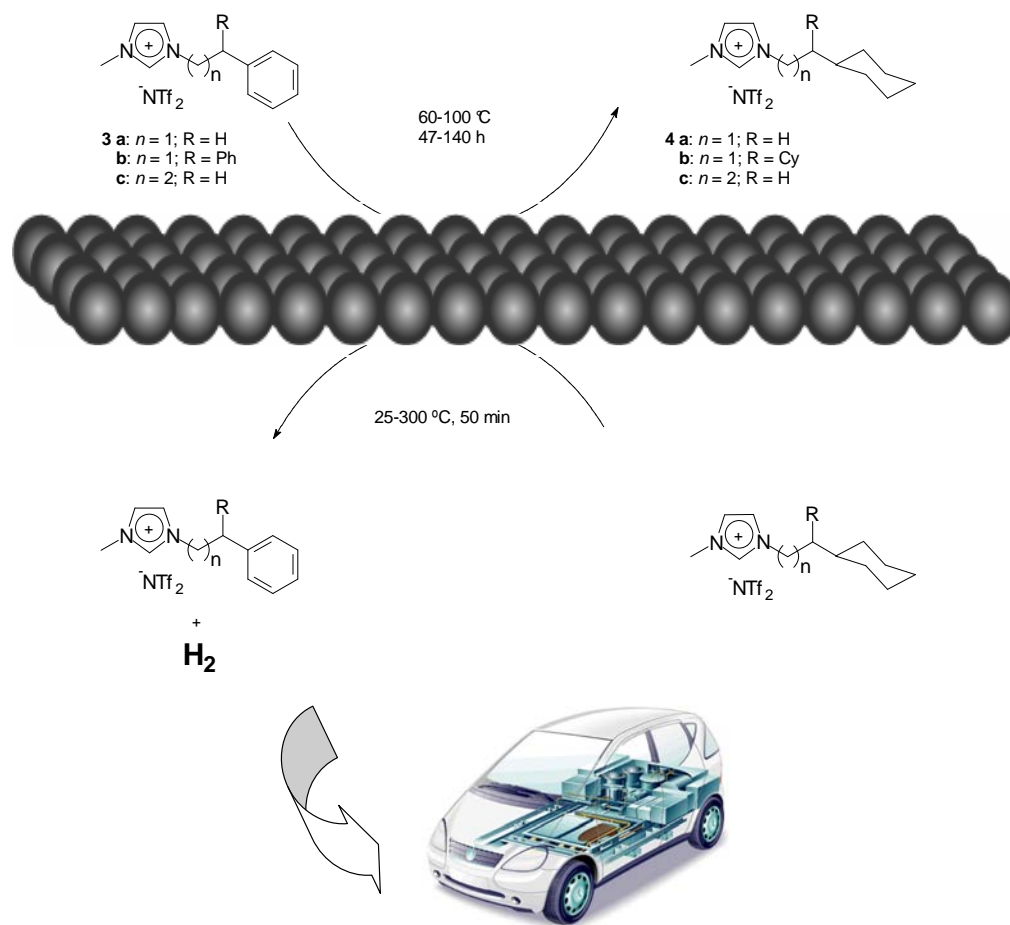




## **2. OBJETIVOS:**

---

O objetivo deste trabalho é demonstrar a potencialidade da utilização de líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio contendo grupamento cicloexil como reservatórios moleculares de hidrogênio através de sucessivas reações reversíveis de hidrogenação/deshidrogenação empregando catalisadores adequados [Pd/C (5%) e nanopartículas de irídio(0)] (**Figura 1**), satisfazendo os requisitos de pressão de vapor desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e alta estabilidade térmica.



**Figura 1.** Figura ilustrativa de reservatórios moleculares de hidrogênio baseado em líquido iônico.

Este trabalho também tem por objetivo sintetizar, caracterizar líquidos iônicos de imidazólio e realizar um estudo de eletroquímica destes. Bem como, estudar catalisadores e nanocatalisadores para as reações de hidrogenação/deshidrogenação destes líquidos iônicos.

Tendo-se em vista a necessidade da substituição de elementos tóxicos por outros ecologicamente corretos conhecidos como “Química verde” em pilhas e baterias visando a

melhoria da qualidade de vida da população e a solução do problema da contaminação do meio ambiente com mercúrio e outros elementos tóxicos. Neste trabalho objetiva-se caracterizar eletroquimicamente os líquidos iônicos e sólido iônico através da espectroscopia de impedância elétrica (EIE), uma técnica não destrutiva, foi usada para determinar a resistência a polarização ( $R_p$ ), condutividade iônica ( $\sigma$ ) e energia de ativação de transferência de carga ( $E_a$ ). Bem como, investigar através de análise eletroquímicas a utilização de líquidos iônicos e sólidos iônicos em pilhas e baterias com o intuito de produzir uma pilha alternativa as atuais pilhas convencionais que possuem metais tóxicos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

### 3.1. HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo. Ele compõe 75% de sua massa e 90% de suas moléculas. Empregá-lo efetivamente como fonte de energia daria à humanidade uma reserva de energia virtualmente ilimitada.

Ele foi descoberto pelo cientista britânico Henry Cavendish. Num estudo apresentado a Real Sociedade, de Londres, em 1776, ele descreveu uma experiência em que produzira água combinando oxigênio e hidrogênio com o auxílio de uma centelha elétrica. Como os elementos ainda não haviam recebido seus respectivos nomes, ele definiu os gases oxigênio e hidrogênio, respectivamente de “ar sustentador da vida” e “ar inflamável”. O químico francês Antoine Lavoisier repetiu com êxito a experiência de Cavendish em 1785 e chamou o “ar sustentador da vida” de oxigênio e o “ar inflamável” de hidrogênio.

A partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, passou-se a considerar o hidrogênio como uma possível fonte de energia, através da conversão eletroquímica, usando células de combustível, que até então tinham como grande aplicação prática a utilização em missões espaciais.

O primeiro cientista conhecido a prever o potencial pleno do hidrogênio foi John Haldane. Em 1923, Haldane proferia palestras onde afirmava que a energia do hidrogênio seria o combustível do futuro. Ele produziu um tratado científico relacionando os argumentos a favor do hidrogênio, descrevendo como ele seria produzido, armazenado e empregado. Idéias tão revolucionárias para a época que foram recebidas com incredulidade por seus colegas na academia. No entanto, sua tese equivalia, nos mínimos detalhes, a um protótipo do modo como o hidrogênio seria usado e explorado no futuro. Haldane antecipou na sua tese, inclusive, os obstáculos na transição para um regime de energia do hidrogênio, bem como as conseqüências sociais e ambientais de longo alcance que daí resultariam. Quanto ao primeiro problema, ele reconhecia que os custos iniciais seriam muito elevados, mas ressaltava que as despesas de manutenção seriam menores que as do sistema vigente. A vantagem social de adotar-se um regime de energia do hidrogênio se referia ao seu custo que seria o mesmo nos locais de produção espalhados pelo mundo, de modo que o mercado seria em grande parte descentralizado. Os benefícios ao meio ambiente seriam em grande escala, uma vez que “não se produziriam cinza nem fumaça”.

O hidrogênio pode ser considerado como uma fonte de energia intermédia, sendo necessário produzi-lo, transportá-lo e armazená-lo antes de o usar. É ainda preciso encontrar soluções tecnologicamente eficientes, econômicas e seguras para o seu manuseio. O hidrogênio é um combustível leve, mas com baixa densidade de massa por m<sup>3</sup>. No entanto, sendo o combustível de utilização mais eficiente, na prática, a relação de volume entre o hidrogênio e os combustíveis convencionais não lhe é assim tão desfavorável.

Todo o combustível pode liberar uma porção fixa de energia quando reage com o oxigênio para formar água. Esta quantidade de energia é medida experimentalmente e quantificada através do que é designado por poder calorífico superior e poder calorífico inferior. A diferença entre o poder calorífico superior e o poder calorífico inferior é o “calor de vaporização” e representa a quantidade de energia necessária para vaporizar o combustível de líquido para gasoso, assim como a energia necessária para converter a água em vapor<sup>29</sup>.

**Tabela 1.** Poder calorífico de diferentes combustíveis

Combustível:	Valor do Poder Calorífico Superior (a 25°C e 1 atm)	Valor do Poder Calorífico Inferior (a 25°C e 1 atm)
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

O hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer outro combustível, uma vez que o hidrogênio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos do carbono. É por esta razão que o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. Especificamente a quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, metano, propano, etc). Assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de hidrogênio necessária é apenas aproximadamente uma terça parte da massa de um hidrocarboneto (ver Tabela 1). A alta energia contida no hidrogênio também implica que a energia de explosão do gás hidrogênio seja

aproximadamente 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos normais. Logo, para a mesma massa as explosões do gás hidrogênio são mais destrutivas e mais rápidas<sup>30</sup>.

Embora o hidrogênio seja o combustível ideal para a maioria das células de combustível, existem atualmente poucas infra-estruturas a hidrogênio e este tem que ser produzido a partir de fontes de energia primárias. O tipo de combustível primário usado e o processamento do combustível, feito no local (no caso de produção de energia estacionária) ou a bordo de (no caso de transporte) dependerá da aplicação, da disponibilidade do combustível certo no local e do tipo exato de pilha de célula de combustível.

Os vários tipos de pilhas de células usam o hidrogênio (ou um composto rico neste) como o combustível preferido, por causa da sua alta reatividade para a reação eletroquímica no ânodo, e porque a oxidação do hidrogênio produz água que é ambientalmente correto.

Embora o hidrogênio seja freqüentemente produzido no local de consumo com processadores de combustível, por vezes é produzido em grandes fábricas e é transportado e armazenado para um posterior uso nas pilhas de células de combustível. Já existem algumas infra-estruturas para produção e abastecimento do hidrogênio.

Há quem veja o hidrogênio como um vetor de energia (um método de armazenar e transportar energia) do futuro para a substituição dos combustíveis fósseis, sendo este produzido a partir de fontes renováveis de energia<sup>22</sup>.

### **3.1.1. Tecnologias de Produção do Hidrogênio**

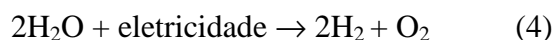
Para obter o hidrogênio “puro” é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vetor energético.

A escolha do melhor método de produção do hidrogênio depende da quantidade que queremos produzir e do seu grau de pureza.

As tecnologias de produção do hidrogênio necessitam de energia sobre alguma forma como calor, luz ou eletricidade de forma a que se inicie o processo. São bastante diversificadas, sendo de salientar as seguintes<sup>22</sup>.

### 3.1.1.1. Eletrólise da água

A eletrólise consiste em decompor a molécula de água (H<sub>2</sub>O), quebrando as ligações entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. Para isso, a energia em forma de eletricidade é usada para separar os componentes da água (hidrogênio e oxigênio), sendo o rendimento global do processo da ordem dos 95%.



$$\Delta H = -288 \text{ kJ.mol}^{-1};$$

$$\Delta G = 236 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

À temperatura e pressão ambiente, a entalpia para a água é de  $\Delta H = -288 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . O processo de eletrólise exige uma quantidade mínima de energia elétrica de  $236 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A energia elétrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica etc<sup>2</sup>.

Um bom método inventado e estudado no final dos anos 80 e nos anos 90, recentemente patentado (1999), altamente promissor, não agressivo para o meio ambiente é a obtenção do hidrogênio por eletrólise da água usando um eletrolisador com uma(s) membrana(s) de troca de prótons (PEM – Próton Exchange Membrane).

Com estes tipos de fontes renováveis o uso da eletrólise tem como vantagem ser uma forma limpa de produção de hidrogênio. O principal aspecto negativo, é a necessidade de grandes quantidades de energia, pois em geral as fontes de energia usadas são não renováveis e conseqüentemente poluidoras. Além disso, para romper a ligação entre o hidrogênio e oxigênio, é preciso fornecer no mínimo a mesma quantidade de energia fornecida pelo hidrogênio como combustível. Dessa forma, a mesma quantidade de energia gerada é gasta na eletrólise da água<sup>22</sup>.





**Figura 2.** Eletrolisador portátil com tecnologia PEM comercializado pela Protonenergy.

A eletrólise é uma tecnologia estabelecida, mas por razões de custo é utilizada somente em pequenas plantas industriais, onde é necessária alta pureza do hidrogênio para processos químicos tais como fabricação de semicondutores, produção farmacêutica e alimentos<sup>22</sup>.

Recentemente a eletrólise da água foi realizada com líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>, usado como o eletrólito do sistema que utilizou uma Célula de Hofmann para eletrólise da água<sup>31, 32</sup>.

### 3.1.1.2. Reforma de Vapor do gás natural ou outros hidrocarbonetos

A reforma por vapor é o método mais conhecido para obter-se hidrogênio a partir dos hidrocarbonetos, e o que produz maior taxa de hidrogênio com alta eficiência.

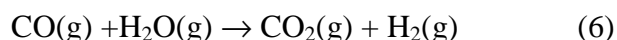
Esta técnica consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos a vapor a altas temperaturas para produzir o hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Esta tecnologia é usada pela indústria, sendo a maioria do hidrogênio obtido pelo “processamento do vapor” de gás natural (metano):



A principal desvantagem desse processo é que ele é endotérmico, necessitando aquecimento externo. Isto acarreta uma redução na eficiência do sistema e um atraso na entrada em operação da célula combustível.

O passo seguinte é converter o monóxido de carbono com vapor para produzir o hidrogênio e dióxido de carbono adicional, resultando numa maior obtenção de hidrogênio do processo.



O hidrogênio que é possível aproveitar do gás natural através deste processo andará na casa dos 70 a 90%. Com estes combustíveis fósseis como o metano ( $\text{CH}_4$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) e octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) que contêm hidrogênio na sua constituição, têm-se uma forma econômica de se obter o gás hidrogênio.



**Figura 3.** Fotografia do Processador de Combustível, adaptado da referência 2.

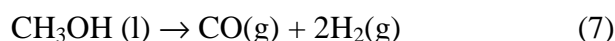
O processador da Figura 3 produz hidrogênio a partir do gás natural ou propano, tendo uma capacidade de produção de 120 litros / minuto, sendo a sua potência máxima de 7,5 kW e o rendimento da conversão em hidrogênio de 75%.

Porém este método tem três desvantagens. A primeira é que a produção de hidrogênio com este método, para responder a um consumo posterior fica mais cara por unidade energética, do que se o combustível primário for simplesmente usado por combustão. A segunda é que este método só se aplica aos combustíveis fósseis que são uma fonte não renovável de energia. A terceira é o dióxido de carbono que é liberado para o meio ambiente.

Todos os dias a indústria produz cerca de três milhões de m<sup>3</sup> de hidrogênio dos quais 99 % é produzido com o método de reforma de vapor dos hidrocarbonetos.

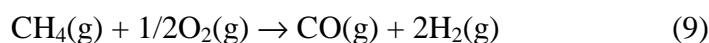
A gaseificação do carvão, seguida de processos de separação, é também uma das técnicas de como se pode obter o hidrogênio a partir do carvão, havendo no presente momento alguns trabalhos de pesquisa nesta área.

A reforma por vapor também pode utilizar álcool, como o metanol, através de uma das seguintes reações:



Uma das vantagens na utilização do metanol é de que a reforma pode ser feita em temperatura menor (300°C) do que em hidrocarbonetos (800°C)<sup>22</sup>.

A oxidação parcial é a queima incompleta do combustível. É um processo rápido, em reator pequeno, altamente exotérmico e com elevação da temperatura. A utilização de catalisadores reduz drasticamente a temperatura da reação. O processo é utilizado para converter metano e outros hidrocarbonetos, mas raramente na conversão de álcool. O monóxido de carbono produzido pode ser removido de maneira similar à reforma por vapor. Reação básica com metano:

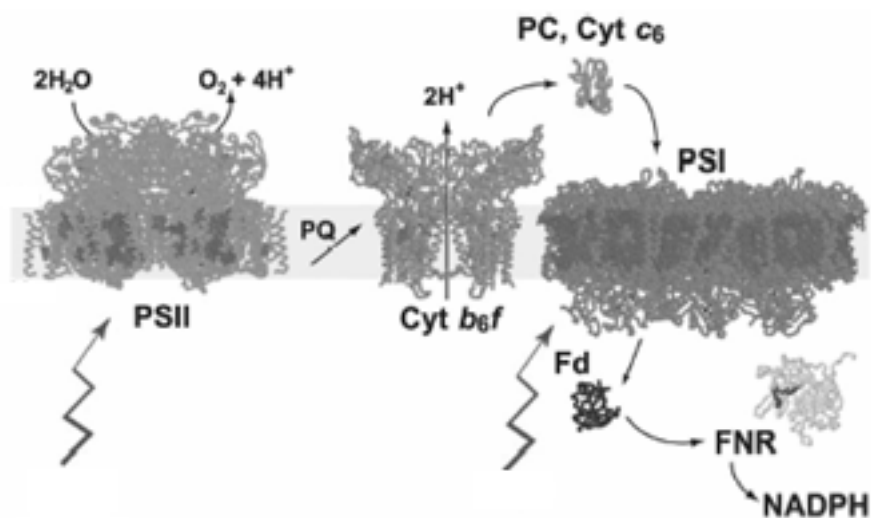


O processo fornece menos hidrogênio para a mesma quantidade de combustível do que na reforma por vapor. Entretanto, a reação é exotérmica. Isto significa que a reação pode ser iniciada por um simples processo de combustão. Uma vez que o sistema esteja operando, requer pouco calor externo. A oxidação parcial é preferida onde há pouca disponibilidade de gás natural ou abundância de petróleo.

A reforma autotérmica é uma mistura dos processos de reforma por vapor e oxidação parcial. A temperatura final da reação é reduzida, transformando a reforma autotérmica em um processo altamente eficiente, com rápido início, rápida resposta e tamanho reduzido<sup>22</sup>.

### 3.1.1.3. Fotobiológico

Com a tecnologia fotossintética alguns micróbios (cianobactérias termofílicas) produzem hidrogênio nas suas atividades metabólicas usando a energia luminosa. Com o recurso de sistemas catalíticos e de engenharia o grau de produção de hidrogênio pode atingir os 24% de rendimento<sup>33</sup>.



**Figura 4.** Produção de hidrogênio via fotossíntese usando luz ( $\lesssim$ ). Adaptado da referência 33.

Tem como vantagem ser um método de produção de hidrogênio limpo e eventualmente poderá ser barato. Porém, ainda precisa de muita pesquisa para melhorar o processo.

### 3.1.1.4. Gaseificação de biomassa e pirólise

A gaseificação da madeira tem uma longa história. Os processos podem ser vistos pela conversão da combustão. A relação de oxigênio disponível e a quantia de oxigênio que é necessária para a queima completa é chamada de relação equivalente. Para relações de equivalência abaixo de 0,1 o processo é chamado pirólise e só uma fração modesta da energia de biomassa é encontrada no produto gasoso. Se a relação de equivalência está entre 0,2 e 0,4 o processo é chamado de gaseificação<sup>2</sup>.

Uma tecnologia emergente para produzir o hidrogênio a partir do gás natural ou de combustível pesado, embora com quantidades substanciais de eletricidade, é a gaseificação a alta temperatura, baseada em uma planta piloto que opera a 1600°C. Os produtos resultantes em termos de energia são: 48% de hidrogênio, 40% de carbono e 10% de vapor de água<sup>34</sup>.

A madeira e o papel são constituídos por celulose, que é um polímero da glicose, sendo eventualmente possível, o uso de enzimas resistentes ao calor para produzir hidrogênio de pedaços de madeira e resíduos de papel usado. A produção de hidrogênio com este método pode ser o resultado da alta temperatura que o gaseifica, bem como das pirólises de baixa temperatura resultantes da biomassa (resíduos de aglomerados e madeira, resíduos agrícolas, etc) tendo como catalisador bactérias resistentes ao calor. Esta tecnologia está atualmente também disponível para combustíveis fósseis<sup>35</sup>.



O hidrogênio precisa ser removido constantemente, caso contrário ele reage com uma molécula de glicose e forma ácido propiônico:



#### 3.1.1.4. Outras formas de produzir o hidrogênio

O hidrogênio pode ser obtido pela reação de metais muito reativos (cálcio ou sódio) com água, ou, como já mencionado acima, pela ação de ácidos sulfúrico ou clorídrico com metais moderadamente reativos como o ferro ou zinco. Uma decomposição direta da água requer temperaturas acima de 2727 °C, mas na presença de catalisadores ela decompõem em temperaturas em torno de 800 °C<sup>2</sup>.



Um litro de cultura de algas podem fornecer aproximadamente 3 cm<sup>3</sup> de hidrogênio por hora.

O hidrogênio que é produzido na indústria usa o processo de Haber quando se fabrica a amônia.

O hidrogênio ganha dia-a-dia importância como “o combustível do futuro”, quer para a produção de energia elétrica, quer para o transporte e aquecimento da casa<sup>22</sup>.

### 3.1.2. Distribuição do Hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido em grandes quantidades em fábricas especializadas, ou em pequenas quantidades no local onde é necessário. A produção em grandes quantidades beneficia a economia de escala e a fábrica pode ser localizada perto de uma grande massa de água, indispensável à grande parte dos métodos de produção de hidrogênio. Alguns métodos de produção como a partir do carvão ou da biomassa só podem ter lugar em grande escala.

Alternativamente a produção em pequenas quantidades pode reduzir os problemas relacionados com o transporte, com a energia, que pode ser facilmente obtida da eletricidade, do gás natural, solar etc. Com a produção local, devido a não existência de uma grande unidade produtora, mas várias dispersas, a quantidade de equipamento utilizado na produção de hidrogênio é significativamente maior, aumentando os custos de manutenção em relação à produção em larga escala. Se for necessária uma quantidade bastante pequena, os combustíveis fósseis poderão ser processados a bordo, por exemplo de um carro “movido” a células de combustível, embora estes sistemas sejam complexos e caros<sup>22</sup>.

Uma infra-estrutura de energia com base no hidrogênio inclui a produção, o armazenamento, as estruturas e métodos de transporte, estações de abastecimento para instalações de potências, as várias tecnologias que convertem o combustível hidrogênio em energia para edifícios, veículos e aplicações portáteis.

Hoje em dia 83% do hidrogênio é produzido fundamentalmente de forma descentralizada no próprio local de consumo. Fabricando-se o hidrogênio onde é necessário, são evitados o alto custo e a ineficiência do transporte de energia e pode ser tirado o proveito da alta eficiência do transporte de outras formas de energia<sup>2</sup>.

Os outros 17% do hidrogênio usado, são fundamentalmente distribuídos e transportados por “rede de tubulações” e tanques.

O transporte do hidrogênio gasoso efetuado por “tubulações” é semelhante ao usado para a distribuição do gás natural. Essas tubulações permitem a circulação do hidrogênio sob a forma gasosa das instalações de produção deste gás para as indústrias em áreas fortemente industrializadas, bem como, em ligações mais curtas entre a produção local e os locais de consumo. As redes dos E.U.A. de gás hidrogênio têm um comprimento total de aproximadamente 752 Km, tendo os tubos de gás hidrogênio 30,48 cm (12 polegadas) de diâmetro e não os 91,44 cm (36 polegadas) usados nas redes de gás natural. Encontram-se em funcionamento no Texas, Louisiana, Califórnia e Indiana sendo operadas por multinacionais especializadas, nomeadamente: *Air Liquide Group*, *Air Products and Chemicals Inc* e *Praxair Inc*.

Devido às diferenças de densidade energética entre os dois combustíveis (Hidrogênio e Gás Natural) em termos de volume, sob condições idênticas, deve ser bombeado três vezes mais volume de hidrogênio para se conseguir quantidades idênticas de energia.

Nas “tubulações” de hidrogênio é preciso ter presente que pequenas aberturas, juntas ou soldas mal feitas podem dar origem a fugas, devido às moléculas do gás hidrogênio serem muito pequenas. Um outro problema com a distribuição do hidrogênio é este poder reagir com as paredes de metal das tubulações, desgastando-as com o tempo e até mesmo poderem vir a aparecer vazamentos. Para se evitarem estes problemas recorrem-se a métodos que incluem a mistura do gás hidrogênio com outros gases ou o uso de cimento comprimido, plásticos ou vários aços na construção das tubulações ou à adição de inibidores desta reação no próprio tubo.

A deslocação do gás hidrogênio rege-se pelas leis dos gases, sendo que o armazenamento quer em depósitos ou “tubulações” devem ter sempre em conta o comportamento dos gases no que diz respeito à pressão, temperatura e volume.

O hidrogênio também pode ser distribuído sob a forma gasosa em cilindros e reboques com tanques próprios para o efeito, com pressões normalizadas da ordem dos 150 a 400 bar (200 e 300 bar são as pressões normalizadas no nosso país), embora sejam possíveis pressões mais elevadas, bem como, o transporte em caminhões, vagões e barcos.

Para distribuições a grandes distâncias, superiores a 1000 milhas (1609,344 Km), o hidrogênio é transportado normalmente sob a forma líquida evaporando-se no local de uso.

Relativamente ao transporte de hidrogênio na forma líquida também pode ser feito por caminhões, barcos e vagões. Estes devem possuir tanques refrigerados com bons isolamentos de forma que o hidrogênio se mantenha frio e se evite a passagem das moléculas do estado líquido para o gasoso.

Na atualidade, um grande consumidor de hidrogênio líquido é a NASA, com os seus projetos de exploração espacial. Nos E.U.A. existem apenas atualmente 6 instalações de produção do hidrogênio liquefeito, correspondendo estas a apenas 2% da produção total do hidrogênio produzido nesse país<sup>2</sup>.

### **3.1.3. Formas de Armazenamento do Hidrogênio**

Em qualquer veículo em que não é fornecida a potência através de baterias ou por uma provisão externa de energia elétrica, a energia é armazenada a bordo na forma de combustível que pode ser consumido e convertido em outras formas de energia. Aspectos importantes como a segurança, o espaço necessário para armazenar o combustível suficiente, para assegurar um bom abastecimento e as condições que são precisas para o armazenamento devem ser levados em consideração.

Relativamente aos aspectos da segurança há uma percepção pública difundida de que o hidrogênio é perigoso. Mas durante quase um século e meio, muitas cidades foram iluminadas por gás de carvão e durante mais de um século foi usado por milhões de pessoas para cozinhar. Tipicamente, 50% do volume de gás de carvão era hidrogênio.

Vários estudos aprofundados, inclusive um recente pela Agência Nacional Norte-Americana de Padrões (*U.S. National Bureau of Standards*), estabeleceram que os perigos de usar hidrogênio como um combustível são diferentes do petróleo/gasolina ou gásóleo, mas nenhum é maior do que o destes. O hidrogênio é certamente inflamável e explosivo no



ar, tendo valores comparáveis ou melhores que os combustíveis. Qualquer fuga de hidrogênio dispersar-se-á rapidamente subindo no ar por causa da sua baixa densidade, bem como, uma chama de hidrogênio também subirá ao invés de espalhar-se horizontalmente.

O processamento dos hidrocarbonetos ou metanol poderá ser uma boa fase intermédia para a transição econômica do hidrogênio em larga escala.

As condições de armazenamento têm a ver com certas formas de armazenamento que requerem condições específicas, sendo o caso do armazenamento do hidrogênio no estado líquido. E, quanto à questão do espaço este depende do método de armazenamento que seja usado.

As principais formas de armazenamento de hidrogênio estão apresentadas na tabela abaixo<sup>20</sup>.

**Tabela 2.** Densidade de energia por peso e volume de várias formas de armazenamento de hidrogênio, e densidade de massa.

Forma de armazenamento	Densidade de energia		Densidade
	KJ Kg <sup>-1</sup>	MJ m <sup>-3</sup>	Kg m <sup>-3</sup>
Gás Hidrogênio (ambiente 0,1 MPa)	120000	10	0,090
Gás Hidrogênio a 20 MPa	120000	1900	15,9
Gás Hidrogênio a 30 MPa	120000	2700	22,5
Hidrogênio líquido	120000	8700	71,9
Hidretos metálicos	2000-9000	5000-15000	
Hidretos metálicos típicos	2100	11450	5480
Metano (gás natural) a 0,1 MPa	56000	37,4	0,668
Metanol	21000	17000	0,79
Etanol	28000	22000	0,79

### 3.1.3.1. Hidrogênio líquido

O hidrogênio é um gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, com uma forte diminuição da temperatura pode condensar-se, passando para o estado líquido.

Consegue-se armazenar uma quantidade maior de hidrogênio por unidade de volume, bem como, facilitar o seu transporte (fornecimento em maiores quantidades). A conversão do hidrogênio do estado gasoso para o estado líquido requer uma grande quantidade de energia sendo um processo caro (cerca de 40% da energia contida no hidrogênio pode ser perdida), pois como já foi referido só se mantém líquido a temperaturas inferiores a  $-253^{\circ}\text{C}$ . Isto pode ser uma desvantagem, mas em contrapartida precisam-se de pequenos espaços para guardar grandes quantidades de energia, o que torna este método ideal para a aplicação em automóveis e aviões, pois os tanques podem ser pequenos e leves. O hidrogênio líquido é consideravelmente mais denso que o gasoso mas ainda é muito mais volumoso que a gasolina. Sistemas com iguais quantidades de energia podem ser 4 a 10 vezes mais pesados do que um tanque a gasolina equivalente.

O uso, a manipulação e os conhecimentos sobre o hidrogênio líquido estão bastante avançados até mesmo em aplicações práticas, principalmente na indústria automobilística com as células de combustível<sup>36,37</sup>.

O hidrogênio líquido tem a desvantagem de ter que estar a uma temperatura muito baixa, pois evapora-se a  $-253^{\circ}\text{C}$ , de forma que quando está sob pressão, precisa de muita energia para se liquefazer e manter frio, o que torna o processo bastante caro, e menos eficiente energeticamente<sup>2</sup>.

### **3.1.3.2. Hidrogênio sob a forma de gás comprimido**

Esta tecnologia está atualmente disponível sob a forma de cilindros ou tanques sob pressão, sendo um método de armazenamento direto amplamente usado quando são necessárias pequenas quantidades de gás.

O hidrogênio armazenado deste modo pode ser fornecido à indústria e estabelecimentos de ensino podendo estes cilindros ou tanques, serem facilmente obtidos em vários tamanhos, logo também para pequenos equipamentos com pequenas células de combustível.

Para o hidrogênio pode ser usada a mesma tecnologia que é desenvolvida para o armazenamento de gás natural, podendo ser os cilindros ou tanques de materiais variados, nominalmente: aço, alumínio ou plástico.

Este método é bom para utilizações onde o espaço disponível não é problema, podendo o hidrogênio ser comprimido em tanques ou outro tipo de recipiente próprio.

A pressão de compressão do hidrogênio pode ficar entre 200 e 250 bar para tanques de armazenamento de 50 litros, normalmente de aço, podendo ser usados em pequenos projetos industriais ou nos transportes.

Se for comprimido o hidrogênio para utilização em larga escala as pressões podem atingir 500-600 bar, aumentando a densidade do armazenamento à medida que a pressão aumenta.

Relativamente ao custo da compressão do hidrogênio para uma pressão de 350 bar poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5% do valor energético total do hidrogênio a comprimir, variando este valor com a capacidade do fluxo e a eficiência dos compressores usados.

As principais vantagens de se armazenar o hidrogênio como gás comprimido são: simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo (após a compressão do H<sub>2</sub>)<sup>37</sup>.

Este método de armazenamento é amplamente usado em aplicações onde a solicitação de hidrogênio é variável e não é muito alta, por exemplo em unidades de células de combustível, nos automóveis, em habitações, em estabelecimentos comerciais e industriais<sup>38</sup>.



**Figura 5.** Armazenamento do hidrogênio sob a forma comprimida aplicado numa bicicleta elétrica. Fotografia retirada da referência 38.

### 3.1.3.3. Adsorção do gás de hidrogênio em sólidos

A adsorção de um gás em uma superfície é uma consequência da força de campo na superfície do sólido, chamado o adsorvente, que atrai as moléculas do gás, chamado adsorbato. A origem da fisiosorção do gás das moléculas na superfície de um sólido são ressonantes as flutuações das distribuições de carga e são chamadas consequentemente interações dispersivas ou interações de Van der Waals. No processo de fisiosorção, uma molécula do gás interage com diversos átomos na superfície do sólido. A energia potencial da molécula mostra uma distância mínima de aproximadamente um raio molecular do adsorbato. O mínimo da energia está na ordem de 0,01-0,1 eV ( $1-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de H)<sup>37</sup>.

As moléculas de hidrogênio adsorvem em materiais sólidos incluindo o carbono. A adsorção de carbono consiste na ligação do carbono com átomos de hidrogênio.

O hidrogênio é introduzido num recipiente com um substrato de partículas finas de carbono, onde este é adsorvido através de forças moleculares.

O carbono adsorve o hidrogênio de -185 a -85°C e de 21 a 48 bar, aumentando a quantidade adsorvida a temperaturas mais baixas. Aquecendo a 150°C o hidrogênio é liberado.

A quantidade máxima adsorvida é diretamente proporcional a área superficial de carbono ativado, sendo aproximadamente 2 % em massa (H/(C+H)). Substâncias com microporos adsorvem áreas 2-3 vezes maiores que a superfície geométrica<sup>39</sup>.

Este método de adsorção do gás em sólido (carbono) pode aproximar-se à densidade do armazenamento do hidrogênio líquido e é também uma forma muito segura de armazenamento tal como no armazenamento com hidretos em alta e baixa temperatura.

A vantagem do carbono é que pode ser produzido de forma econômica em grandes quantidades. Este sistema para armazenamento de hidrogênio ainda não foi completamente desenvolvido, mas os investigadores dizem que esta tecnologia será comercialmente viável dentro de três anos<sup>2, 37</sup>.

### 3.1.3.3.1. Nanotubos de carbono

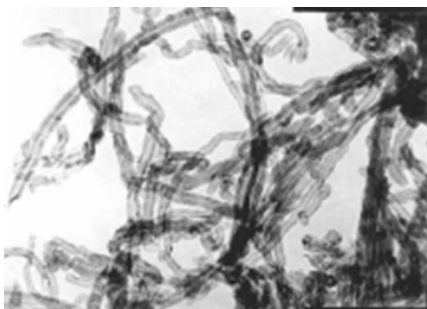
Muitos trabalhos referentes a adsorção reversível de hidrogênio de nanoestruturas de carbono foram estimulados pelos resultados publicados em um artigo por Dillon em 1997<sup>40</sup>. Este artigo descreve os resultados de uma breve experiência da dessorção do hidrogênio. Os autores estimaram a capacidade de armazenamento do hidrogênio de nanotubos de carbono, naquele tempo, ser de 5-10% em massa. A investigação foi realizada em uma amostra de carbono que contém (uma quantidade estimada da micrografia de microscopia eletrônica de transmissão) de 0,1-0,2% em massa dos nanotubos de carbono e a temperatura de -185°C a -85°C e na pressão de 300 a 700 psi (21 a 48 bar).

Em 2001 Hirscher e colaboradores esclareceram que estes resultados são incompatíveis e mostraram que a dessorção do hidrogênio é originada das partículas da liga de Ti na amostra, introduzida durante o tratamento ultra-sônico e não dos nanotubos do carbono.

A maioria dos artigos relatam estudos teóricos na adsorção do hidrogênio em nanoestruturas de carbono focados na fisiosorção de hidrogênio no carbono usando a simulação canônica de Monte Carlo<sup>37</sup>.

Stan e Cole usaram a aproximação eficaz do potencial de Feynman (semiclássico) para calcular o potencial de adsorção e a quantidade de hidrogênio fixados em um nanotubo com um diâmetro de 1,018 nanômetro. O potencial de adsorção é de 9 kJ mol<sup>-1</sup> (0,093 eV) para moléculas de hidrogênio dentro dos nanotubos a 223 °C<sup>41</sup>.

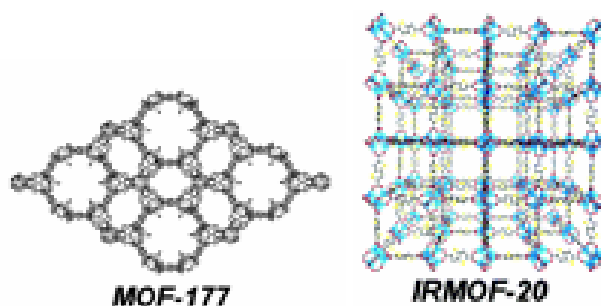
O uso de nanotubos como o material de carbono atraiu alguma atenção alguns anos atrás. Entretanto, tornou-se claro que os nanotubos não podem armazenar o gás de hidrogênio em seus poros, mas somente adsorvê-lo na superfície, implicando numa capacidade de armazenamento não maior do que aquela das superfícies sólidas de carbono,  
2, 42



**Figura 6.** MET de nanotubos de carbono retirada da referência 42.

### 3.1.3.3.2. Compostos Organometálicos

As estruturas organometálicas representam uma classe de materiais porosos sintéticos que armazenam o hidrogênio<sup>43, 44, 45, 46</sup>. Em 2006, Matzger e colaboradores da Universidade de Michigan conseguiram concentrações de armazenamento do hidrogênio de até 7,5 % em peso de um material organometálico. Entretanto, o armazenamento foi conseguido na baixa temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$ . Os compostos organometálicos (MOF-177) armazenam (7,5% de hidrogênio em peso) e liberam o hidrogênio sob temperaturas criogênicas  $-196^{\circ}\text{C}$ . E o composto IRMOF-20 mostrou a maior densidade volumétrica de armazenamento de hidrogênios  $34 \text{ g/L}^{43}$ .

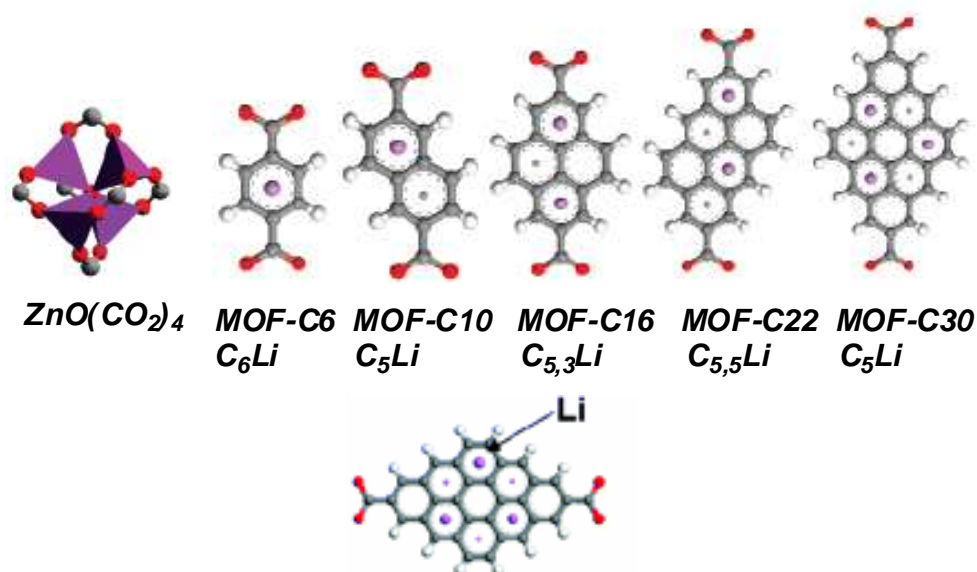


**Figura 7.** Compostos organometálicos MOF-177 e IRMOF-20 (Figura adaptada da referência 43).

A desvantagem do processo é a utilização de temperaturas criogênicas  $-196^{\circ}\text{C}$ . Isto inviabiliza de certa forma a sua aplicação em sistemas veiculares.

Goddard e colaboradores conseguiram armazenar hidrogênio a  $30^{\circ}\text{C}$  e pressão de 100 bar utilizando o composto organometálico Li-MOF-C30 (Figura 8). Eles conseguiram

aumentar a temperatura e ainda assim conseguiram uma boa densidade gravimétrica de hidrogênio (6% de em peso)<sup>45</sup>.



**Figura 8.** Retirada da referencia 45. Legenda: átomos de oxigênio (cor vermelha), lítio (roxo), hidrogênio (branco) e carbono (cinza).

### 3.1.3.3.3. Ródio

Cientistas da Universidade de Bath, Inglaterra, descobriram um novo material que armazena e libera o hidrogênio à temperatura ambiente. Embora o material sozinho não consiga dar um rendimento adequado em termos da quantidade de hidrogênio que ele armazena, isto é, não dá pra construir um tanque inteiro só com ele. O novo material, à base de ródio, poderá ser usado em conjunto com os tanques de hidretos metálicos. Como ele tem menor rendimento, armazena menos hidrogênio, ele irá liberar o hidrogênio inicial para que o veículo possa se movimentar, até que o seu tanque atinja à temperatura ideal de funcionamento.

O ródio é um metal pesado, o que faz com que a proporção de hidrogênio armazenado no novo material, em termos de peso, alcance apenas 0,1%. Mas isto é o suficiente, acreditam os engenheiros, para fornecer combustível para que o veículo ande até que o tanque principal se aqueça. A liberação do hidrogênio é feita pela passagem de uma pequena corrente elétrica, o que significa que o "hidrogênio de emergência" poderá ser

liberado com o simples acionar de uma chave no painel, ou, mais certamente, de forma automática por meio de um sensor<sup>47</sup>.

### 3.1.3.4. Hidretos metálicos

Os vários tipos de metais com alguma percentagem de pureza ou puros podem combinar-se com o hidrogênio (sob alguma pressão). Estas estruturas tem a seguinte composição: MH, MH<sub>2</sub> e MH<sub>3</sub><sup>48,33</sup>.

Estes decompõem-se quando aquecidos havendo uma liberação de hidrogênio. O hidrogênio pode ser armazenado em metais com densidades mais elevadas do que o hidrogênio comprimido conforme a Tabela 2.

Uma das características mais interessantes dos hidretos metálicos é a elevada densidade volumétrica dos átomos de hidrogênio. A maior densidade volumétrica de hidrogênio conhecida hoje é de 150 Kg m<sup>-3</sup>, encontrada nos compostos Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, MgNiH<sub>4</sub> e em Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. A densidade gravimétrica dos hidretos varia de 1,37 a 7,3 % de hidrogênio em peso, como pode ser observado na tabela abaixo<sup>48,49</sup>.

**Tabela 3.** Capacidade de armazenamento de hidrogênio dos hidretos metálicos

Material	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Máximo de H <sub>2</sub> (%) em peso
MgH <sub>2</sub> -5 mol% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T_{\text{abs}}$ : 300	$P_{\text{abs}}$ : 2-15	1,37
MgH <sub>2</sub> -5 mol% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$T_{\text{abs}}$ : 250	$P_{\text{abs}}$ : 15	3,20
La <sub>0,5</sub> Ni <sub>1,5</sub> Mg <sub>17</sub>	$T_{\text{abs}}$ e $T_{\text{des}}$ : 280-400	$P_{\text{abs}}$ : 2,21-11,34 $P_{\text{des}}$ : 1,62-15,48	4,03
Mg <sub>2</sub> CoH <sub>5</sub>	$T_{\text{abs}}$ : 450-550	$P_{\text{abs}}$ : 17-25	4,48
Mg-Fe-Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>	$T_{\text{abs}}$ : 473-552	$P_{\text{abs}}$ : 77-85	5,00
MgH <sub>2</sub> -Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>	$T_{\text{abs}}$ e $T_{\text{des}}$ : 350-525	$P_{\text{abs}}$ e $P_{\text{des}}$ : 3,6-93,7	5,00
Mg-10 % em peso de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T_{\text{abs}}$ and $T_{\text{des}}$ : 300	$P_{\text{abs}}$ : 11 e $P_{\text{des}}$ : 0,5	5,66
MgH <sub>2</sub> -2 mol% Ni	$T_{\text{des}}$ : 150-250	$P_{\text{des}}$ : 1	6,50
MgH <sub>2</sub> -1 mol% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T_{\text{abs}}$ and $T_{\text{des}}$ : 300	$P_{\text{abs}}$ : 8,4 e $P_{\text{des}}$ : vácuo	6,70



<b>Material</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Máximo de H<sub>2</sub> (%) em peso</b>
MgH <sub>2</sub>	$T_{\text{abs}}$ e $T_{\text{des}}$ : 300	$P_{\text{abs}}$ : 3–10 e $P_{\text{des}}$ : 0,15	7,00
MgH <sub>2</sub> –1% em peso de Al	$T_{\text{abs}}$ : 180 e $T_{\text{des}}$ : 335–347	$P_{\text{abs}}$ : 0,6	7,30

Abs = absorção e des=desorção.

Os hidretos metálicos são muito eficazes para armazenar grandes quantidades de hidrogênio de uma maneira segura e compacta. Todos os hidretos reversíveis, que trabalham em torno da temperatura ambiente e da pressão atmosférica, consistem em metais de transição. Uma das desvantagens destes compostos, inclui o alto custo, suscetibilidade a impurezas e baixa reversibilidade gravimétrica inferior a 3% em massa<sup>48, 50</sup>.

É um sistema seguro (considerado muito mais seguro que um tanque de gasolina líquida) pois o hidrogênio é armazenado a uma pressão insignificante e assim a fuga não se dá de modo rápido e perigoso. Além disso, a temperatura do recipiente cai com a liberação do hidrogênio inibindo a liberação deste. Estes tipos de sistemas de armazenamento são eficientes, sendo necessário utilizar um metal com boa capacidade de adsorção a temperaturas apropriadas.

Quando as moléculas do hidrogênio chegam à superfície dos hidretos químicos são dissociadas em dois átomos de hidrogênio. Estes átomos são tão pequenos que conseguem entrar dentro da estrutura de liga de metais e ocupar os espaços entre os átomos metálicos.

Este tipo de adsorção num metal ou por formação de um hidreto de metal é dispendiosa, pois depois de armazenar o hidrogênio é preciso gastar energia para liberar o hidrogênio.

As desvantagens são particularmente notáveis quando são armazenadas quantidades maiores de hidrogênio, por exemplo, em veículos devido à energia específica ser pobre (relação energia armazenada por peso). Estes podem ser até 30 vezes mais pesados e 10 vezes maiores que um tanque de gasolina com o mesmo conteúdo de energia.

Existe também a desvantagem do problema do aquecimento durante o enchimento e o esfriamento durante a liberação do hidrogênio, o que é um problema grave, pois estas variações de temperatura podem degradar o tempo de vida dos hidretos químicos.

Um aspecto importante a ter em consideração é que o hidrogênio armazenado deve ter um grau de pureza muito elevado de forma que não existam impurezas que reajam com o recipiente e o danifiquem, especialmente no que diz respeito a resíduos de monóxido de carbono, oxigênio e água.

Esta forma de armazenamento a baixa pressão é indicada para aplicações portáteis que usem as células de combustível, simplificando os sistemas de fornecimento do combustível<sup>2, 48</sup>.

#### **3.1.3.4.1. Hidretos alcalinos**

Este método de armazenamento do hidrogênio é uma variação recente dos hidretos, oferecendo mais algumas vantagens do que os métodos anteriores.

Envolve a utilização do hidróxido de sódio, potássio ou componentes de lítio. Estes compostos de hidretos reagem com a água e liberam hidrogênio sem a adição externa de calor.

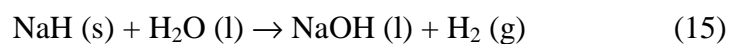
Atualmente o processo comercialmente mais desenvolvido envolve o uso do hidróxido de sódio (NaOH) que está disponível abundantemente como um resíduo da indústria do papel, dos tecidos, do plástico, do petróleo e de outras indústrias.

O hidróxido de sódio (NaOH) é convertido em hidreto de sódio (NaH) pela separação do oxigênio com a adição de calor. A reação que se dá é a seguinte:



O hidreto de sódio é assim petrificado, podendo ser guardado coberto com um plástico ou transportado facilmente.

Para produzir o hidrogênio as pedras são cortadas consoante o tamanho necessário sendo depois mergulhadas na água. A reação que se dá é a seguinte:



Esta é uma reação que se dá rapidamente liberando-se o hidrogênio sob pressão. Além do hidrogênio é também liberado o hidróxido de sódio que pode ser recuperado e permitir que o processo original seja novamente repetido.

As vantagens deste processo são as mesmas dos outros hidretos metálicos, de não requererem pressões altas ou temperaturas criogênicas para o funcionamento. Podem ainda ser somadas outras vantagens em relação aos hidretos metálicos, por exemplo, não exigem calor para a liberação do hidrogênio, eliminam os problemas de contaminação e os requerimentos a nível de estruturas de armazenamento. O processo de produção do hidrogênio pode ser controlado com alguma facilidade através das quantidades dos reagentes intervenientes na reação.

Os sistemas de hidretos metálicos de sódio são pesados e têm uma densidade de energia comparável aos outros hidretos. Uma outra desvantagem dos hidretos de sódio tem a ver com a sua elevada dureza que dificulta o corte das pedras de sódio.

Este processo é interessante como uma combinação de produção e armazenamento de forma conjunta<sup>20, 33, 48</sup>.

### **3.1.3.5. Borato de fosfônio**

Em 2006 investigadores da universidade de Windsor relataram o armazenamento reversível do hidrogênio em borato de fosfônio<sup>51</sup>.

O borato de fosfônio aceita um equivalente de hidrogênio a uma atmosfera e 25°C e expõe-o outra vez mediante aquecimento a 100°C. A capacidade de armazenamento é 0,25% de hidrogênio em peso.

Embora a ativação covalente reversível do hidrogênio molecular ( $H_2$ ) fosse uma reação comum em centros de metais de transição, provou ser indescritível nos demais elementos. Eles relataram que o composto  $(C_6H_2CH_3)_2PH(C_6F_4)BH(C_6F_5)$  libera o hidrogênio em temperaturas acima de 100°C. Os estudos cinéticos preliminares revelam que este processo é de primeira ordem. Para completar o ciclo hidrogenação/desidrogenação, o produto desidrogenado  $(C_6H_2CH_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$  é estável e reage com a 1 atmosfera de  $H_2$  a 25°C para retornar ao complexo  $(C_6H_2CH_3)_2PH(C_6F_4)BH(C_6F_5)$ <sup>51</sup>.

### 3.1.4 Amônia (NH<sub>3</sub>)

A amônia fornece densidades elevadas do armazenamento do hidrogênio mediante baixas pressões e confinamento criogênico. Pode igualmente ser armazenado como um líquido na temperatura ambiente e na pressão quando misturado com água. A amônia pode ser reformada para produzir o hidrogênio sem o desperdício prejudicial. A amônia é um gás tóxico nas condições normais de temperatura e pressão e tem um odor poderoso.

#### 3.1.4.1 Complexos de boranas de amônia

As aminoboranas são extensivamente investigadas como armazenadoras de hidrogênio. A borana de amônia, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, consegue armazenar 19,6% em peso de H<sub>2</sub>. As quais, podem ser desidrogenadas mediante aquecimento a 95°C durante 48 horas. No entanto, elas somente desidrogenam 0,9 equivalente de H<sub>2</sub> durante 48 horas.

Sneddon e colaboradores descobriram que as boranas em líquidos iônicos conseguem armazenar hidrogênio. As boranas [borazina (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), cicloborazina (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>12</sub>) e poliaminoborana (BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] foram misturadas no líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio em iguais proporções de peso num balão de 100 mL. As boranas em líquido iônico desidrogenam 3,9 a 4,5 equivalentes de hidrogênio durante 22 horas, o que corresponde a liberação de 5,4 % de hidrogênio a 85 °C<sup>13</sup>.

### 3.1.5. Hidratos de clatratos

Hidratos de clatratos podem armazenar em torno de 4% de hidrogênio em seu peso em pressões modestas e com uma boa estabilidade<sup>14, 15, 51</sup>.

O hidrato THF.17H<sub>2</sub>O tem uma capacidade de armazenamento de hidrogênio de 2,1% em peso. Este material é produzido de uma solução 5,56 mol % de THF em água, que dá um clatrato de composição THF.17H<sub>2</sub>O quando submetido a temperatura abaixo de 4,3°C. Então, o hidrato de THF é pressurizado com 120 bar de hidrogênio<sup>14</sup>.

### **3.1.3.5. Metanol**

O metanol tem sido avaliado como um combustível aceitável para os automóveis, pois é um líquido que tem na sua constituição um alto conteúdo de hidrogênio.

O hidrogênio armazenado no metanol pode ser extraído, embora a perda de energia neste processo seja alta e por isso a eficiência do sistema é muito baixa. Esta situação pode ser melhorada através da utilização de células de combustível que trabalham diretamente com metanol e com alta eficiência.

O metanol tem a desvantagem de ser um fluido extremamente venenoso e pode ser acidentalmente confundido com o etanol.

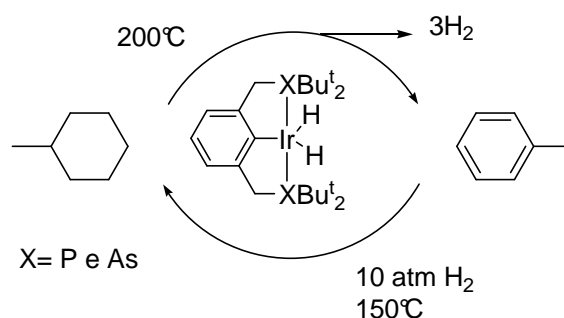
Tem-se por vezes assistido a certas afirmações de que o metanol pode ser transportado e “controlado” do mesmo modo que a gasolina, mas isto não é assim. O metanol é muito corrosivo e uma fuga descontrolada de metanol poderia causar graves danos ao ambiente.

Caso seja implementada em larga escala a distribuição de metanol, poderá resultar na libertação de substâncias venenosas para os humanos e animais. Um armazenamento de metanol de forma segura poderá ser uma solução cara<sup>2</sup>.

### **3.1.3.6. Hidrocarbonetos**

Hidrocarbonetos são uma forma de armazenamento de hidrogênio. Muita pesquisa e desenvolvimento tem sido efetuado nesta área<sup>7, 16, 17</sup>, muitas vezes com o apoio de grandes companhias petrolíferas. Estas investiram bastante numa infra-estrutura de gasolina e outros combustíveis fósseis, e agora estão começando a ficar preocupadas com o futuro. Estas soluções, tal como com o metanol, oferecem uma atratividade menor que as baseadas em hidrogênio “puro”, e são também tecnicamente muito mais complicadas. Um processador que transforme a gasolina em hidrogênio precisa de aproximadamente 30 minutos para aquecer antes de poder ser usado. Este processo levaria também à liberação de gases nocivos em particular CO e NOx. Sendo assim o armazenamento do hidrogênio sob a forma de combustível fóssil (num hidrocarboneto), numa economia futura baseada no hidrogênio parece ser uma solução pouco aceitável atualmente e no futuro, quer por

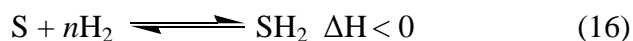
questões técnicas, quer pelo cuidado cada vez maior com o meio ambiente<sup>38-40</sup>. Hidrocarbonetos podem ser considerados como armazenadores de hidrogênio, pois eles podem participar do ciclo de hidrogenação/desidrogenação. Existem patentes e plantas industriais em funcionamento utilizando hidrocarbonetos como armazenadores de hidrogênio<sup>52</sup>. Catalisadores de irídio do tipo pinça são aplicados neste processo reversível de hidrogenação/desidrogenação viabilizando o armazenamento de hidrogênio na forma de hidrocarbonetos<sup>53</sup>.



**Figura 9.** Armazenamento de hidrogênio na forma de hidrocarboneto.

### 3.1.3.6.1. Hidrogenação

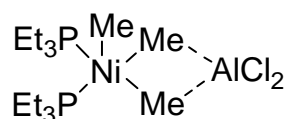
Hidrogenações são reações exotérmicas e o equilíbrio apresenta-se na maioria das vezes do lado do produto hidrogenado. Termodinamicamente a reação de hidrogenação é favorecida a temperaturas baixas, sendo influenciada por vários fatores, incluindo catalisador, solvente, pureza do substrato, condições de reação. Temperatura, pressão, agitação e catalisador influenciam tanto a velocidade como a seletividade da hidrogenação.



O processo unitário hidrogenação refere-se a adição de hidrogênio molecular ( $H_2$ ) na presença de um catalisador em um composto orgânico. Se as moléculas são clivadas por hidrogênio, a reação é chamada de hidrogenólise. Reações como isomerização, ciclização e outras que ocorrem na presença de hidrogênio molecular e catalisadores também são

consideradas processos de hidrogenação. A indústria petrolífera utiliza processos de hidrogenação catalítica na melhoria da qualidade dos produtos do refino do petróleo.

A hidrogenação de compostos aromáticos por catalisadores homogêneos foi relatada primeiramente em 1950 por Wender e colaboradores<sup>54</sup>. Entretanto, devido à extraordinária eficácia de catalisadores heterogêneos para este tipo de reações, os catalisadores homogêneos só começaram a receber muita atenção recentemente quando dois catalisadores foram desenvolvidos para a hidrogenação do benzeno, sendo um o catalisador (Figura 10) desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) gerado de  $\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  e de  $\text{Al}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$  para a hidrogenação do benzeno a cicloexano<sup>55</sup> e o outro é o catalisador de rutênio para a hidrogenação de benzeno a cicloexano<sup>56</sup>. Diversos artigos tem sido desenvolvidos tratando da hidrogenação de compostos aromáticos multianelares por catalisadores organometálicos<sup>57, 58, 59</sup>. Muettert et al e colaboradores (em 1979 descobriram que compostos organocobalto simples de fórmula geral,  $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_3$  (R=  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{C}_3\text{H}_7$ ), hidrogenaram facilmente hidrocarbonetos aromáticos de uma maneira estereoseletiva à temperatura ambiente e sob baixa pressão de hidrogênio. Infelizmente, a vida destes catalisadores é muito curta<sup>60</sup>.



**Figura 10.** Catalisador desenvolvido pelo IFP (Figura adaptada da referência 49).

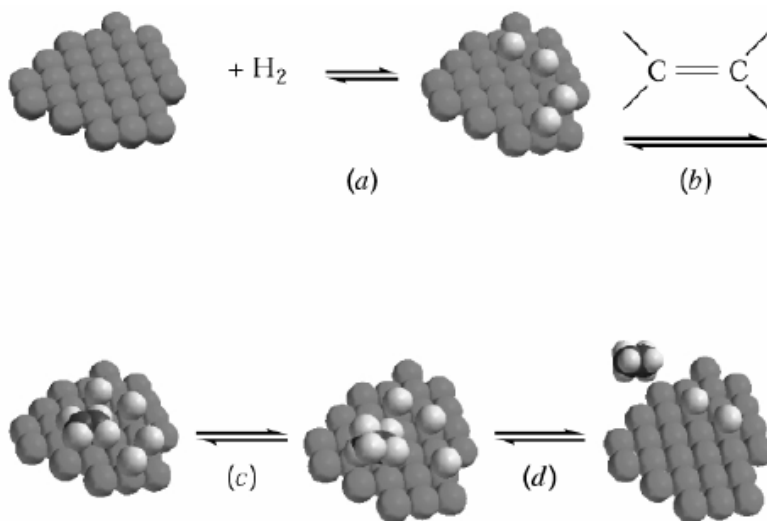
A reação tem um pronunciado efeito estérico seguindo a ordem de reatividade: benzeno > tolueno > xileno > 1,2,4,5-tetrametilbenzeno > 1,2,3-trimetilbenzeno > exametilbenzeno. O efeito eletrônico é igualmente pronunciado com os substituintes retiradores de elétrons, tais como, os grupos fluoro, ciano, e nitro, de tal forma que a sua presença num grupamento aril faz com que o sistema não seja reativo<sup>60</sup>.

Maitlis encontrou que o precursor do catalizador com a fórmula  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (Cp= ciclopentadienil ou pentametilciclopentadienil) era eficiente para a hidrogenação de aromáticos na presença de um cocatalisador básico, tal como, a trietilamina. A base provavelmente é exigida para neutralizar o cloreto de hidrogênio produzido na segmentação

heterolítica da molécula do dihidrogênio, uma etapa necessária na formação do catalisador ativo<sup>61</sup>.

O catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% em peso de Pd) tem sido utilizado na hidrogenação de benzeno a 150 °C<sup>62</sup>. Complexos de irídio do tipo pinça (Esquema acima) também são conhecidos por hidrogenar benzeno<sup>53</sup>. Nosso grupo descobriu que nanopartículas de Rh(0) e Ir(0) são eficientes catalisadores para a reação de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos<sup>63</sup>.

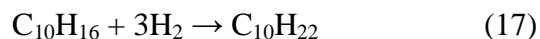
A adsorção do hidrogênio é essencialmente uma reação química; elétrons desemparelhados na superfície metálica formam ligações químicas com o hidrogênio (a) e quebram a ligação hidrogênio-hidrogênio. Por exemplo, a colisão da dupla ligação de uma molécula com a superfície do catalisador vizinho ao hidrogênio adsorvido causa adsorção do mesmo (b). A transferência do átomo de hidrogênio a dupla ligação (c e d) é a etapa determinante do processo:



**Figura 11.** Mecanismo da hidrogenação catalítica.

A velocidade da hidrogenação depende da quantidade e qualidade da superfície metálica disponível.

Por exemplo, podemos citar a reação de hidrogenação do naftaleno<sup>16, 17, 64</sup>.





As técnicas que utilizam a hidrogenação catalítica do benzeno são responsáveis pela quase totalidade do cicloexano produzido. A hidrogenação é realizada tanto em fase líquida quanto em fase vapor, em presença de catalisadores cuja atividade de isomerização seja nula. São utilizados catalisadores com base em metais nobres, principalmente platina e rutênio<sup>64</sup>.

### 3.1.3.6.2. Desidrogenação

É um processo endotérmico que necessita de alta temperatura para a obtenção de boa conversão. A variação de entropia para a desidrogenação é positiva ( $\Delta S > 0$ ). A temperaturas mais altas,  $-T\Delta S$  (que é um termo negativo) passa a ser importante, fazendo  $\Delta G$  tomar valores negativos (processo favorecido). É restrito aos processos onde os reagentes e produtos possuem estabilidade térmica.

Processos de desidrogenação são utilizados na conversão de hidrocarbonetos em compostos aromáticos através de plantas com reatores em série do tipo leito catalítico que operam na faixa de 430-530°C de temperatura e pressões que podem atingir 3,5 MPa<sup>64</sup>.

Vários trabalhos vem utilizando complexos de irídio do tipo pinça PCP em reações homogêneas de desidrogenação de cicloalcanos<sup>65, 66, 67</sup>. Shah e colaboradores reportaram que catalisadores de paládio e platina suportados em nanotubos de carbono são utilizados na reação de desidrogenação de cicloexano e metilcicloexano, a reação começa a produzir hidrogênio em 295°C<sup>16</sup>. Inúmeros trabalhos tem investigado a reação de desidrogenação de cicloalcanos utilizando o catalisador de platina suportada em alumina. A reação de desidrogenação de cicloalcanos, realizada num reator de membrana de Zeólita, utilizando 1% em peso do catalisador de platina suportada em alumina converte 72,1% do cicloexano a benzeno a 200°C<sup>68</sup>. A desidrogenação de cicloexano também foi estudada com catalisadores contendo 0,35% em peso dos metais: Pt, Rh, Re, U, Pt-Ir, Pt-Rh, Pt-Re e Pt-U suportados em  $Al_2O_3-\gamma$ . A reação de desidrogenação se processa entre 200-500°C. O catalisador Pt-Rh foi o mais ativo na reação de desidrogenação de cicloexano na faixa de temperatura entre 250-350°C. Assim, a combinação de metais também foi utilizado para conferir atividade e seletividade adicional ou maior tempo de vida para os catalisadores. Os

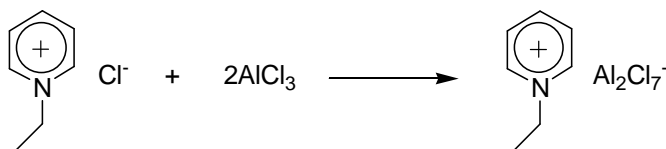
principais suportes utilizados em aplicações são: alumina (óxido de alumínio) e zeólitas (óxidos de silício e alumínio)<sup>69</sup>.

Entretanto, os hidrocarbonetos tem algumas desvantagens, por exemplo, são voláteis e inflamáveis. Isto é um sério problema para a sua aplicação em sistemas veiculares<sup>66</sup>.

### 3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs): INTRODUÇÃO

Uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, mas mais fracas que aquelas que conduzem ao estado sólido. Devido a esta situação de balanço energético, a maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras já que a presença de espécies carregadas determina a existência de interações iônicas, normalmente suficientemente fortes para conduzir a substância ao estado de agregação sólido.

Substâncias líquidas iônicas podem ser utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica<sup>70</sup>. No entanto o uso prático destes materiais esteve restrito devido as suas altas temperaturas de fusão. No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, como mostrado no Esquema 1, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão<sup>71</sup>. Este sistema apresenta uma fraca interação interiônica e, por conseqüência, uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão. Por exemplo, a mistura de cloreto de etilpiridínio e cloreto de alumínio com 67 mol-% em alumínio apresenta ponto de fusão de -40°C.



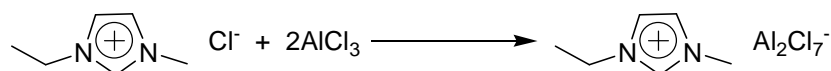
**Equação 18.** Reação de metátese de sais de piridínio.

Estes compostos foram chamados de sais fundidos à temperatura ambiente ou, como são mais conhecidos atualmente, líquidos iônicos e foram empregados na área de baterias de lítio e em eletroquímica.

A partir da década de setenta, estes líquidos iônicos passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diferentes reações. Exemplos notáveis destes usos são as reações de oligomerização de etileno e propileno, levando a olefinas de maior peso molecular<sup>72</sup>, e reações de alquilação do hexametilbenzeno iniciadas eletroquimicamente<sup>73</sup>.

Ainda na década de setenta, foram largamente estudados os sais com cátions do tipo tetralquilamônio<sup>74</sup>, os quais foram utilizados em eletroquímica e como solventes em catálise bifásica, na hidroformilação catalítica do eteno a etilenoglicol<sup>75</sup> e na hidrogenação catalítica de olefinas<sup>76</sup>. Porém, o alto ponto de fusão destes compostos, geralmente acima de 100°C, limitou o seu uso prático.

No início da década de oitenta foram introduzidos os sais obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio<sup>77</sup>, como mostrado no Esquema 2, com temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo o cátion alquilpiridínio. Por exemplo, a mistura formada com cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl) e AlCl<sub>3</sub> com composição 67 mol-% em alumínio apresenta ponto de fusão de -80°C.



**Equação 19.** Reação de metátese de líquidos iônicos de imidazólio

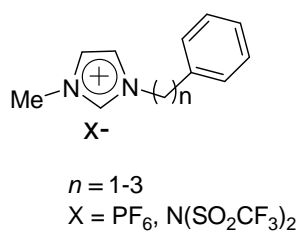
Estes compostos despertaram grande interesse em domínios como a eletroquímica<sup>78</sup>, baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos<sup>79</sup> e como solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas<sup>73,80-82</sup>.

No início da década de noventa, misturas ternárias contendo cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)<sup>83</sup>, tricloreto de alumínio e um halogeneto de alquilalumínio (AlR<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>) foram introduzidas como solventes para a dimerização catalítica de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel. Nestes trabalhos foram verificados excelentes resultados quanto às atividades e seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontram-se os produtos, e a fase iônica, a qual retém os

catalisadores quase quantitativamente (>98%). Estes meios se mostraram particularmente atrativos em sistemas que atuam pela associação de um metal de transição a um agente alquilante do tipo alquilalumínio, mas também apresentaram a limitação da reatividade intrínseca destes líquidos iônicos, extremamente sensíveis à presença de impurezas polares.

Nosso grupo de pesquisas introduziu novos líquidos iônicos como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) e o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF<sub>6</sub>)<sup>84</sup>.

Em 2002 Dzyuba e Bartsch ressaltaram a síntese de líquidos iônicos com grupamentos aromáticos e os ânions PF<sub>6</sub> e N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com diferentes número de carbonos (*n*) espaçadores entre o anel imidazólio e o grupamento fenil (Figura 12)<sup>85</sup>. Em seguida, surgiram diversos outros trabalhos variando-se o ânion ou o número de carbonos espaçadores entre os anéis acima mencionados. Dessa forma, Kim e Lee sintetizaram os líquidos iônicos cloreto e hexafluorofosfato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio<sup>86</sup>, Dyson e colaboradores sintetizaram os líquidos iônicos com 1 e 3 carbonos espaçadores inicialmente com o ânion brometo e posteriormente com o ânion tetrafluoroborato<sup>87</sup>. Da mesma forma, Kuei utilizou o mesmo número de carbonos espaçadores que Dyson, porém utilizou o ânion trifluorometanosulfonato<sup>88</sup>. Por fim, Harrison e colaboradores sintetizaram o líquido iônico cloreto de 1-(2-fenilpropil)-3-metilimidazólio<sup>89</sup>.



**Figura 12.** Estruturas dos líquidos iônicos com grupamento aromático (adaptada da referência 85).

Dessa forma, líquidos iônicos<sup>18, 19</sup>, também conhecidos como sais fundidos, são constituídos de sais derivados de cátions tetra-alkil amônio ou fosfônio ou, mais freqüentemente, de cátions hetero-aromáticos, associados a ânions, como, por exemplo, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>. Com a descoberta de líquidos iônicos à temperatura ambiente estáveis ao ar e a água pela escolha conveniente do ânion, iniciaram-

se intensivos esforços de pesquisas visando a sua aplicação<sup>90</sup>. Os líquidos iônicos mais investigados e utilizados são aqueles baseados nos cátions 1,3-dialquil-imidazólio e têm despertado grande interesse de pesquisadores de diversas áreas devido às suas baixas temperaturas de fusão e por apresentarem grande diversidade de propriedades físico-químicas que são<sup>20-22, 90-93</sup>: pressão de vapor desprezível; baixa inflamabilidade; estabilidade térmica; anti-corrosivos; líquidos em uma ampla faixa de temperatura; facilmente reciclável, e é um bom solvente para uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

Além do mais, líquidos iônicos são “desenháveis” através de modificações estruturais no cátion (especialmente nas posições 1 e 3 do anel de imidazólio) e o ânion o que permite desencadear propriedades como, por exemplo, miscibilidade com água e solventes orgânicos<sup>94</sup>, ponto de fusão e viscosidade<sup>95</sup>. A desenhabilidade é também responsável pela fácil preparação e específica forma dos líquidos iônicos de imidazólio, líquidos iônicos que contêm uma funcionalidade específica incorporada covalentemente no cátion ou ânion<sup>95-98</sup>. Como resultado, aplicações de líquidos iônicos de imidazólio são numerosos e encontrados em várias áreas, tais como, extração e processos de separação<sup>91, 99</sup><sup>100</sup>, química sintética<sup>91, 93</sup>, catálise (organometálica)<sup>92, 93, 101, 102</sup>, nanopartículas de metais de transição<sup>101-106</sup>, bio<sup>107</sup> e ciências dos materiais<sup>91, 108</sup>.

Outra área importante dos líquidos iônicos de imidazólio é a eletroquímica, devido à estabilidade química e eletroquímica, larga janela eletroquímica e alta condutividade elétrica e mobilidade iônica<sup>90-93, 109-111</sup>. Aplicações eletroquímicas de LIs à temperatura ambiente são, por exemplo, células de combustível<sup>112</sup>, eletrodeposição<sup>113</sup>, capacitores<sup>114-116</sup>, células solares<sup>117, 118</sup>, baterias<sup>119</sup> e geração de hidrogênio pela eletrólise de água<sup>32</sup>.

### **3.2.1 Estrutura, caracterização e aplicação de líquidos iônicos**

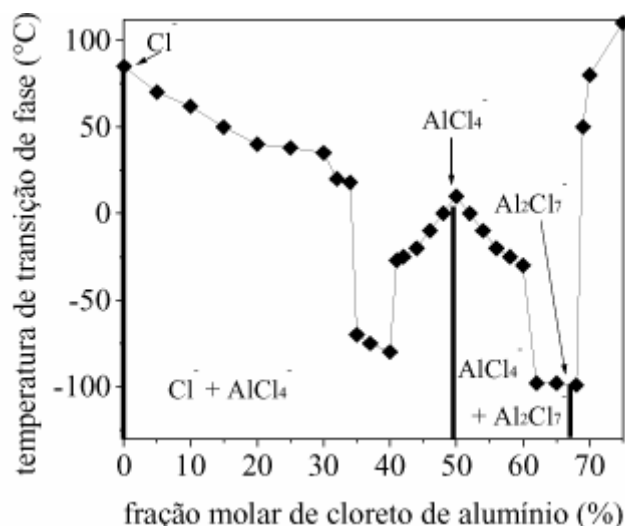
Um grande número de LIs são conhecidos e têm sido amplamente empregados em domínios como a eletroquímica, onde são utilizados como solventes na recuperação de metais, no estudo do estado de oxidação de metais e para espectroscopia<sup>120</sup>.

Em síntese orgânica, sais com ânions halogeno-aluminatos têm sido utilizados como

catalisadores ácidos. Osteryoung e colaboradores<sup>121</sup> descrevem aplicações como catalisadores para a substituição aromática eletrofílica, alquilação e isomerização de olefinas. Em catálise promovida por organometálicos, os halogeno-aluminatos têm despertado interesse devido à sua baixa temperatura de fusão, alta densidade, baixa viscosidade e acidez de Lewis. Chauvin e colaboradores<sup>122, 123</sup> os usaram como solvente em reações catalíticas bifásicas de dimerização de olefinas com complexos de níquel.

Com estas finalidades, destacaram-se os sais que utilizam como cátion o dialquilimidazol, sintetizados inicialmente por Wilkes e colaboradores<sup>77</sup>. Estes apresentam baixa viscosidade, alta condutividade e larga faixa de composição líquida a temperatura ambiente quando associados a halogeno-aluminatos ( $\text{AlX}_3$ ).

A Figura 13 mostra o diagrama de fase sólido-líquido do sistema  $\text{AlCl}_3$ /cloreto de 1-etil-3-metil-imidazol (**EMIC**). Observa-se no diagrama a formação de dois mínimos, provavelmente dois pontos eutéticos, nos quais a mistura apresenta-se líquida a temperaturas bem inferiores a ambiente (aproximadamente  $-60^\circ\text{C}$  e  $-80^\circ\text{C}$ ). Outras características físico-químicas deste sistema, tais como densidade, condutividade elétrica e viscosidade, encontram-se descritas na literatura<sup>124</sup>.



**Figura 13.** Diagrama de fase sólido-líquido do sistema  $\text{AlCl}_3$ -EMIC (figura reproduzida da referência 120).

Os sais do tipo halogeno-aluminatos apresentam características de doadores ou receptores de pares de elétrons dependendo da composição da mistura. Esta acidez de Lewis pode ser expressa pela fração molar em alumínio, dada por:

$$X = [\text{AlH}_3] / ([\text{AlH}_3] + [\text{RRIH}]) \quad (20)$$

onde H representa um halogênio.

Convencionou-se chamar de mistura neutra aquela que tem  $X = 0,5$ . Valores acima deste caracterizam um excesso de ácido de Lewis no sistema, chamando-se, portanto, de sal ácido. Para valores de X inferiores a 0,5, por analogia, o sal é dito básico<sup>98</sup>. A manipulação destes sais tem como inconveniente a reatividade destes frente ao ar e à água. Esta característica é atribuída ao ânion aluminato, o qual reage formando óxidos e hidróxidos de alumínio<sup>92</sup>. Devido à acidez de Lewis, estes compostos também apresentam reatividade frente a diversos grupos de compostos orgânicos<sup>126</sup>.

Wilkes e Zaworotko<sup>126</sup> relatam a obtenção de vários sais estáveis ao ar e à água, tendo como cátion o EMI e como ânion os grupos  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MeCO}_2^-$ . Também apresentou esta característica o sal que tem como ânion o  $\text{PF}_6^-$ , sintetizado por Fuller e colaboradores<sup>127</sup>. As temperaturas de fusão destes sais aparecem na Tabela 4. Com cátions derivados do 1-etil-3-alquil-imidazol e os ânions  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , Cooper e O'Sullivan<sup>70</sup> sintetizaram vários sais de baixo ponto de fusão e estáveis ao ar e à água.

**Tabela 4.** Ponto de fusão de vários sais do tipo EMI-X.

X	<sup>a</sup> $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	<sup>a</sup> $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	<sup>b</sup> $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$	<sup>c</sup> $\text{PF}_6^-$	<sup>b</sup> $\text{NO}_2^-$	<sup>b</sup> $\text{NO}_3^-$	<sup>b</sup> $\text{BF}_4^{2-}$	<sup>b</sup> $\text{MeCO}_2^-$
Tf (°C)	-10	39	70	60	55	38	15	-45

Dados obtidos da literatura: a) Referência 101; b) Referência 99; c) Referência 100.

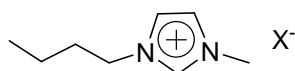
Os íons de amônio quaternário produzem sais de baixo ponto de fusão comparados com muitos sais inorgânicos do mesmo ânion. Os pontos de fusão destes sais aproximam-se da temperatura ambiente e conforme o tamanho do íon de amônio torna-se progressivamente maior, por substituição de grupos alquílicos mais longos. Foi proposto

que uma diminuição do ponto de fusão pode ser induzida pela perturbação da simetria do cátion, que mexe com o empacotamento do cristal e desestabiliza o estado cristalino<sup>128</sup>. Nos cátions de imidazólio as limitações geométricas que empacotam o anel planar de imidazólio, seus grupos alquílicos, e a deslocalização da carga sobre a parte N-C-N do anel serve para diminuir as interações íon-íon e abaixar os pontos de fusão<sup>129</sup>. Os líquidos iônicos que compreendem um cátion de imidazólio e um ânion orgânico mostram uma boa força mecânica, estabilidade química e excelente condutividade iônica. Líquidos iônicos abrangendo o mesmo cátion e diferentes ânions foram comparados em termos de suas propriedades físicas<sup>130</sup>.

**Tabela 5.** Propriedades eletroquímicas e térmicas dos diferentes sais de BMI.

Abreviação	Tg/°C	Pf/°C	Td/°C	Condutividade iônica $\sigma/\text{Scm}^{-1}$
BMI.(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-84	-	402	$1.8 \times 10^{-3}$ a 25 °C
BMI.NTf <sub>2</sub>	-87	-3	423	$9.9 \times 10^{-3}$ a 25 °C
BMI. SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	-	17	409	$3.7 \times 10^{-3}$ a 20 °C
BMI.PF <sub>6</sub>	-77	10	433	$1.8 \times 10^{-3}$ a 22 °C
BMI.CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-78	-	176	$3.2 \times 10^{-3}$ a 20 °C
BMI.BF <sub>4</sub>	-83	-	425	$7 \times 10^{-3}$ a 25 °C

A Tabela 5 informa a estabilidade térmica de uma série de líquidos iônicos formados pelo cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMI) (Figura 14) com diferentes ânions como o <sup>-</sup>BF<sub>4</sub>, <sup>-</sup>PF<sub>6</sub>, bis(trifluorometanosulfonil)imidato (<sup>-</sup>NTf<sub>2</sub>), <sup>-</sup>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, <sup>-</sup>CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, em termos de sua temperatura de decomposição, Td, e a extensão de sua existência no estado líquido em termos do seu ponto de fusão, Pf.

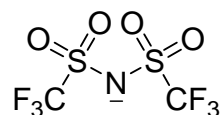


**Figura 14.** Estrutura do LI BMI.X.



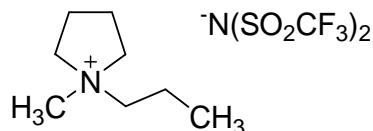
As temperaturas de decomposição seguem a ordem  $\text{PF}_6 > \text{BF}_4 \approx \text{CF}_3\text{SO}_3 > \text{NTf}_2 > \text{CF}_3\text{CO}_2$ . Esta observação pode ser explicada em termos da pirólise dos sais de imidazólio prosseguindo via um mecanismo  $\text{SN}_2$ . As mudanças na basicidade ou nucleofilicidade dos ânions influencia a estabilidade térmica. De fato, o mecanismo da pirólise depende dos grupos alquila das estruturas, por exemplo, para sais 1,2-dimetil-3-isopropilimidazólio, a pirólise foi presumida prosseguir via uma reação  $\text{SN}_1$ <sup>131</sup>.

A associação iônica em LIs segue a seguinte ordem:  $\text{PF}_6 > \text{BF}_4 > \text{TFSI} > \text{CF}_3\text{SO}_3 > \text{CF}_3\text{CO}_2$ . Esta seqüência pode ser explicada pelo efeito da eletronegatividade do átomo de F e do grupo  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  que é um grupo retirador de elétrons, que favorece o deslocalização da carga e, portanto, faz uma interação mais fraca com o cátion. Por estas considerações, o ânion bis(trifluorometanosulfonil)imidato ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>N é o íon mais eficiente em produzir pontos de fusão baixos (Figura 15).



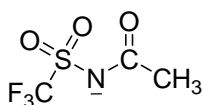
**Figura 15.** Estrutura do ânion NTf.

Foi mostrado que a família do sal de amônio baseado neste ânion tem um ponto de fusão 100 °C abaixo dos correspondentes iodetos<sup>106</sup>. Aliás,  $\text{NTf}_2$  faz interações fracas e é um ânion flexível, e há evidência forte de deslocalização da carga do átomo de nitrogênio sobre os átomos vizinhos de enxofre. Isto resulta numa deslocalização pequena sobre o oxigênio, de modo que a carga deslocalizada seja protegida, assim diminuindo a força das interações de íon-íon com os cátions próximos<sup>128</sup>. O íon de imidato é o responsável pela fluidez e elevada condutividade. A baixa basicidade do anion de TFSI inibe a formação de um ligação de hidrogênio com H(2) do cátion de imidazólio, isto resulta numa agregação casual dos íons no líquido iônico<sup>127</sup>. Como alternativa aos sais baseados no EMI, o líquido iônico bis(trifluorometanesulfonil)imidato de N-Metil-NPropilpirrolidínio (MPP.NTf) (Figura 16) foi proposto como eletrólito tendo em vista a interessante condutividade iônica de  $1,4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$ .



**Figura 16.** Estrutura do sal de MPP. NTf.

No entanto, a viscosidade destes sistemas é duas vezes maior que a do sistema de EMI. Com o objetivo de abaixar a viscosidade dos sistemas do sal de amônio quaternário alifático, foi tentado substituir o ânion NTf pelo TSAC [(2,2,2-trifluoro-N-trifluorometilsulfonil)acetamida] (Figura 17), que tem é uma estrutura assimétrica e tem um peso molecular menor que o ânion de NTf<sub>2</sub>, para formar líquidos iônicos à temperatura ambiente com baixa fusão e viscosidade<sup>134</sup>. Infelizmente, a estabilidade eletroquímica dos sistemas de TSAC é limitada, talvez devido ao grupo carbonila no ânion de TSAC.



**Figura 17.** Estrutura do ânion TSAC.

Outro método para reduzir a viscosidade e o ponto de fusão dos sais de amônio quaternário alifáticos podia ser a inserção de um grupamento alcóxi no cátion de amônio quaternário. No entanto, esta aproximação não é satisfatória porque a presença do grupo de alcóxi abaixa a estabilidade eletroquímica dos sistemas<sup>135</sup>.

### 3.2.1.2. Caracterização por Métodos Espectrométricos e Difração de Raio-X

Osteryoung e colaboradores<sup>136</sup>, com base nos dados obtidos por espectroscopia Raman em sais halogeno-aluminatos que utilizam o cátion butil-piridina, verificaram uma dependência entre a natureza das espécies aniônicas presentes e a fração molar em alumínio do sal. Enquanto que a espécie AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> apareceu em sais básicos, neutros e pouco ácidos, o ânion Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> apareceu unicamente em sais ácidos.

Estes resultados levaram a propor, para sais básicos, o equilíbrio:

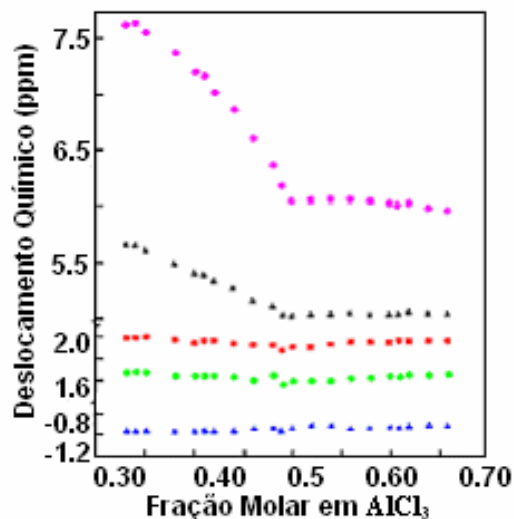


Enquanto que para sais ácidos ocorre o equilíbrio:

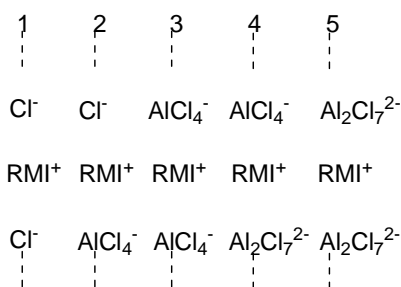


Com estudos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em sais fundidos  $\text{AlCl}_3$ -EMIC, Wilkes e colaboradores verificaram uma dependência entre o deslocamento químico e a acidez do sal <sup>137, 138</sup>, conforme mostrado na Figura 18. O tratamento matemático destes resultados levaram os autores a sugerir um modelo para entender as interações iônicas do sistema. Este modelo, que pode ser visto na Figura 19, descreve o sal como uma cadeia oligomérica, onde cátions e ânions estão arranjados alternadamente. As séries 1, 2 e 3 da Figura 19 representam as sequências possíveis de serem encontradas em sais básicos. Já as séries 3, 4 e 5 representam as possibilidades em meio ácido.

A atribuição das bandas nos espectros de infra-vermelho (IV) do cátion EMI em sais halogeno-aluminatos foi descrita por Osteryoung e Tait<sup>139</sup>. Neste trabalho, os autores verificaram uma variação dos espectros conforme a normalidade do sal fundido para misturas básicas. Já para as ácidas, verificaram uma total sobreposição dos espectros para uma ampla faixa de composições ( $X = 0,50$  até  $X = 0,65$ ). Para sais básicos ( $X = 0,23$  até  $X = 0,47$ ) verificaram a formação de um ponto isobéstico em  $3103 \text{ cm}^{-1}$ , conforme mostrado na Figura 20. Com o incremento na basicidade verificou-se uma diminuição na intensidade da banda de estiramento C-H aromático ( $3167 \text{ cm}^{-1}$ ) e o surgimento de uma banda larga com picos em  $3052$  e  $3017 \text{ cm}^{-1}$ , a qual acaba por encobrir as demais bandas da região para  $X = 0,23$ . Estes picos foram associados estiramentos C-H aromáticos afetados por ligações tipo pontes de hidrogênio entre o cloreto e o hidrogênio ligado ao C2 do anel imidazol (H2).



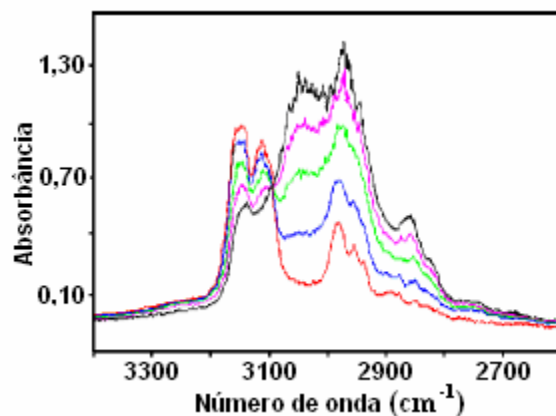
**Figura 18.** Variação do deslocamento químico com a acidez do meio em RMN de <sup>1</sup>H (figura reproduzida da referência 92). Legenda: ●, H2; ▲, H4 e H5; ■, H6; ●, H8; ▲, H7.



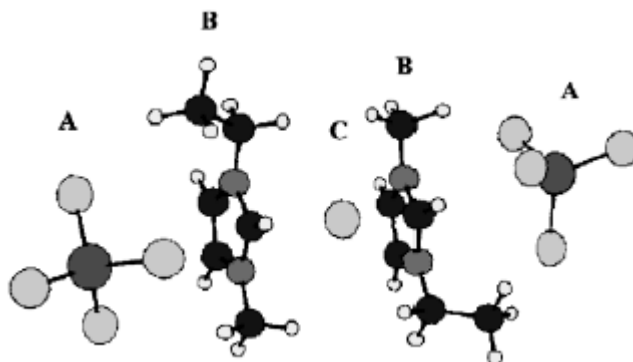
**Figura 19.** Modelo de Wilkes para a estrutura de sais fundidos (figura reproduzida da referência 92).

Posteriormente Wilkes e colaboradores<sup>140</sup> sintetizaram o cátion 1-etil-2-3-dimetilimidazol e verificaram, comparando com o espectro do EMI, o desaparecimento do pico situado em 3118 cm<sup>-1</sup>, o qual foi atribuído ao H2. Variando a basicidade de X = 0,50 para X = 0,33, foi verificado o aparecimento da mesma banda larga descrita por Osteryoung. Estes resultados permitiram aos autores afirmarem que o cloreto realiza ligações de hidrogênio também com os outros hidrogênios do anel (H4 e H5). Estes resultados levaram os autores a confirmar o modelo oligomérico e sugerir que o cloreto encontra-se entre dois os anéis imidazóis situados em planos paralelos, interagindo com igual intensidade com os prótons do anel, conforme mostrado na Figura 20.

Dymek e colaboradores<sup>141</sup> por difração de Raio-X descrevem o EMIC como sendo uma estrutura oligomérica, onde o cloreto está ligado ao cátion por ligações de hidrogênio. Na Figura 22 são mostradas as interações verificadas entre cada íon com os contra-íons adjacentes. Nota-se que o cloreto liga-se aos 3 hidrogênios aromáticos do anel imidazol, sendo que preferencialmente encontra-se ligado ao H2.



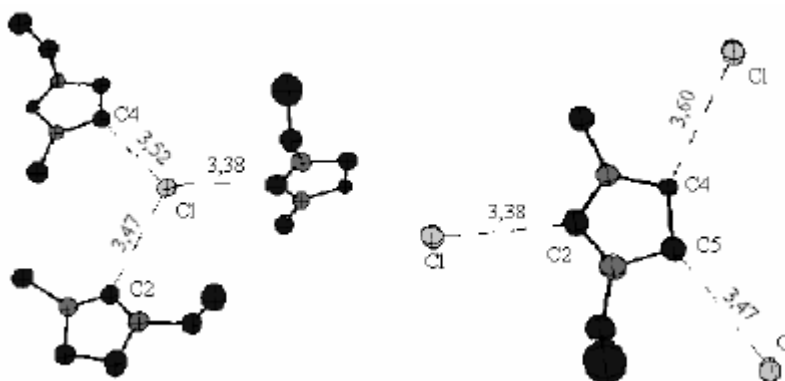
**Figura 20.** Ponto isobéstico na região de estiramento C-H aromático encontrado por Osteryoung e colaboradores para o sal  $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$  (figura reproduzida da referência 139).  
 Legenda:  $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 0,40/1$  (-);  $0,55/1$  (-);  $0,70/1$  (-);  $0,85/1$  (-);  $0,95/1$  (-).



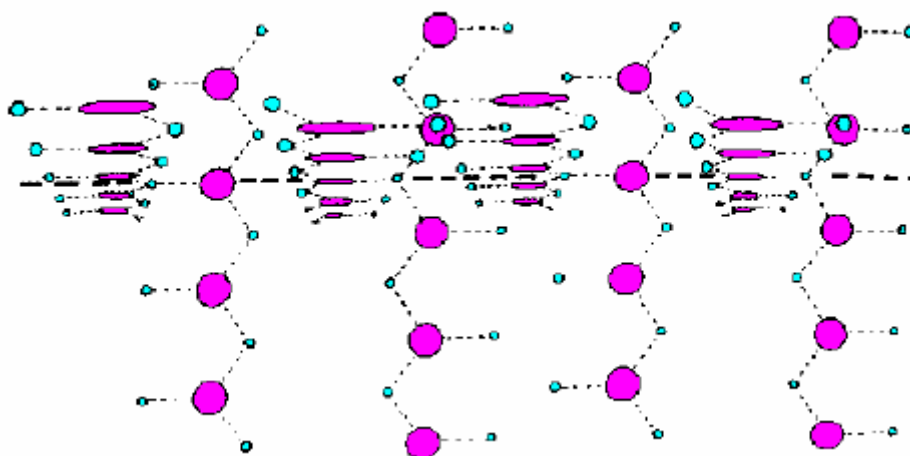
**Figura 21.** Modelo de Wilkes para as interações iônicas nos sais fundidos, onde A representa o ânion tetracloroaluminato, B o cátion EMI e C o ânion cloreto (Figura adaptada da referência 141).

Na Figura 23 aparece a estrutura do sal descrita por Dymek. Nela aparecem cadeias oligoméricas onde os íons estão arranjados alternadamente e ligados por ligações de hidrogênio.

Em cada cadeia os anéis do imidazol estão ocupando o mesmo plano. Estas cadeias estão, alternadamente, posicionadas perpendicularmente entre si e também interligadas por ligações de hidrogênio. Os autores estendem esta estrutura para o estado líquido através de estudos de IV do EMIC cristalino e fundido a 90°C. Foi verificado que, em ambos os casos, aparece a banda larga na região aromática encontrada para os sais halogeno-aluminatos em composições básicas. Estruturas cristalinas similares foram encontradas posteriormente para os sais EMI.X ( $X = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )<sup>126</sup>.



**Figura 22.** Interações iônicas no EMIC, determinadas por difração de raio-X (figura reproduzida da referência 141).



**Figura 23.** Modelo de Dymek para a estrutura do sal EMIC; em azul o ânion cloreto e em lilás o cátion 1-etil,3-metil-imidazol (figura reproduzida da referência 141).

### 3.2.2. Propriedades dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos derivados do líquido iônico 1,3-dialquilimidazólio apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio. Devido a grande complexidade destes compostos torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades. Porém, é possível tentar delimitar algumas tendências, para o qual torna-se necessário entender a natureza das forças envolvidas.

Estudos realizados com estes compostos em estado sólido<sup>141</sup>, líquido<sup>138-140</sup> e em solução<sup>142</sup> mostraram que tais líquidos iônicos não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas. Sequências destas espécies organizadas por diferentes tipos de interações parecem melhor caracterizar estes sistemas, mesmo em estado líquido. Dentre estas forças podem ser citadas as seguintes: forças de interação Coulombianas, efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo empilhamento ( $\pi$ -stacking) entre anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas.

#### 3.2.2.1. Transição de fase

De um modo geral, os líquidos iônicos apresentam grande dificuldade em cristalizar, permanecendo sob forma de líquidos meta-estáveis, fato que pode inclusive induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão. Um caso típico é o do sal brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, o qual é sólido cristalino que tem um ponto de fusão de 76°C, mas foi inicialmente descrito como sendo um líquido viscoso<sup>138</sup>.

Na Tabela 6 estão relacionadas as temperaturas de transição de fase de diversos compostos à base do cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio, onde o substituinte *n*-alquila consiste num radical orgânico linear<sup>84,137,145-147, 148</sup>.

**Tabela 6.** Ponto de fusão para compostos com cátions do tipo 1-alkil-3-metilimidazólio e o ânion X (°C).

Substituinte	Cl	Br	BF <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub>	N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Me	125 <sup>137</sup>	-	103,4 <sup>145</sup>	-	-
Et	84 <sup>149</sup>	81 <sup>149</sup>	15 <sup>148, 145</sup>	65 <sup>122</sup>	21
<i>n</i> -Pr	66 <sup>137</sup>	-	-14 <sup>145</sup>	21 <sup>85</sup>	-
<i>n</i> -Bu	65 <sup>137</sup>	61 <sup>114</sup>	-71 <sup>145</sup>	10 <sup>85</sup>	-6 <sup>85</sup>
Ph(CH <sub>2</sub> )	-	-	-	130 <sup>85</sup>	-
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	103 <sup>85</sup>	37 <sup>85</sup>
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-	52 <sup>85</sup>	48 <sup>85</sup>

- valor não disponível na literatura.

Analisando-se a série com contra-íon cloreto, coluna 2 da Tabela 6, nota-se que a temperatura de transição de fase depende do tamanho da cadeia alquílica. Verifica-se um decréscimo acentuado do ponto de fusão do sal com o aumento do número de carbonos. Porém, quando o número de carbonos torna-se muito elevado (acima de 12), nota-se uma leve tendência de aumento na temperatura de transição<sup>147</sup>.

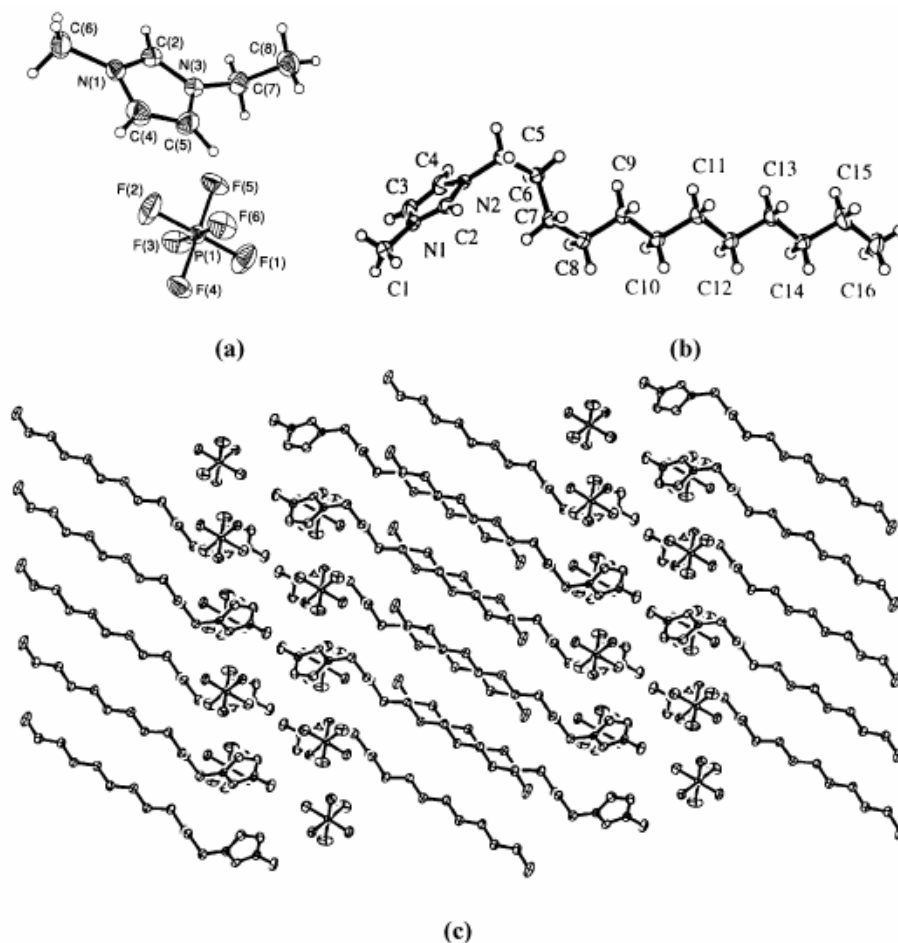
O decréscimo inicial no ponto de fusão com o aumento da cadeia pode ser explicado pelo aumento nos graus de liberdade do grupo alquila, provocando distúrbios na cela cristalina e dificultando seu empacotamento. Porém, para cadeias laterais com mais de 12 carbonos, começa a aparecer o fenômeno de formação de mesofases, sendo gerados cristais líquidos. Este fenômeno sugere que interações fracas do tipo dipolo induzido começam a orientar as cadeias levando a sistemas altamente organizados<sup>147</sup>.

Esta tendência a formar mesofases também foi verificada para outros compostos derivados do 1-alkil-3-metilimidazólio utilizando os ânions hexafluorofosfato<sup>146</sup> e tetrafluoroborato<sup>145</sup>. Na Figura 24 são apresentadas as estruturas dos sais hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio e 1-dodecil-3-metilimidazólio<sup>146</sup>. Para ambos os compostos, a estrutura consiste em contatos interiônicos dominados por forças Coulombianas entre cátion e ânion, com ligações de hidrogênio fracas. É interessante salientar que a cadeia alquila possui uma distorção próxima ao anel do cátion, adquirindo uma conformação curva. No caso do composto com substituinte dodecil, verifica-se um alinhamento dos



cátions via interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas, conforme pode ser visto na Figura 24(c). Já no caso do composto com substituinte etila Figura 24(a), este alinhamento não foi verificado.

Por outro lado, a influência do ânion na temperatura de fusão destes compostos também pode ser percebida para os diferentes sais obtidos com os cátions 1-etil-3-metilimidazólio e 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, como pode ser visualizado nas linhas 2 e 4 da Tabela 6. Este efeito pode ser atribuído à diferença nas estruturas dos ânions, as quais devem determinar diferentes estruturas de celas. Esta hipótese é bastante aceitável se levadas em conta as diferenças no número de posições disponíveis para formar interações do tipo ligações de hidrogênio nos diferentes ânions.



**Figura 24.** Diagramas Ortep para os compostos hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio, (b) 1-dodecil-3-metilimidazólio e (c) Alinhamento de cadeias alquílicas no sal hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio adaptado da referência 146.

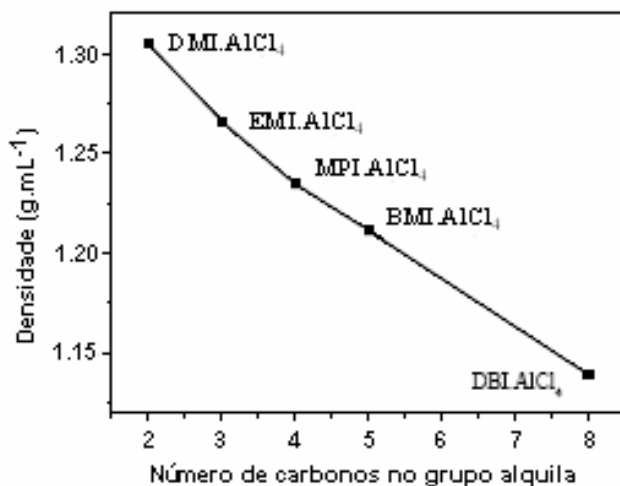
Variando-se os contra-íons haleto, deveríamos esperar um aumento no ponto de fusão com o aumento na eletronegatividade do ânion (do iodo para o cloro, devido à formação de ligações de H e maior atração eletrostática) e com a massa do ânion (do cloro para iodo, devido às interações de van der Waals). Porém, observa-se que estes estão bastante próximos, o que pode estar indicando que os parâmetros anteriores estão sendo compensados. Por outro lado, a diferença na força de atração que deveria tornar o líquido iônico com o ânion cloreto com maior ponto de fusão pode estar sendo compensada por fatores de empacotamento da célula, impostos pelo tamanho dos íons haleto. Este fator fica claro ao analisar as estruturas adotadas pelos sais no estado sólido (ver discussão sobre a estrutura dos líquidos iônicos).

### 3.2.2.2. Densidade ( $\rho$ )

A densidade dos sais 1,3-dialquilimidazólio em função da temperatura pode ser ajustada por retas como a equação 20:

$$\rho = a + b(t-60) \quad (23)$$

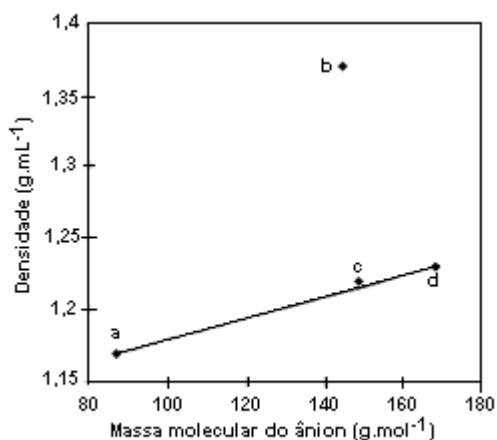
onde a e b são constantes e t é a temperatura em °C.



**Figura 25.** Dependência da temperatura a 60°C com o aumento da cadeia dos substituintes presentes no anel imidazólio (adaptado da referência 120).

Wilkes e colaboradores<sup>137</sup> observaram uma linearidade entre a variação das densidades com o aumento do número de carbonos no radical alquila da posição 1 do anel imidazólio e com a fração molar em alumínio. Foi observado que com o aumento no comprimento da cadeia alquímica, o que implica num aumento na massa do cátion, tem-se uma diminuição na densidade, Figura 25. Aumentando o peso do ânion, tem-se um aumento na densidade. Isto pode ser explicado tendo em vista que, como discutido anteriormente, o aumento na cadeia alquila aumenta os graus internos de liberdade rotacional diminuindo o empacotamento entre as espécies iônicas. Já ao passar de cloreto a espécies  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , etc, não se alteram significativamente as forças de interação, tendo-se apenas um aumento na massa molar e manutenção do empacotamento das espécies, e com isto um aumento esperado na densidade.

Na Figura 26 estão relacionadas as densidades, a 30°C, de sais formados com o cátion BMI e diversos ânions<sup>152</sup>. Como pode ser visualizado, nos sais contendo os ânions  $\text{BF}_4^-$  ( $d_{30} = 1,17 \text{ g.mL}^{-1}$ ),  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ( $d_{30} = 1,22 \text{ g.mL}^{-1}$ ) e  $\text{AlCl}_4^-$  ( $d_{30} = 1,23 \text{ g.mL}^{-1}$ ) também existe uma correlação entre a densidade do sal e o peso molecular do ânion. A exceção, o ânion  $\text{PF}_6^-$  ( $d_{30} = 1,37 \text{ g.mL}^{-1}$ ) apresenta uma densidade bem acima da esperada, o que pode ser explicado pelo maior empacotamento das espécies, responsável pela diminuição do volume específico do sal.



**Figura 26.** Correlação entre o peso molecular do ânion e a densidade do sal: a) BMI.BF<sub>4</sub>; b) BMI.PF<sub>6</sub>; c) BMI.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> e d) BMI.AlCl<sub>4</sub>. Valores para T = 30°C (adaptado da referência 152).

### 3.2.2.3. Condutividade (k)

Os pontos experimentais obtidos para a condutividade específica dos sais tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio podem ser ajustados por curvas como mostrado na equação 21:

$$k = k_0 + k_1(t-60) + k_2(t-60)^2 \quad (24)$$

onde  $k_0$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são constantes e  $t$  é a temperatura em °C.

Já a condutividade equivalente pode ser ajustada por curvas como a equação 22:

$$\Lambda = A_L T^{-1/2} \exp[-k_L/(T-T_0)] \quad (25)$$

onde  $A_L$  é um fator dependente da escala na qual a condutividade específica é expressa,  $T_0$  é a temperatura de transição vítrea 'ideal' e  $k_L$  é uma constante característica do material<sup>137</sup>. A relação entre a condutividade e a estrutura dos líquidos iônicos demonstrou ser inversa à observada para a viscosidade. Ou seja, o aumento nas interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquila ou ligações de hidrogênio entre as espécies iônicas leva a uma diminuição na sua condutividade. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levado em conta que o aumento dessas interações dificulta a mobilidade das espécies iônicas.

Outro fator determinante na condutividade dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi verificado que sais com espécies iônicas pequenas tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores<sup>20</sup>.

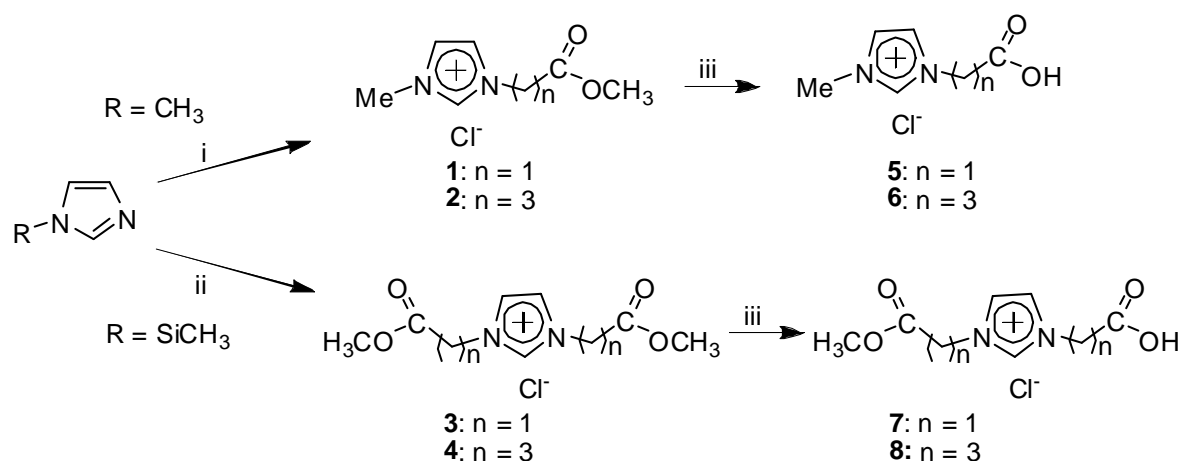
### 3.2.3. Líquidos iônicos próticos

Embora o primeiro LI prótico,  $\text{EtH}_3\text{NO}_3$ , tenha sido descoberto em 1914, a pesquisa em LIs próticos ainda emerge. LIs Próticos são originados pela transferência de um próton de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted (normalmente um amina). Este processo é

reversível se a energia que é exigida para o salto do próton é pequena; neste caso, o líquido formado tem condutividade baixa e alta pressão de vapor. Propriedades boas de um LI são conseguidas quando o próton permanece em grande parte no cátion devido à larga lacuna de energia associada à recuperação do ácido puro e base<sup>131</sup>. A forte interação de Coulômbica a longo prazo entre o cátion e ânion abaixa a pressão de vapor sobre o líquido.

A síntese dos LIs próticos pode seguir duas rotas diferentes, a primeira consiste na neutralização de uma solução aquosa de amina que começa com um ácido conveniente<sup>156</sup>; a segunda é executada sob condições livres de solvente, pela mistura dos reagentes e aquecimento da mistura dos componentes até o ponto de fusão em atmosfera de argônio<sup>133</sup>.

Em 2004, Dyson e colaboradores sintetizaram líquidos iônicos com um ou dois grupamentos de ácido carboxílico (Esquema 1), conferindo a estes líquidos iônicos uma acidez de Brønsted (Tabela 7)<sup>157</sup>.



**Esquema 1.** Rota sintética dos LIs ácidos. Reagentes e condições: i) 1 equivalente de  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$ , 25°C, 1 hora para **1**; 60 °C, 24 horas para **2**; ii) 2 equivalentes de  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$ , 60 °C, 24 horas; iii) Solução de HCl 37%, 100°C, 2 horas.

**Tabela 7.** Valores de  $\text{pK}_a$  dos líquidos iônicos a 25 °C

	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{pK}_a$
<b>5</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{COOH}$	1,90

<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	3,83
<b>7</b>	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> COOH	1,33
<b>8</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	3,46

### 3.3. CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.

A catálise tem se tornado um ramo vital para a síntese de produtos químicos. Altas taxas de reação e seletividades são alcançadas mediante a utilização de catalisadores apropriados estruturalmente, bem como a utilização de condições reacionais mais brandas.

A catálise pode ser dividida em duas grandes áreas: a homogênea e a heterogênea. A catálise homogênea<sup>158, 159</sup> tem como vantagens a fácil descrição dos sítios catalíticos ativos e do mecanismo envolvido em uma determinada reação; o precursor catalítico pode ser modificado para que determinado produto seja obtido seletivamente, além disso, as reações químicas em meio homogêneo apresentam alta reprodutibilidade.

Na catálise heterogênea, a natureza dos sítios ativos já não é de fácil definição acarretando numa difícil elucidação do mecanismo da reação. A grande vantagem da catálise heterogênea frente a homogênea é a reciclagem do catalisador, o que acarreta na numa eficiente separação dos produtos<sup>160</sup>.

#### 3.3.1 Colóides

Os sistemas coloidais vêm sendo utilizados há muitos anos e estão presentes cada vez mais em produtos do nosso cotidiano, como por exemplo, os sabonetes. Um sistema é denominado coloidal quando pelo menos uma das duas fases presentes no sistema apresenta-se finamente dividida. Estas partículas devem apresentar uma dimensão dentro de um intervalo de 1 a 100 nanômetros e são estáveis cineticamente, necessitando de um meio para a sua estabilização.

Devido à grande atividade apresentada em reações de hidrogenação, complexos de Ródio e Irídio têm sido estudados na sua forma coloidal<sup>161, 162</sup>. Desta forma, os complexos metálicos suspensos em solventes apropriados e devidamente estabilizados apresentam-se

como uma “solução homogênea”, ou seja, estão finamente particulados e dispersos em solução formando um colóide. A atividade destes sistemas cresce abruptamente, pois a superfície de contato entre as moléculas de substrato e o sistema catalítico é muito grande<sup>163</sup>.

O primeiro a apresentar o termo coloidal foi Michael Faraday em 1857. Ele mostrou partículas de ouro em uma solução que era completamente incolor sob alguns tipos de luzes, mas em outras, a mesma solução chegou a apresentar cores como o vermelho, verde, violeta e azul.

### 3.3.2 Nanopartículas (NPs) de metais de transição

O uso de complexos de metais de transição para reações catalíticas de redução é muito vasto. Geralmente, o complexo adicionado é apenas um precursor catalítico e não o catalisador propriamente dito, o qual é formado *in situ*. O verdadeiro catalisador pode ser um complexo modificado a partir do precursor, bem como uma suspensão coloidal do metal formada por condições redutoras ou até mesmo aglomerado metálico.

Nanopartículas de metais de transição são partículas que apresentam geralmente menos do que 10 nm de diâmetro e têm sido um dos maiores focos de estudos na última década.

Devido à alta atividade frente à reações catalíticas como a hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos, os nanocatalisadores de metais de transição estão sendo cada vez mais abordados por um vasto número de pesquisadores<sup>164, 165, 166</sup>.

As NPs de metais de transição diferem dos catalisadores heterogêneos clássicos por apresentarem propriedades únicas. Sendo que sua seletividade e/ou atividade está relacionada diretamente com a sua forma, tamanho, estrutura e composição<sup>167</sup>.

Inúmeros trabalhos relevantes do laboratório de catálise molecular vem se destacando na área de catálise nanoparticulada de metais de transição, baseados na síntese, caracterização e propriedades catalíticas de nanopartículas de metais de transição sintetizadas em LIs derivados dos cátions 1,3 dialquil imidazólio<sup>168</sup>. Interações pouco coordenantes são formadas pela associação dos cátions 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI)

com os ânions hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ), tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ) e trifluorometanosulfonato ( $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ).

O primeiro trabalho publicado pelo grupo do laboratório de catálise molecular foi a síntese de nanopartículas de irídio obtidas pela redução do complexo organometálico  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  com hidrogênio molecular. As condições reacionais para a síntese desse sistema foram as seguintes: 4 atm de  $\text{H}_2$ , 75 °C por 10 min. em 3 mL de  $\text{BMI.PF}_6$ .

Estas nanopartículas de irídio tem sido utilizadas em testes catalíticos na hidrogenação de olefinas e mostraram-se como ótimos catalisadores<sup>169</sup>.

### 3.3.2.1 Estabilização de Nanopartículas de Metais de Transição

Nanopartículas de metais de transição são estáveis apenas cineticamente, uma vez que o produto termodinamicamente mais estável é o aglomerado metálico (*bulk*). Sendo assim, estas nanopartículas necessitam ser estabilizadas quanto à aglomeração e isso pode ser obtido de três maneiras distintas: estabilização eletrostática, através de ânions adsorvidos na superfície do metal; estabilização estérica, fazendo o uso de grupos volumosos; e a combinação da estabilização estérica e eletrostática fazendo o uso de surfactantes.

### 3.3.2.2 Métodos de Síntese de Nanopartículas

Nanopartículas de metais de transição têm sido sintetizadas por uma grande variedade de métodos<sup>164</sup> levando em conta os diferentes tipos de partículas com distribuições de tamanho, morfologia e atividades catalíticas variadas. Atualmente, o grande desafio é a reprodutibilidade do método de síntese de nanopartículas, principalmente para um controle da distribuição do tamanho, estrutura, forma<sup>171</sup>, composição<sup>172</sup> etc.

Os principais métodos para a síntese de NPs de metais de transição são: a redução de um complexo organometálico; a decomposição térmica ou fotoquímica do precursor; a redução do(s) ligante(s) e a síntese eletroquímica<sup>173, 174</sup>.



Os métodos químicos como a redução dos sais de transição são os mais apropriados para a obtenção de uma distribuição de tamanho controlada das partículas e será abordado nesta dissertação.

A redução de sais de metais de transição é a mais utilizada e a mais simples para a obtenção de espécies metálicas.

Vem sendo utilizada uma grande variedade de agentes redutores para a obtenção de colóides metálicos desde hidrogênio<sup>174</sup>, CO<sub>2</sub><sup>175</sup>, borohidreto de sódio<sup>176</sup>, álcoois<sup>177</sup>, etc<sup>178, 179</sup>.

### 3.3.3 Preparação de catalisadores suportados em sílica, alumina e carbono

Os catalisadores de paládio sob carbono podem ser preparados anaerobicamente usando o precursor de acetilacetato de paládio e carbono turbostrático, o qual foi pré-tratado para mudar suas funcionalidades de superfície e para remover as impurezas de enxôfre. Estes catalisadores de paládio/C contêm átomos de carbono na superfície e no volume das partículas de paládio. O efeito destes átomos de carbono na reação de hidrogenação de benzeno foi examinado. Se o enxôfre não for removido do carbono, ele contamina a superfície de Pd e causa uma diminuição drástica na atividade de hidrogenação do benzeno. Quando os carbonos estão isentos de enxôfre a frequência de rotação (TOF) na reação de hidrogenação do benzeno não é afetada para o catalisador de paládio suportado com carbono<sup>180</sup>.

A interação metal-suporte é importante no entendimento da estrutura e performance catalítica dos catalisadores metálicos suportados. A acidez dos suportes tem influência crucial na dispersão dos catalisadores de PdO<sup>181</sup>.

Okumura e colaboradores descobriram que o catalisador de Pd/Al-MCM-41 exibe uma alta atividade de hidrogenação de benzeno. Ele sugere que a possível explicação para tal é que os sítios de ácido de Lewis gerados no alumínio, influenciaram a geração de espécies ativas de paládio<sup>182</sup>.

Os catalisadores de Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser preparados por métodos de impregnação e ALE<sup>183, 184</sup>. Os catalisadores de Ru/zeólita beta e de Pt/zeólita beta são preparados unicamente pela impregnação<sup>161, 162</sup>. Na

impregnação, uma quantidade calculada de Pd(thd)<sub>2</sub>, o Ru(thd)<sub>3</sub> ou Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) é introduzida à alumina e a sílica e o RuCl<sub>3</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a suportes de zeólita- β. Tolueno, água destilada ou solução de amônia (25%) foi usada como solvente. Na preparação ALE os complexos metálicos de Pd(thd)<sub>2</sub>, Ru(thd)<sub>3</sub> e Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) foram vaporizados e introduzidos na fase de vapor aos suportes de alumina e sílica<sup>183, 184</sup>. Utilizando este método Johnson Matthey sintetizou os catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/SiO<sub>2</sub><sup>184, 185</sup>.

### 3.3.3.1. Calcinação e redução de materiais para os catalisadores

Análises termogravimétricas (ATG)<sup>183, 184, 186</sup> e redução à temperatura programada (RTP)<sup>181, 182</sup> foram utilizadas para determinar as temperaturas apropriadas da calcinação e da redução para os catalisadores. As medidas de TGA e de SDTA foram feitas sob atmosfera de nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Os estudos de TGA/SDTA foram realizados com um sistema de Mettler-Toledo Ta 8000 equipado com uma balança térmica de TGA 850. A quantidade da amostra usada para a análise foi de 10 mg de magnésio e a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em todas as medidas.

O instrumento para as medidas de TPR era um Altamira AMI-100 equipado com um detetor de condutividade térmica. A quantidade da amostra usada para a análise foi de 100 mg. O procedimento de TPR consistiu na secagem inicial com 5% de oxigênio no hélio a 240°C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, seguida por uma etapa isotermal a 240°C por 30 minutos. A temperatura foi baixada a 50°C antes da redução. A curva de TPR foi coletada entre 50°C e 500°C a uma taxa de 10°C/min; o gás da redução foi de 11% de hidrogênio no argônio.

O paládio e o rutênio impregnados pelo método ALE em alumina e sílica foram reduzidos a 90°C para o paládio e 140°C para o rutênio. Os catalisadores de platina foram reduzidos a 300 °C. As zeólitas contendo rutênio foram secadas a 115°C e calcinadas num forno. A taxa de aquecimento foi de 1 °C/min até 500°C, onde permaneceu por duas horas<sup>187</sup>. Os catalisadores de platina/zeólita foram secados a 110°C por 24 horas e calcinados então a 350°C por duas horas num forno. A taxa de aquecimento na calcinação

foi de  $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}^{188}$ . As amostras de platina foram calcinadas por cinco horas no ar a  $350^{\circ}\text{C}$  no reator ALE ou num forno<sup>184</sup>.

Os catalisadores de rutênio e platina calcinados em zeólitas foram reduzidos, com fluxo de hidrogênio, em um reator a  $250^{\circ}\text{C}$  por três horas<sup>187, 188</sup>. A platina depositada e calcinada na alumina e no silicone foi reduzida a  $300^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de hidrogênio, por três horas<sup>184</sup>.

### 3.4. BATERIAS

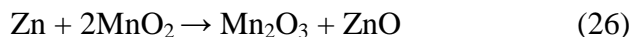
Embora as pilhas secas de zinco/dióxido de manganês tenham uma história de mais de 130 anos, ela é ainda a maior fonte portátil produtora de eletricidade sendo usadas em lanternas elétricas, rádios e brinquedos<sup>24</sup>. Tamanhos diferentes e modelos estão disponíveis. O consumo médio de baterias por ano no Brasil é de aproximadamente 759,5 milhões de unidades<sup>189</sup>. As baterias de zinco-carbono são baterias não-recarregáveis, que são projetadas para serem descarregadas inteiramente e então descartadas. O sistema eletroquímico das pilhas de Leclanché/zinco-carbono, usa o zinco e o grafite como ânodo e cátodo, respectivamente. O ânodo contém zinco em pó como o inibidor de corrosão e o cátodo compacto de dióxido de manganês é misturado com carbono/grafite e acetileno preto. A célula é incluída totalmente numa lata de aço de alta-densidade com ambas as bordas cobertas com aço. Um separador de nylon é usado para separar o ânodo e o cátodo da solução de eletrólito. Um isolador de asfalto é adicionado para prevenir qualquer vazamento de baterias e um adesivo de plástico revestido é também adicionado para acabamento<sup>190</sup>.

Existem algumas baterias que usam polianilina como o eletrodo positivo (cátodo) e ácido clorídrico e o eletrólito de  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em pH 4 ou mais alto<sup>190-194</sup>.

Em algumas baterias, zinco é utilizado na forma de ligas com cádmio, mercúrio, chumbo, etc. Estas ligas de cádmio e mercúrio são altamente indesejáveis do ponto de vista de poluição. Em particular, a presença de mercúrio nas pilhas alcalinas secas de  $\text{Zn-MnO}_2$  é considerada uma fonte em potencial de poluição, uma vez que a produção de células alcalinas  $\text{MnO}_2$  está aumentando continuamente<sup>195</sup>.

Diversos estudos desenvolvidos tem sido baseados nesta tecnologia<sup>196-200</sup>. Em termos do eletrólito empregado, pilhas seca de zinco/dióxido de manganês podem ser divididos em cloreto de amônio e cloreto de zinco. As células de ZnCl<sub>2</sub> são referidas como baterias de alto-potencial, pois possuem melhor capacidade em correntes alta e descarga contínua. O desempenho superior de pilhas de ZnCl<sub>2</sub> é compensado, no entanto, pela fabricação mais complexa devido ao requisito de obter selos de confiança<sup>201</sup>. Portanto, a pilha de NH<sub>4</sub>Cl ainda ocupa um grande espaço no mercado de pilhas secas de zinco/dióxido de manganês.

Durante o descarregamento, a reação química das baterias segue o mecanismo da reação do ânodo e do cátodo, que pode ser expressado como:



esta é a reação mais provável, mas às vezes os produtos podem mudar dependendo das condições de descarregamento da bateria<sup>202</sup>. O metal de zinco é um dos componentes mais importantes em baterias, sendo usado como ânodo devido a suas características eletroquímicas e custos baixos. O zinco é usado em forma de pó e deve ser de alta pureza (99,85–99,00%). Contrariamente, zinco tem limitadas fontes naturais na terra. Os dados mundiais do departamento de minas dos EUA informam que as fontes minerais do zinco estarão esgotadas em aproximadamente 20-40 anos. A quantidade de zinco usado na produção de baterias é pequena comparado com seus outros usos, como em ligas e proteção

189

### 3.4.1. Eletrólitos sólidos iônicos

Em termos de segurança, há uma exigência forte para a substituição de eletrólitos líquidos pelo desenvolvimento de eletrólitos sólidos. O atrativo comportamento eletroquímico (altamente redox) dos polímeros atraiu os investigadores de bateria a usar estes polímeros como materiais de eletrodo em baterias<sup>203-204</sup>. No entanto, um limite máximo à condutividade iônica de 10<sup>-4</sup>S.cm<sup>-1</sup> foi alcançado à temperatura ambiente. Este limite impede o uso de tais eletrólitos em baterias para artifícios eletrônicos portáteis.

Novas metodologias devem ser usadas. O desenvolvimento de SIs não voláteis com alta condutividade promete muito. SIs apresentam animadas possibilidades para o uso em baterias, como eletrólitos sólidos, a baixa temperatura<sup>205</sup>.

Atualmente grande atenção é dedicada à caracterização de membranas iônicas condutoras para serem usadas como eletrólitos avançados em artifícios sólidos de eletroquímica<sup>205</sup>.

O uso de polímeros ionicamente condutores, que agem simultaneamente como separador e eletrólito, é muito conveniente concernente a substância química e estabilidade eletroquímica, a segurança e o uso em baterias dentro de tecnologia de película fina. Condutores sólidos de próton já são usados em numerosos artifícios de eletroquímica, tais como células de combustível, sensores químicos, exposições de eletrocromática e supercapacitores. Além do mais, sistemas de energia baseados em hidrogênio são uma possível resposta para prevenir a poluição de terra. Durante os últimos anos, aumentou o número de materiais, cristalino ou amorfo, orgânico ou inorgânico, sólidos e géis, onde o transporte de próton é conhecido por desempenhar um papel importante<sup>206</sup>. O Nafion está em uso e tem atraído crescente interesse como um material de membrana, combinando a química necessária, eletroquímica e estabilidade mecânica com alta condutibilidade de próton<sup>205</sup>.

Condutores protônicos funcionalizados com sulfonamida foram desenvolvidos para a aplicação como revestimentos, camadas ou separadores em baterias, assim como as membranas em células combustíveis. Sua estabilidade térmica acima de 200°C é limitada pelo potencial que oxida o grupamento sulfonila. Foram testados as baterias com os condutores protônicos sob condições úmidas e secas. Sob condições úmidas estas novas membranas mostraram condutibilidades elevadas notáveis dentro da mesma escala que o Nafion. A condutividade também foi estudada em condutores protônicos sulfonados (membrana de 1,5 mm) em função de umidade relativa. Com o aumento do conteúdo de água das membranas até 16 % em massa, a condutividade aumenta de  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  a  $6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a 70°C<sup>205</sup>.

A polianilina (Pani) é um dos polímeros mais importantes para uso em artifícios de eletroquímica tal como baterias por causa de sua alta condutividade, baixo custo e alta capacidade específica devido a sua superfície em grande parte estendida comparada com os

eletrodos de metal<sup>207-210</sup>. Especialmente, nas duas últimas décadas, baterias no estado sólido tem atraído muito a atenção principalmente como fontes de energia para equipamentos eletrônicos portáteis<sup>211,212</sup>. A maioria das pesquisas foi dirigida na direção da preparação e caracterização de eletrólitos de polímeros na forma de gel<sup>213,214</sup> e comparativamente pouco foi feito em baterias secas primárias usando este tipo de eletrólito<sup>215,216</sup>.

Durante muito tempo, o mercúrio foi empregado em baterias alcalinas de manganês, sendo o aditivo mais útil ao material de ânodo de zinco para suprimir a evolução de gás de hidrogênio que é causado pela reação de descarrega<sup>217-227</sup>. O zinco tem um potencial redox mais negativo que o hidrogênio e assim promove evolução de gás de hidrogênio. Esta condição dificulta o uso em baterias seladas. Portanto, um número considerável de tentativas foi feito para substituir o mercúrio por outros aditivos<sup>224-231</sup>. O Yamakawa e colaboradores<sup>225</sup> informaram que a adição de múltiplos componentes, tais como, índio, chumbo, bismuto e estanho à partículas de zinco é eficiente para suprimir a evolução de gás hidrogênio. O Miura e colaboradores<sup>227</sup> informaram que índio, bismuto e cálcio com um inibidor orgânico também suprime a evolução de gás de hidrogênio. Foi informado, no entanto, que pó de liga de zinco com aditivos aumenta a impedância da célula<sup>227</sup>. A adição de bismuto suprime eficientemente a evolução de gás hidrogênio<sup>224</sup>.

### **3.4.2. Reciclagem e recuperação**

No Brasil, a disposição final para baterias descarregadas inclui aterro sanitário e industrial para resíduos perigosos. Uma lei concernente às responsabilidades dos fabricantes diz que as baterias usadas devem ter coleta e disposição. Esta obrigação deve ser estendida para reduzir a produção de resíduos e também a quantidade de substâncias tóxicas adicionais dentro das baterias. Atualmente, os fabricantes dispõem todos os resíduos de baterias, oriundos de plantas industriais, em aterros industriais. No entanto, as fábricas importantes fazem esforços para reduzir e retirar os metais tóxicos de baterias. A coleta de baterias usadas deverá ser feita para separar os resíduos do ambiente. Infelizmente, não há nenhum esquema sistemático de coleta em alguns países e nenhum método para classificar se são coletáveis. Às vezes esta tarefa não pode ser praticável devido a problemas educacionais e interesses econômicos<sup>189</sup>.

Alguns componentes de bateria são orgânicos, tais como papel e carbono/grafite e não causam um impacto ao ambiente. Contrariamente, outros componentes, incluindo aço, plástico, zinco e metais tóxicos aumentarão o volume de um aterro, desde que eles decompõem lentamente, permanecendo no ambiente. Partes grosseiras de aço, papel, carbono, latão e outros podiam ser tratados mecanicamente, enquanto o pó restante, podia ser tratado num processo envolvendo procedimentos metalúrgicos, apontando para a recuperação de Zn usado como o ânodo em células alcalinas. As baterias têm um grande número de componentes, que tecnicamente podem ser extraídos e reutilizados<sup>189</sup>.

Os metais pesados estão presentes em níveis e em concentrações diferentes em todas as baterias secas. O perigo ambiental relacionado é conhecido. Os metais pesados são tóxicos e assim responsáveis por produzir problemas graves para a saúde da população e para a manutenção da biosfera. O máximo aceitável da concentração do óxido do zinco é de 2 mg/m<sup>3</sup>. A ingestão de 10g de sulfato de cobre ou de zinco não leva a morte, mas as quantidades da mesma ordem são consideradas perigosas e causam intoxicação que pode ocasiona uma gastroenterite hemorrágica e um ataque hepatorenal<sup>231,232</sup>. Conseqüentemente, tem havido uma preocupação crescente quanto ao risco associado com a disposição descontrolada de baterias secas usadas. Nos últimos 30 anos a quantidade de lixo doméstico e desperdício industrial continua crescendo. O crescimento da população mundial e exigência para um padrão de vida mais alto aumenta o consumo de matérias-primas e o resíduo produzido. A grande quantidade de resíduo é um problema pertinente em toda parte. As baterias de MnO<sub>2</sub>-Zn representam a maior quantidade de resíduos de baterias descarregadas. A capacidade de armazenamento de aterros é limitada, e os custos de disposição tornam-se muito altos. Portanto, conceitos de reutilização e reciclagem de materiais aparecem para reduzir os resíduos. Os resíduos freqüentemente oferecem benefícios econômicos as indústrias pela reutilização de materiais. Em outras palavras, reduzir os custos de produção por substituição das matérias-primas por produtos recicláveis limpos leva à preservação de matérias-primas, e deve ser uma meta para a nossa sociedade, pois os recursos na terra são limitados e a reciclagem significa sua preservação assim como a proteção do ambiente. Quantidades grandes de materiais que são considerados resíduos podem ser recuperados. Índices de reciclagens de materiais comumente usados crescem em muitos países industriais. A maioria deles, tal como Japão e Alemanha criaram programas

de reciclagem bem sucedidos com centros de coleta localizados em todo o país. A comunidade participa no programa envolvendo separação de refugo de lar em muitos países tal como Europa, Japão e Estados Unidos<sup>189</sup>.

Métodos de tratamento tem sido desenvolvidos em muitos países principalmente devido às limitações da lei ambiental com relação ao índice do metal tóxico no solo e córregos de água. A maioria dos materiais recuperados por meio de tratamentos mecânicos e químicos mostram algumas vantagens e podem ser usados como matérias-primas para a produção das baterias<sup>189</sup>. Diversos métodos para recuperar o metal das baterias usadas são encontrados na literatura, mas as rotas industriais são baseadas geralmente em operações pirometalúrgica<sup>234-237</sup> e/ou hidrometalúrgica<sup>238-240</sup>.

O processamento de metais usando técnicas de hidrometalurgia torna-se um método bem estabelecido e eficiente para recuperar metais de matérias-primas. É escolhido como um processo de extração e também controle do ambiente, desde que o metal extraído evite a produção de resíduo. A hidrometalurgia tem alguns benefícios comparados com técnicas de pirometalurgia tal como requisitos de baixo custo, possível recuperação de materiais e diminuição da poluição do ar como não há partículas produzidas. Os processos de hidrometalurgia contribuem para pesquisar a recuperação de metais, e seu uso aumentou comparado com os métodos de pirometalurgia. Muitos processos patenteados já foram desenvolvidos principalmente para tratamento de baterias secas como a BATENUS para uma mistura de baterias<sup>239</sup>, PLACID, para recuperação de mercúrio<sup>240</sup>, RECYTEC para recuperação simultânea de zinco e dióxido de manganês<sup>237</sup> e HYDROMETAL SPA<sup>241</sup> para baterias ácidas de chumbo.

No processo hidrometalúrgico o metal de zinco é recuperado com êxito destes recursos secundários. A eficiência de recuperação eleva-se a 89% e a partícula de zinco tem um diâmetro médio de + 1,25 mm<sup>242</sup>.

O método de biohidrometalurgia mostra grandes possibilidades de uso em reciclagem de baterias prevenindo a contaminação gerada por baterias descartadas e permite a recuperação de metais nas baterias<sup>243-244</sup>. Na indústria de mineração, os processos de biohidrometalurgia gradualmente têm estado substituindo os de hidrometalurgia devido a sua eficiência mais alta, custo baixo e menos requisitos industriais<sup>245-249</sup>. Metais são extraídos de pedras usando microrganismos, por exemplo, os microrganismos acidófilos<sup>250</sup>.



Os produtores de baterias estão empenhados em encontrar substitutos para as substâncias tóxicas usadas nas baterias, para combinar exigências ambientais<sup>251</sup>. No entanto, testes realizados em baterias comerciais, embora longe de ser conclusivos, considerando o número pequeno de amostras examinadas, tende a sugerir que mesmo “as baterias verdes assim chamadas” não podem ser dispostas diretamente em aterros urbanos comuns. Os processos de pré-tratamento são sempre necessários para reduzir os níveis de Mg e de Zn. Estes processos não parecem ser complicados nem caro demais. Um exemplo simples, baseado na recuperação do zinco pela eletrólise seguida por inertização, é proposto aqui como uma ação eficiente para reduzir os níveis do metal a valores bem abaixo dos limites para a disposição de pilhas comuns do 'tipo 2B' em aterros. Estes resultados são muito preliminares, mas são promissores e sugerem que com esforços da comunidade o problema de uma disposição segura de baterias esgotadas talvez podia ser alcançado consequentemente com grande benefício para a conservação do ambiente e a saúde da população<sup>252</sup>.

É um fato de que as baterias usadas podem causar poluição ambiental. Muitos peritos ambientais apelam pelo desenvolvimento de uma economia de reciclagem a fim de executar uma estratégia de desenvolvimento sustentável. Uma economia de reciclagem é um tipo de economia ecológica que tem três princípios: redução, reciclagem e utilização. Portanto, o seu significado é de que baterias usadas sejam tratadas como um segundo recurso importante e alguns métodos singulares na utilização de baterias gastadas devem ser desenvolvidos<sup>253</sup>.

Plantas operacionais para a reciclagem de baterias secas usadas já são uma realidade, por exemplo, o batrec é uma planta situada numa área turística da Suíça, com uma capacidade de 3000 toneladas por ano, onde todos os limites de emissão são cumpridos. O processo fornece os seguintes produtos: ferromanganês, zinco e mercúrio<sup>254</sup>.

Os materiais recuperados dos resíduos de baterias podem ser retornados à produção do processo das baterias como matéria-prima ou usados para outros propósitos. O aço pode ser vendido em fardos de alta-densidade; o manganês pode ser vendido à indústria de aço e o zinco recuperado para a indústria metalúrgica. Dessa forma, as baterias usadas podem ser consideradas como fonte secundária de matérias-primas<sup>189</sup>.

Dessa forma, a reciclagem e recuperação pode ser uma maneira alternativa para resolver a disposição e problemas de tratamento para diminuir a quantidade de resíduos a ser disposto num aterro e em alguns casos fornecendo economia de materiais. A separação de tipos de baterias diferentes necessita de alguns desenvolvimentos e esta segregação poderia selecionar o tratamento e disposição apropriada e a proposta de um processo eficiente de reciclagem. Algumas técnicas estão sendo propostas para reciclar este tipo de resíduo não só para proteger o ambiente, mas também trazer vantagens econômicas ao recuperar os metais<sup>189</sup>.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

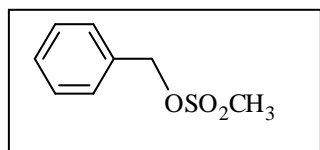
---

## 4.1. Materiais

Diclorometano e acetona foram obtidos da VETEC Química Fina LTDA e usados sem prévia purificação. Os reagentes trietilamina, cloreto de metanosulfonila, e 1-metilimidazol foram obtidos da Sigma-Aldrich e destilados. O  $\text{CDCl}_3$  e a acetona- $d_6$  foram obtidos da Cambridge Isotope Laboratories. Carbono ativado, celite, óxido de alumina básica e sílica gel 60 (40-60  $\mu\text{m}$ ) foram obtidos da Merck. Os catalisadores de Pd/C (5%), Rh/C (5%), Pd-Ru/C (1 e 5%) foram gentilmente cedidos pela Degussa. O catalisador Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%) e o precursor catalítico  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  foram obtidos da Stream Chemicals.

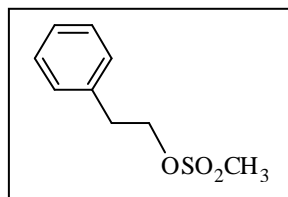
## 4.2. Síntese e Caracterização dos Materiais Utilizados

### 4.2.1. Metanosulfonato de benzila



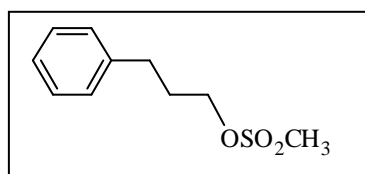
A uma solução de álcool benzílico (2,08 mL, 20 mmol) e diclorometano contendo um excesso 50% molar de trietilamina, resfriada à 0-10°C, adiciona-se lentamente o cloreto de metanosulfonila (1,70 mL, 22 mmol) durante um período de 5-10 minutos. Em seguida, retira-se o banho e deixa-se a reação, sob agitação constante, por 2 horas. A mistura reacional é transferida para um funil de separação contendo 50 mL de diclorometano. Extrai-se a mistura primeiramente com gelo, seguido de solução 10 % de ácido clorídrico, solução saturada de bicarbonato de sódio e posteriormente lava-se 3 x com solução de cloreto de sódio. Por fim, lava-se a solução resultante com água deionizada (3 x 50 mL), evapora-se o diclorometano no rota evaporador e seca-se o produto. Rendimento: 1,99g, 92%. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3129, 3081, 2985, 2876, 1592, 1497, 1446, 1355, 1171, 778  $\text{cm}^{-1}$ . **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 7,40 (m, 5H), 5,24 (s, 2H), 2,90 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 133,4, 129,1, 128,1, 78,3, 38,2.

#### 4.2.2. Metanosulfonato de 2-feniletila



Adiciona-se 3-etilpropanol (12,2g, 100 mmol) a uma solução de 60 mL de diclorometano e 21 mL de trietilamina, sob agitação constante. Resfria-se o sistema à 0 °C e adiciona-se lentamente o cloreto de metanosulfonila (7,9mL, 100 mmol). Em seguida, retira-se o banho e deixa-se a reação, sob agitação constante, por 50 minutos. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação com 20 mL de diclorometano. Lava-se a solução resultante com água deionizada (3 x 30 mL), evapora-se o diclorometano no rota evaporador e seca-se o composto sob vácuo. Rendimento: 19,1g, 95%. **RMN <sup>1</sup>H** (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 7,29-7,19 (m, 5H), 4,23(t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 3,11 (s, 3H), 2,74 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H). **RMN <sup>13</sup>C** (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm):138,5, 130,5, 130,4, 129,9, 129,6, 128,1, 72,0, 37,6, 36,6.

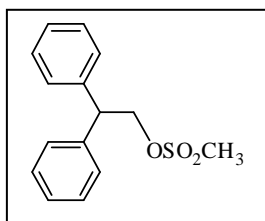
#### 4.2.3. Metanosulfonato de 3-fenilpropila



Adiciona-se 3-fenil-1-propanol (13,62g, 100 mmol) a 60 mL de diclorometano e 21 mL de trietilamina, sob agitação constante. Resfria-se o sistema à 0-10°C e adiciona-se lentamente o cloreto de metanosulfonila (7,9 mL, 100 mmol) durante um período de 5-10 minutos. Em seguida, retira-se o banho e deixa-se a reação, sob agitação constante, por 2 horas. Lava-se a solução resultante com água deionizada (3 x 50 mL), evapora-se o diclorometano no rota evaporador e seca-se o metanosulfonato de 3-fenilpropila sob vácuo. Rendimento: 19,47g, 91%. **IV** (filme): 3030, 2940, 1605, 1498, 1455, 1357, 1174, 976, 803, 701. **RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7,29-7,16 (m, 5H), 4,25 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 2,98 (s,

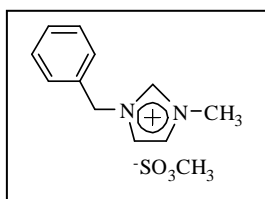
3H), 2,74 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 2,10-2,00 (m, 2H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 144,2, 133,1, 129,2, 128,8, 127,9, 122,7, 121,5, 51,9, 39,4, 35,3, 10,1.

#### 4.2.4. Metanosulfonato de 2,2-feniletila



O 2,2 bifeniletanol (6,92g, 32,6mmol) foi adicionado a uma solução de 60 mL de diclorometano e 7 mL de trietilamina, sob agitação constante. Resfria-se o sistema à 0°C e adiciona-se lentamente o cloreto de metanosulfonila (2,58 mL, 32,6 mmol). Em seguida, retira-se o banho e deixa-se a reação, sob agitação constante, por 2 horas. Lava-se a solução resultante com água deionizada (3 x 10 mL), evapora-se o diclorometano no rota evaporador e seca-se o composto sob alto vácuo. Rendimento: 8,69g, 91%. Ponto de Fusão= 56-57 °C. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3004, 2964, 2939, 1508, 1419, 1174, 956, 816, 761. **RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 7,41-7,21 (m, 10H), 4,80 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 4,51 (d,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 3,00 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 142,2, 130,1, 129,7, 128,5, 73,3, 51,8, 37,7.

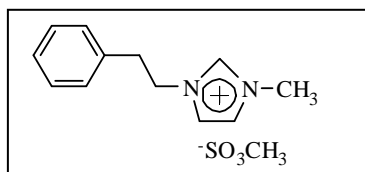
#### 4.2.5. Metanosulfonato de 1-benzil-3-metilimidazólio



Adiciona-se metanosulfonato de benzila (5,58 g, 30 mmol) ao metilimidazol (2,62 g, 32 mmol) a 0°C, sob agitação constante por 24 horas. Lava-se o produto sólido com uma pequena porção de acetato de etila (3 mL) e seca-se sob vácuo. Rendimento: 7,7 g 96%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$ , calculado: 173,1079), encontrado:  $m/z$  173,1079. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ , calculado: 94,9803), encontrado:  $m/z$  94,9803. **IV**

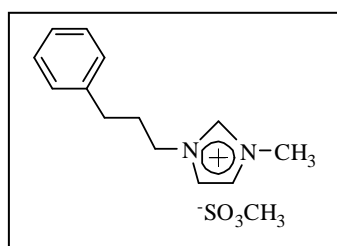
(puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3169, 3081, 2985, 2936, 1588, 1497, 1456, 1192, 1041, 778. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 9,82 (s, 1H), 7,49-7,32 (m, 7H), 5,43 (s, 2H), 3,95 (s, 3H), 2,74 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 137,5, 133,3, 129,1, 128,6, 128,1, 126,7, 123,6, 121,8, 52,8, 39,6, 36,1.

#### 4.2.6. Metanosulfonato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio



Adiciona-se metanosulfonato de 2-feniletila (19,09g, 95 mmol) ao metilimidazol (7,79g, 95 mmol) sob agitação constante por 24 horas. Lava-se o produto com uma pequena porção de acetato de etila (10 mL). Posteriormente seca-se o líquido iônico sob vácuo e aquecimento de 80 °C. Rendimento: 24,3g, 90%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$ , calculado:  $m/z$  187,1235), encontrado:  $m/z$  187,1132. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ , calculado:  $m/z$  94,9803), encontrado:  $m/z$  94,9809. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3130, 2950, 2884, 1610, 1593, 1437, 1353, 1198, 1073, 805. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 9,71 (s, 1H), 7,32-7,10 (m, 7H), 4,53 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 3,95 (s, 3H), 3,19 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 2,77 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 137,9, 136,9, 129,0, 128,9, 127,3, 122,9, 122,1, 50,9, 39,6, 36,4, 36,3.

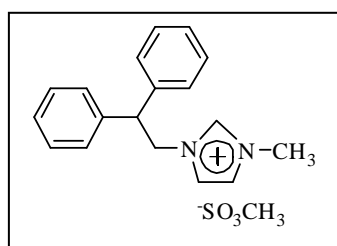
#### 4.2.7. Metanosulfonato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio



Adiciona-se metanosulfonato de 3-fenilpropila (19,47g, 91 mmol) ao metilimidazol (7,46g, 91 mmol) sob agitação constante por 24 horas. Lava-se o produto com uma pequena

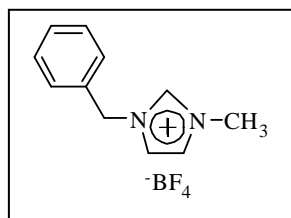
porção de acetato de etila (10 mL). Posteriormente seca-se o produto sob vácuo e aquecimento de 80 °C. Rendimento: 26,9g, 99%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[C_{13}H_{17}N_2]^+$ , calculado: 201,1392), encontrado:  $m/z$  201,1372. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[CH_3SO_3]^-$ , calculado: 94,9803), encontrado:  $m/z$  94,9834. **IV** (puro;  $\lambda = cm^{-1}$ ): 3130, 3038, 2890, 1611, 1592, 1483, 1437, 1123, 992, 804. **RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 9,77 (s, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,40-7,14 (m, 5H), 4,28 (t,  $J = 7,14$  Hz, 2H), 3,96 (s, 3H), 2,96 (s, 3H), 2,69 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 2,22 (qui,  $J = 7,4$  Hz, 2H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 139,6, 137,6, 128,4, 128,0, 126,1, 123,5, 121,9, 49,1, 39,5, 32,0, 31,2.

#### 4.2.8. Metanosulfonato de 1-(2,2-feniletila)-3-metilimidazólio



Adiciona-se o metanosulfonato de 2,2-feniletila (8,69g, 29,6 mmol) ao Metilimidazol (2,43g, 29,6 mmol) sob agitação constante e deixa-se a 70 °C por 72 horas. Lava-se o produto com uma pequena porção de acetato de etila (4 mL). Posteriormente evapora-se, seca-se sob vácuo e aquecimento de 90 °C. Rendimento: 9,56g, 90%. **ESI-HRMS íon positivo :** ( $[C_{18}H_{19}N_2]^+$ , calculado:  $m/z$  263,1548), encontrado:  $m/z$  263,1540. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[CH_3SO_3]^-$ , calculado:  $m/z$  94,9803), encontrado:  $m/z$  94,9803. **IV** (puro;  $\lambda = cm^{-1}$ ): 3142, 3061, 3006, 2964, 2933, 1706, 1363, 1192, 1057, 784, 561. **RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 9,57 (s, 1H), 7,40-7,10 (m, 12H), 4,89 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 4,60 (t,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 3,78 (s, 3H), 2,75 (s, 3H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 139,4, 137,8, 128,8, 128,3, 123,3, 122,3, 53,2, 51,4, 39,6, 35,9, 34,8.

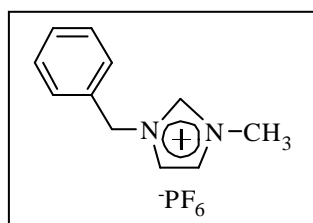
#### 4.2.9. Tetrafluoroborato de 1-benzil-3-metilimidazólio





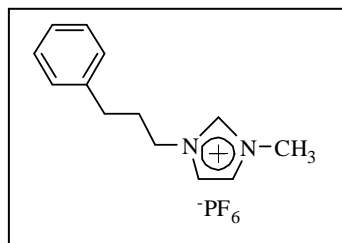
A uma solução de metanosulfonato de 1-benzil-3-metilimidazólio (22 g, 82,1 mmol) e água (2 mL) adiciona-se  $\text{NaBF}_4$  (9,0 g, 82,1 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano (3 x 50 mL), lava-se com água deionizada (2 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo. Rendimento: 19,8 g, 93%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$ , calculado: 173,1079), encontrado:  $m/z$  173,1084. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[\text{BF}_4]^-$ , calculado: 87,0029), encontrado:  $m/z$  87,0022. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3157, 3117, 3005, 2967, 1576, 1565, 1457, 1164, 1061. **RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 9,08 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,73 (s, 1H), 7,70-7,39 (m, 5H), 5,58 (s, 2H), 4,04 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 138,3, 135,9, 130,6, 130,5, 130,2, 125,7, 123,9, 54,2, 37,3.

#### 4.2.10. Hexafluorofosfato de 1-benzil-3-metilimidazólio



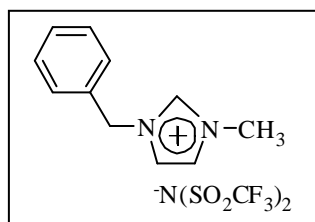
A uma solução de metanosulfonato de 1-benzil-3-metilimidazólio (4,02 g, 15 mmol) e água (2 mL) foi adicionado hidróxido de sódio (0,14 g, 3,5 mmol). Após alguns minutos adiciona-se solução aquosa de ácido hexafluorofosfórico 60% (2,50 mL, 17 mmol) sob agitação constante por 30 minutos a  $0^\circ\text{C}$ . Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano (3 x 50 mL), lava-se com água deionizada (4 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo. Rendimento: 4,43g, 93%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$ , calculado: 173,1079), encontrado:  $m/z$  173,1079. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[\text{F}_6\text{P}]^-$ , calculado: 144,9642), encontrado:  $m/z$  144,9631. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3164-3113, 2966-2924, 1576, 1560, 1498, 845. **RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 9,10 (s, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,73 (s, 1H), 7,50-7,43 (m, 5H), 5,58 (s, 2H), 4,07 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 138,0, 135,7, 130,6, 130,5, 130,0, 125,6, 123,9, 54,2, 37,2.

#### 4.2.11. Hexafluorofosfato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio



A uma solução de metanosulfonato de 1-metil-3-fenilpropilimidazólio (9,3 g, 31,4 mmol) e água (2 mL) adiciona-se  $\text{KPF}_6$  (5,8 g, 31,4 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano (3 x 50 mL), lava-se com água deionizada (2 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo. Rendimento: 15,9 g, 95%. **ESI-HRMS íon positivo:**  $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$ , calculado: 201,1392), encontrado:  $m/z$  201,1358. **ESI-HRMS íon negativo:**  $[\text{F}_6\text{P}]^-$ , calculado: 144,9642), encontrado:  $m/z$  144,9645. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3164, 3121, 3005, 2962, 2865, 1604, 1575, 1483, 1456, 1173, 841, 558. **RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 8,61 (s, 1H), 7,52 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 7,45 (t,  $J = 1,7$  Hz, 1H), 7,38-7,03 (m, 5H), 4,18 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 4,02 (s, 3H), 2,63 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 2,18 (qui,  $J = 7,4$  Hz, 2H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 141,9, 137,5, 129,8, 129,7, 127,5, 124,9, 123,5, 50,5, 36,8, 33,2, 32,6.

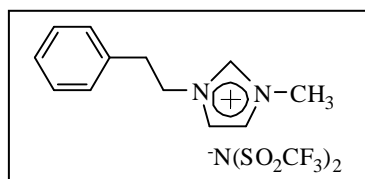
#### 4.2.12. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-benzil-3-metilimidazólio



A uma solução de metanosulfonato de 1-benzil-3-metilimidazólio (2,7 g, 10 mmol) e água (5 mL) adiciona-se  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (2,9 g, 10 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano, evapora-se o solvente e seca-se sob alto vácuo. Rendimento: 4,1 g, 90 %. **ESI-HRMS íon positivo:**  $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$ , calculado: 173,1073), encontrado:  $m/z$  173,1044. **ESI-HRMS íon**

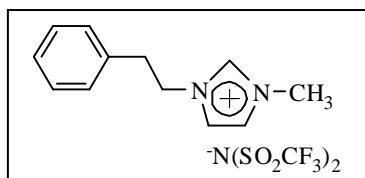
**negativo:**  $[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$ , calculado: 279,9173), encontrado:  $m/z$  279,9163. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3154, 3117, 2964, 1562, 1457, 1350, 1190, 1055. **RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 9,10 (s, 1H), 7,77 (s, 1H), 7,73 (s, 1H), 7,70-7,42 (m, 5H), 5,58 (s, 2H), 4,08 (s, 3H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 138,2, 135,7, 130,6, 130,7, 130,6, 130,1, 125,8, 124,1, 123,8, 119,5, 54,3, 37,4.

#### 4.2.13. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio



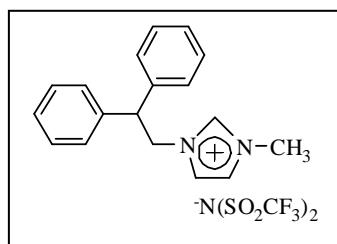
A uma solução de metanosulfonato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio (24,31g, 85,5 mmol) e água (5 mL), adiciona-se  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (24,95g, 87 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano (3 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo. O produto foi recristalizado por três vezes utilizando-se 5 mL de acetato de etila e 10 gotas de acetona, quando o produto não solubilizava utilizou-se um aquecimento brando. Rendimento: 39,4g, 98%. **ESI-HRMS íon positivo** :  $[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$ , calculado:  $m/z$  187,1235), encontrado:  $m/z$  187,122. **ESI-HRMS íon negativo:**  $[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$ , calculado:  $m/z$  279,9173), encontrado:  $m/z$  279,9106. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3137-3106, 3050, 2995, 1597, 1438, 1154, 1335, 1154, 1098. **RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 8,47 (s, 1H), 7,31-7,08 (m, 7H), 4,40-4,12 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,13-3,04 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 135,9, 135,5, 129,0, 128,6, 127,5, 123,6, 123,4, 122,2, 51,2, 36,2.

#### 4.2.14. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio



A uma solução de metanosulfonato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio (26,9 g, 90 mmol) e água (5 mL), adiciona-se  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (26,1 g, 91 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano (200 mL), lava-se com água deionizada (2 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo. O produto foi recristalizado por três vezes utilizando-se 5 mL de acetato de etila e 10 gotas de acetona, quando o produto não solubilizava utilizou-se um aquecimento brando. Rendimento: 42,8g, 97%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$ , calculado: 201,1392), encontrado:  $m/z$  201,1379. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$ , calculado: [279,9173]), encontrado:  $m/z$  279,9160. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3137, 3015, 2948, 2865, 1609, 1588, 1461, 1339, 1222, 1103, 857, 779, 722, 581. **RMN  $^1\text{H}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 8,98 (s, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,66 (s, 1H), 7,32-7,16 (m, 5H), 4,39 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H), 4,02 (s, 3H), 2,74 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 2,31 (qui,  $J = 7,4$  Hz, 2H). **RMN  $^{13}\text{C}$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 141,5, 137,6, 129,5, 127,2, 124,9, 123,5, 123,3, 119,0, 50,3, 36,8, 33,1, 32,4.

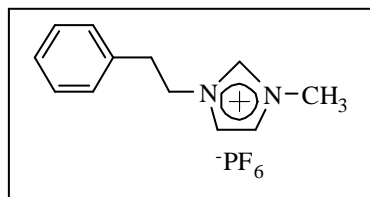
#### 4.2.15. Bis-(trifluorometanosulfonil) imidato de 1-(2,2-feniletil)-3-metilimidazólio



A uma solução de metanosulfonato de 1-(2,2-feniletila)-3-metilimidazólio (9,56g, 26,64 mmol) e água (5 mL) adiciona-se  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (7,64g, 26,64 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com 100 mL de diclorometano, lava-se com água deionizada (2 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo e aquecimento de 70 °C. O produto foi recristalizado por três vezes utilizando-se 5 mL de acetato de etila e 10 gotas de acetona, quando o produto não solubilizava utilizou-se um aquecimento brando. Rendimento: 14,6g, 98%. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$ , calculado:  $m/z$  263,1548), encontrado:  $m/z$  263,1537. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2]^-$ , calculado: 279,9173), encontrado:  $m/z$  279,9167. **IV** (puro;  $\lambda = \text{cm}^{-1}$ ): 3150, 3120, 3096, 3031, 2963, 1566, 1494, 1454, 1360, 1193, 1138, 1052, 708,

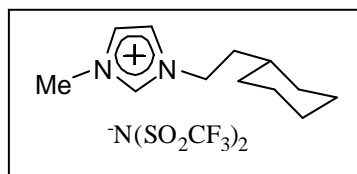
613. **RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 8,45 (s, 1H), 7,32-7,03 (m, 10H), 7,06 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,04 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 4,76 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 4,44-4,38 (t, *J* = 8,4 Hz, 3H) 3,72 (s, 3H). **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 139,0, 136,3, 129,2, 127,8, 127,6, 123,1, 122,5, 121,9, 117,6, 113,4, 53,9, 51,7, 36,1.

#### 4.2.16. Hexafluorofosfato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio



A uma solução de 1-metanosulfonato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio (24,31g, 85,5 mmol) e água (2 mL) adiciona-se KPF<sub>6</sub> (15,8 g, 85,5 mmol) sob agitação constante por 2 h a temperatura ambiente. Extrai-se o produto da solução resultante com diclorometano (3 x 50 mL), lava-se com água deionizada (2 x 50 mL), evapora-se o solvente e seca-se sob vácuo. Rendimento: 26,7g, 97%. **IV** (puro; λ = cm<sup>-1</sup>): 3154, 3106, 1606, 1563, 1467, 1456, 1165, 834, 557. **RMN <sup>1</sup>H** (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 8,86 (s, 1H), 7,66 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H), 7,64 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H), 7,29-7,03 (m, 5H), 4,62 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 3,99 (s, 3H), 3,27 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H). **RMN <sup>13</sup>C** (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 141,9, 137,5, 129,8, 129,7, 127,5, 124,9, 123,5, 50,5, 36,4.

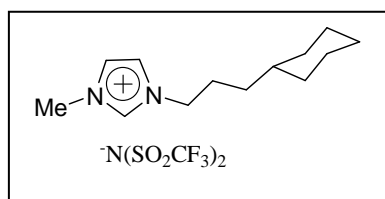
#### 4.2.17. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-cicloexiletil)-3-metilimidazólio



A uma solução de bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-feniletil)-3-metilimidazólio (9,5 g, 20 mmol) adiciona-se o catalisador de 5% Pd/C (0,4 g, 0,2 mmol). Então, aquece-se a mistura reacional num Reator de aço a 70 °C evacuando-se o sistema por 10 minutos. Posteriormente acresce-se 50 atm de H<sub>2</sub> e a mistura é agitada com 800 rpm a 70 °C por 104 h. Filtra-se a solução diluída em 250 mL de diclorometano numa coluna

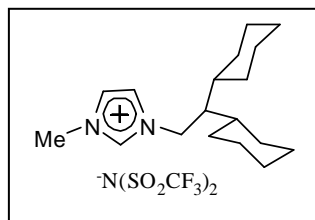
contendo 3 camadas, respectivamente, celite/alumina/celite. Evapora-se o diclorometano e seca-se o produto sob alto vácuo. Rendimento (7.7 g, 95%). **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[C_{12}H_{21}N_2]^+$ , calculado:  $m/z$  193,1705), encontrado:  $m/z$  193,1707. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[C_2F_6NO_4S_2]^-$ , calculado:  $m/z$  279.9173), encontrado:  $m/z$  279.9158. **IV** (puro;  $\lambda = cm^{-1}$ ): 3137, 2878-2877, 1547, 1460, 1408, 1222, 1154, 1099. **RMN  $^1H$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 9,01 (s, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,68 (s, 1H), 4,36 (t,  $J=7,7$  Hz, 2H), 4,06 (s, 3H), 1,92-1,60 (m, 6H), 1,42-0,92 (m, 7H). **RMN  $^{13}C$**  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 137,9, 125,4, 124,0, 50,9, 49,1, 38,8, 36,2, 35,9, 34,0, 33,3, 20,5, 14,2.

#### 4.2.18. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3-cicloexilpropil)-3-metilimidazólio



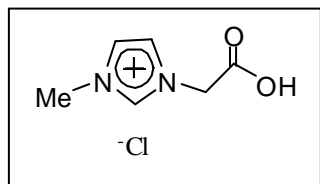
A uma solução de bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(3-fenilpropil)-3-metilimidazólio (9,6 g, 20 mmol) adiciona-se, sob argônio, o catalisador de 5% Pd/C (0,4 g, 0,2 mmol). Então, aquece-se a mistura reacional num reator de aço a 70 °C evacuando-se o sistema por 10 minutos. Posteriormente acresce-se 50 atm de  $H_2$  e a mistura é agitada com 800 rpm a 70 °C por 104 h. Filtra-se a solução diluída em 250 mL de diclorometano numa coluna contendo 3 camadas, respectivamente, celite/alumina/celite. Evapora-se o diclorometano e seca-se o produto sob alto vácuo. Rendimento: 9,5g, 97 %. **ESI-HRMS íon positivo:** ( $[C_{13}H_{23}N_2]^+$ , calculado:  $m/z$  207,1861), encontrado:  $m/z$  207,1857. **ESI-HRMS íon negativo:** ( $[C_2F_6NO_4S_2]^-$ , calculado:  $m/z$  279,9173), encontrado:  $m/z$  279,9169. **IV** (puro;  $\lambda = cm^{-1}$ ): 3136, 2877, 1536, 1460, 1406, 1221, 1154, 1098, 757. **RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 8,72 (s, 1H), 7,34 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 4,14 (t,  $J=7,4$  Hz, 2H), 3,93 (s, 3H), 1,91-1,66 (m, 6H), 1,27-1,04 (m, 4H), 0,92-0,81 (m, 3H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 135,9, 123,7, 122,2, 50,4, 36,9, 36,2, 33,5, 33,5, 32,9, 27,4, 26,4, 26,1.

#### 4.2.19. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2,2-cicloexiletil)-3-metilimidazólio



A uma solução de bis-(trifluorometanosulfonil) imidato de 1-(2,2-feniletila)-3-metilimidazólio (10,3 g, 19 mmol ) adiciona-se o catalisador de 5% Pd/C (0,4 g, 0,19 mmol). Então, aquece-se a mistura reacional num Reator de aço a 90 °C evacuando-se o sistema por 10 minutos. Posteriormente acresce-se 50 atm de H<sub>2</sub> e a mistura é agitada com 800 rpm a 70 °C por 104 h. Filtra-se a solução diluída em 250 mL de diclorometano numa coluna contendo 3 camadas, respectivamente, celite/alumina/celite. Evapora-se o diclorometano e seca-se o produto sob alto vácuo. Rendimento: 9,9 g, 94%. **ESI-HRMS íon positivo:** ([C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, calculado: 275,2487), encontrado: *m/z* 275,2480. **ESI-HRMS íon negativo:** ([C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, calculado: 279,9173), encontrado: *m/z* 279,9158. **IV** (puro; λ = cm<sup>-1</sup>): 3153, 3119, 2927, 2853, 1349, 1191, 1136, 1057, 616. **RMN <sup>1</sup>H** (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 9,14 (s, 1H), 7,82 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 4,39 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H), 4,07 (s, 3H), 1,80-1,11 (m, 23H). **RMN <sup>13</sup>C** (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 138,3, 130,14, 129,91, 128,7, 125,5, 124,5, 123,7, 119,4, 51,4, 50,6, 39,6, 37,4, 32,6, 31,4, 28,1, 27,9, 27,7, 27,6.

#### 4.2.20. Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio



A um balão sob atmosfera de argônio, uma mistura de 1-metilimidazol (0,001 mol) e ClCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> (0,01 mol) foi agitada durante 1 hora, durante este tempo a mistura se tornou sólida. O sólido foi lavado com dietil éter (3 x 30 mL) e seco sob vácuo por 24 horas. Este sólido obtido foi refluxado durante 30 minutos com uma solução de HCl (37%; 0,0011mol). O solvente foi removido sob pressão reduzida e o sólido remanescente foi

lavado com acetona e dietil éter resultando num pó branco<sup>255</sup>. Rendimento: >98%; ponto de fusão: 204 °C; **RMN** <sup>1</sup>H (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 8,78 (s, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,49 (s, 1H), 5,08 (s, 2H), 3,95 ppm (s, 3H); **RMN** <sup>13</sup>C (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 173,3, 140,2, 126,4, 126,3, 53,1, 38,8 ppm; **IV** (puro; λ = cm<sup>-1</sup>): 3418, 3119, 3097, 2988, 2579, 2490, 2401, 1715, 1580, 1570, 1439, 1400, 1209, 1197.

### 4.3. Procedimentos Experimentais Gerais, Métodos e Equipamentos Utilizados

Todos os procedimentos foram realizados sob atmosfera inerte de argônio usando técnicas padrões com tubo schlenk.

Os experimentos de hidrogenação foram realizados pela simples adição do líquido iônico (20 mmol) com o catalisador Pd/C (5%) (sal fundido/ catalisador = 100/1 em massa) ao reator Paar de 100 mL a 70°C para o líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e 90°C para o Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e sob 35 atm de H<sub>2</sub> para Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e 50 atm para Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>. Foi utilizado uma agitação de 800 rpm e a queda da pressão de hidrogênio foi monitorada com um transdutor de pressão da Novus conectado ao computador e os dados trabalhados com o Microcal Origin 5.0.



**Figura 27.** Reação de hidrogenação dos LIs com o catalisador Pd/C (5%) no Reator Paar.



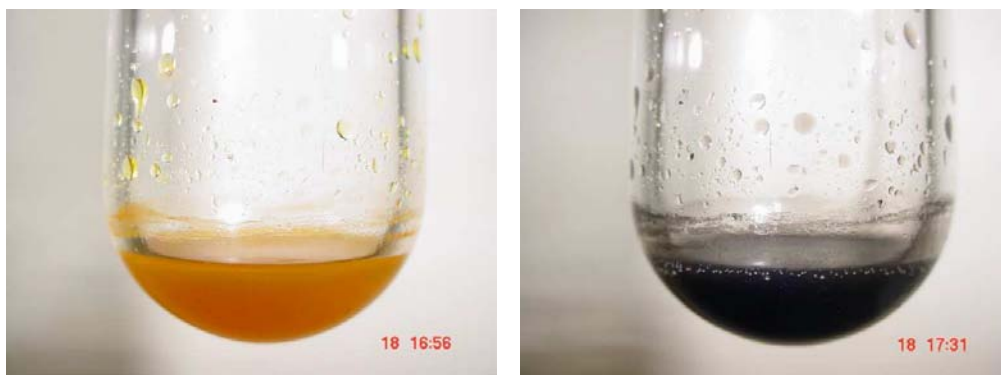
Os dados foram coletados pelo software FieldChart Novus e as curvas de conversão são plotadas com ajuda do programa Microcal Origin 5.0. A conversão do substrato foi acompanhada por análise de RMN de  $^1\text{H}$ .

Em um reator Fischer-Porter modificado foi adicionado a quantidade desejada de precursor catalítico  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno) ao líquido iônico a ser hidrogenado, de acordo com a razão [líquido iônico/Ir substrato/catalisador] determinada [foram utilizadas as razões 75 e 37,5]. Por exemplo, adicionou-se o precursor catalítico  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (0,013 mmol = 0,009g) ao líquido iônico  $[\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2]$  (2 mmol) (= 75/1 em massa) a um reator Fischer-Porter a 75 ou 100°C e a uma pressão constante de 5 atm de hidrogênio (Figura 28 ). A reação foi acompanhada por RMN de  $^1\text{H}$ , sendo retiradas alíquotas de tempos em tempos.



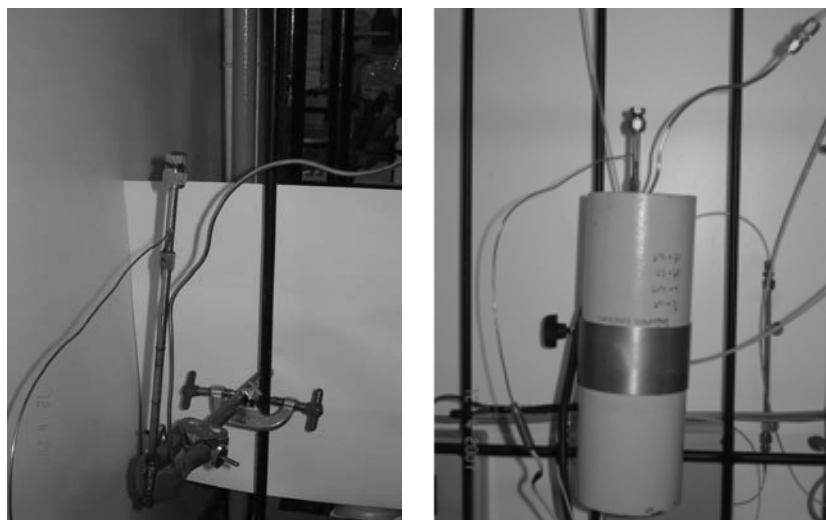
**Figura 28.** Reator Fischer-Porter adaptado

Em todos os casos, ocorreu a formação de nanopartículas de irídio após 10 minutos de reação de hidrogenação dos líquidos iônicos com grupamento aromático. A formação das nanopartículas de irídio pode ser acompanhada visualmente, pois a coloração da solução passa de laranja para preta. Pode-se também perceber visualmente a boa dispersão das nanopartículas no líquido iônico.



**Figura 29.** Formação de nanopartículas de Ir (0) *in situ* a partir da decomposição do precursor catalítico  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ .

As reações de desidrogenação foram realizadas utilizando-se 0,020g da mistura do sistema reacional de hidrogenação. O material foi colocado em reator tipo U conectado a um detector TCD com o fluxo de 25 mL/min de argônio. O reator tipo-U com o material foi colocado em coluna e o aquecimento foi iniciado à temperatura ambiente atingindo 300°C com uma taxa de 10°C/min e o sistema permaneceu a esta temperatura por 20 min (Figura 30).



**Figura 30.** Reator tipo-U e coluna de aquecimento.

#### 4.3.1. Detector de Condutividade Térmica (DCT)

A técnica de cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (DCT) baseia-se na propriedade dos corpos quentes perderem calor com um delta de velocidade específico, que depende da condutividade térmica dos gases emitidos e de sua composição.

Este detector é de aplicação universal e opera com argônio[(27°C) 17,72 mW m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] como gás de arraste, devido à sua baixa condutividade térmica. Enquanto, o Hidrogênio tem uma condutividade térmica maior [(27°C) 180,5 mW m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] podendo assim ser detectado pelo DCT.

#### 4.3.2. Densidade

A densidade foi aproximadamente determinada pela medida de peso de 5.0 mL de LI a 25 °C. Um balão volumétrico foi calibrado com água destilada a 25 °C usando a densidade de 0,995646 g/mL de água.<sup>1</sup>

#### 4.3.3. Difratorômetro de Raio-X

Um cristal com dimensões aproximadas de 0,2 x 0,4 x 0,4 mm, apropriado para determinação de Raio-X, foi obtido por fractura de um cristal maior de Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>; Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub>; Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e Ph(CH<sub>2</sub>)MI.BF<sub>4</sub>, obtidos por cristalização. As medidas cristalográficas foram realizadas num Bruker Kappa Apex II CCD, usando uma radiação monocromática de Mo-K ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). As estruturas foram solucionadas pelo método direto (SHELXS-97) e átomos adicionais foram localizados na diferença Fourier e refinados  $F^2$  (SHELXL-97). Neste trabalho realizado, obteve-se sólidos cristalinos em geral bem definidos.

#### 4.3.4. Análise termogravimétrica (ATG)

Os experimentos de ATG foram realizados no analisador termogravimétrico TA Instruments Q50. O instrumento de ATG foi calibrado utilizando níquel. As amostras foram

realizadas utilizando-se quantidades de 8-12 mg colocadas numa balança de platina e aquecido a 20° C/min de 30 a 800 °C sob fluxo de nitrogênio.

#### **4.3.5. Calorimetria exploratória diferencial (CED) ou “DSC”.**

A temperatura de fusão, temperatura de cristalização, transição vítrea e a transição de fase foram determinadas através de análises de “DSC” utilizando-se o aparelho TA Instruments DSC 2010, equipado com uma unidade manual de resfriamento. O instrumento DSC 2010 foi calibrado utilizando-se índio. Amostras de 10-20 mg foram seladas em panelas de alumínio e a amostra foi resfriada a -100°C, aquecido para 70°C, resfriado a -100°C, e aquecido a 70°C a uma razão de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ , determinada no início) foi determinada no aquecimento e na segunda corrida de aquecimento.

#### **4.3.6. Ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos do espectrômetro Varian Gemini 200 ou 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram medidos em ppm relativos ao TMS ou a acetona deuterada como padrão externo.

#### **4.3.7. Infra-vermelho (IV)**

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos numa região de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 de transformada de Fourier, e foi medido como um óleo.

#### **4.3.8. Eletrospray**

Espectro de Massa foi obtido do Waters Micromass Q-Tof micro quadrupole mass spectrometer no modo ESI. Utilizaram-se acetonitrila, diclorometano e acetona como solventes de arraste nas análises de ESI-MS.

#### **4.3.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As análises de MET das nanopartículas de irídio foram realizadas no microscópio JEOL JEM-2010 operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV com uma resolução nominal de 0,25 nm. Para a preparação da amostra foi incluído a diluição de 2 gotas de nanopartículas Ir(0) dispersas em 2,0 mL de isopropanol, seguido de deposição num gride de cobre a temperatura ambiente. Os histogramas da distribuição do tamanho das nanopartículas foram obtidos de medidas de 200 partículas (400 contagens) dos líquidos iônicos, que foram encontrados numa area arbitrária da micrografia, obtendo-se uma distribuição de tamanho monomodal com diâmetros em torno de 3,0 nm.

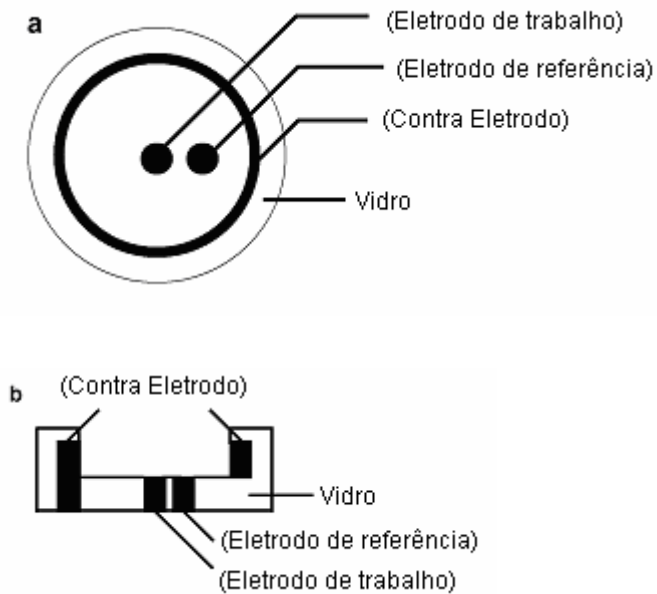
#### **4.3.10. Reator Paar**

Reator Paar com capacidade para 100 mL, equipado com sistema de refrigeração; válvula de entrada para gás (capacidade máxima 80 Psi); agitação mecânica até 800 rpm; manta de aquecimento que pode ser programado para a temperatura desejada, através do controlador universal N2000; termopar tipo J que foi conectado ao Field Logger 7,0 da Novus que transmite os dados ao computador, ao qual está ligado, o que permite a leitura e a monitoração da queda da pressão de hidrogênio.

#### **4.3.11. Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

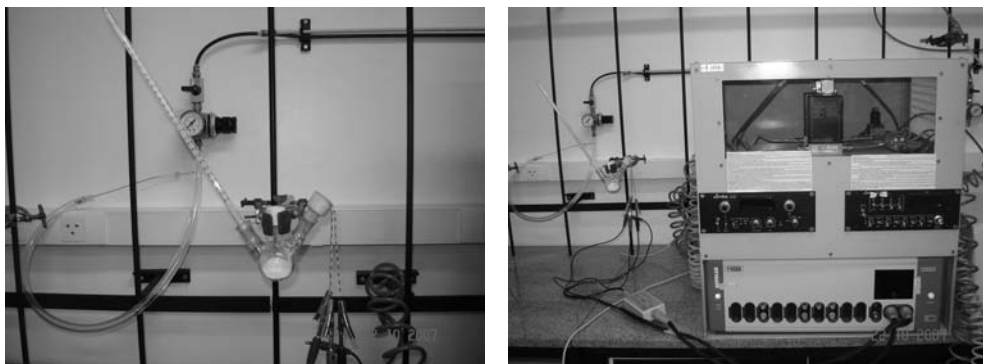
Uma micro célula caseira (Figura 2), equipada com 3 eletrodos de platina, foram usados para obter as medidas de impedância eletroquímica dos líquidos iônicos de imidazólio  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$ ,  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.SO}_3\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$ .

Posteriormente, as análises foram realizadas sob pressão parcial de oxigênio atmosférico constante.



**Figura 31.** Ilustração da micro-célula caseira: (a) vista de cima; (b) lateral.

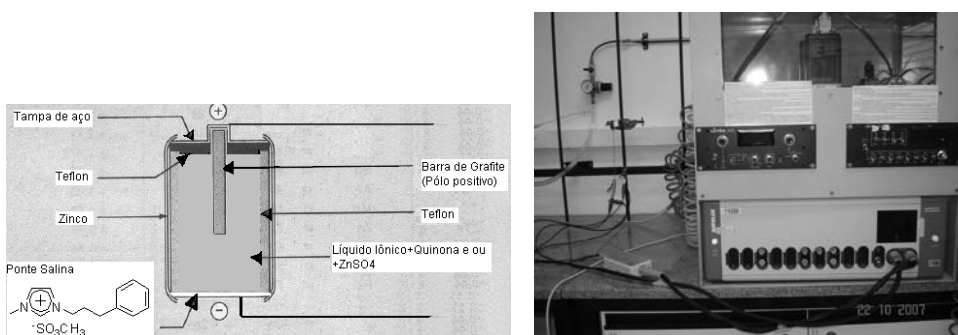
O eletrodo de trabalho foi colocado no centro da micro-célula e o contra-eletrodo circundando esta e o eletrodo de referência foi colocado entre os dois eletrodos citados anteriormente. Um computador foi conectado ao potenciostato Autolab PGSTAT 30 que estava conectado a micro-célula contendo o sólido iônico, e a umidade e a temperatura foram controlados, respectivamente, sulfato de magnésio como agente secante termômetro de mercúrio conectado a um balão de três bocas.



**Figura 32.** Potenciostato Autolab PGSTAT 30 conectado a micro-célula.

As medidas de impedância foram realizadas usando frequências na faixa de 50 kHz a 5 Hz e saltos de tensão com amplitude de 10 mV foram aplicados. Os valores de resistência  $R_p$  foram obtidos pela interceptação de três pontos do arco no eixo real de

impedância. Estes dados de impedância foram usados para calcular a condutividade dos sólidos iônicos. Estes valores de condutividade são importantes para a preparação da pilha de sólidos iônicos, pois o material desejado é o mais condutivo. Desmontamos várias pilhas comuns da marca Rayovac<sup>®</sup> que foram devidamente limpas com etanol e posteriormente lavadas com água e secas sob vácuo e reduzida a 1/3 do tamanho inicial. Este material basicamente, composto de Zinco e grafite foi utilizado para montar a nossa pilha de sólido iônico, para a preparação da pilha utilizou-se 50 mg da mistura sólido iônico/quinona nas diferentes proporções investigadas com e sem adição de água deionizada, utilizando o líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI}.\text{SO}_3\text{CH}_3$  como ponte salina em todos os testes realizados.



**Figura 33.** Ilustração da pilha desenvolvida (Esquerda); Pilha conectada ao potenciostatoAutolab PGSTAT 30 (Direita).

## **5. DISCUSSÃO E RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

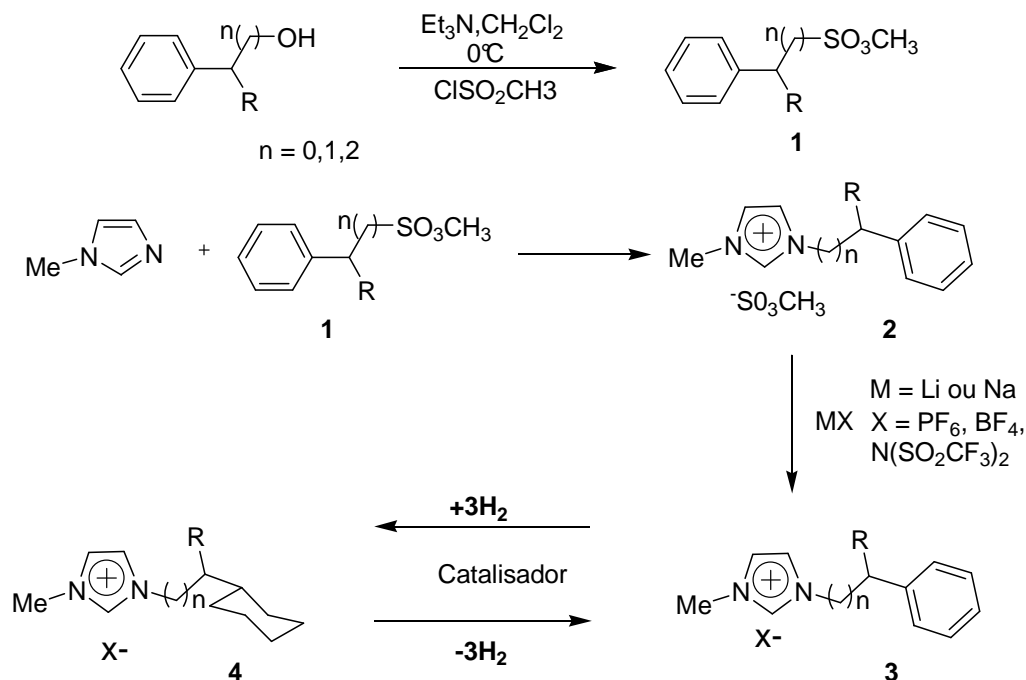
---



Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos líquidos iônicos investigados referente a síntese, caracterização, utilização em reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias.

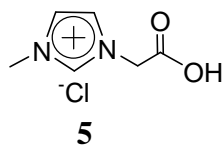
## 5.1. Síntese dos Líquidos iônicos e sólidos iônicos

Os líquidos iônicos contendo grupamento cicloexil com potencialidade no armazenamento de hidrogênio molecular de forma simples e livre de contaminantes (cloretos), foram sintetizados seguindo-se a metodologia de alquilação de 1-metilimidazol com metanosulfonatos de  $n$ -(aril-alquil)-(C<sub>n</sub>)-alquilideno **1** (onde o grupo aril-alquila corresponde a benzila ou difenil-metila e  $0 \leq n \leq 2$ ), previamente preparados pela reação do álcool correspondente com cloreto de metanosulfonila, obtendo-se os metanosulfonatos de 1-metil-3-[ $n$ -(aril-alquil)-(C<sub>n</sub>)-alquilideno] imidazólio [19] **2** (onde o grupo alquila corresponde a benzila ou difenilmetila e  $0 \leq n \leq 2$ ). Estes, por sua vez, foram submetidos à reação de troca do ânion <sup>-</sup>[SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] (metanosulfonato) por <sup>-</sup>[BF<sub>4</sub>] (tetrafluoroborato), <sup>-</sup>[PF<sub>6</sub>] (hexafluorofosfato) e <sup>-</sup>[NTf<sub>2</sub>] [bis-(trifluorometanosulfonil)imidato] por simples reação com os correspondentes sais alcalinos, fornecendo os compostos **3** [Ph<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-MI.X; X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub> ou NTf<sub>2</sub>] (**Esquema 2**).



**Esquema 2.** Etapas reacionais envolvidas na preparação dos líquidos iônicos imidazólio.

O sólido iônico (SI)  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$  com a funcionalidade de ácido carboxílico  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$  **5** também foi investigado nas análises eletroquímicas e a sua preparação previamente reportada na literatura<sup>70</sup>.



**Figura 34.** Estrutura do líquido iônico  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$ .

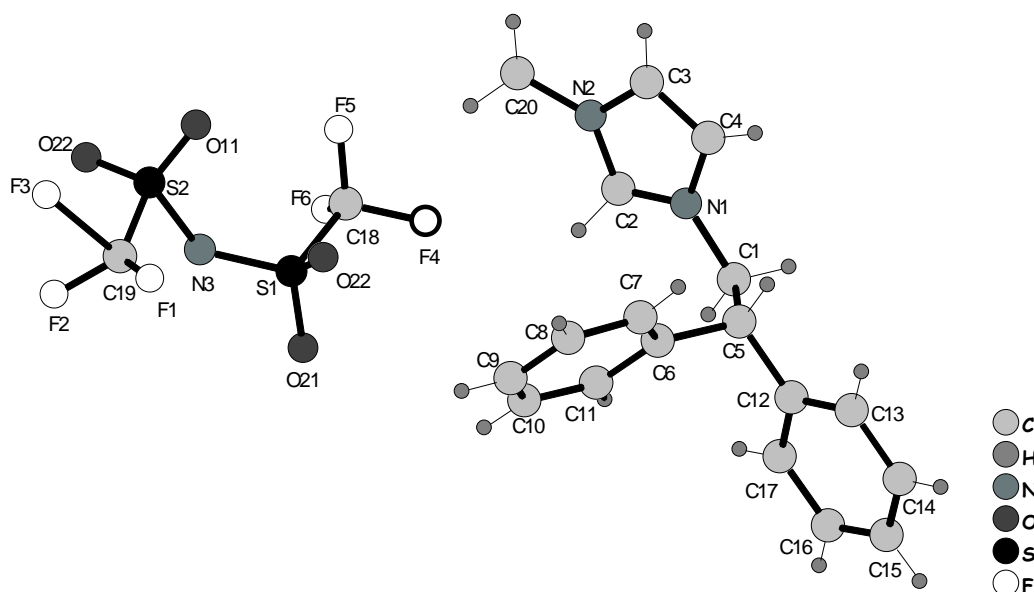
## 5.2. Caracterização dos líquidos iônicos

### 5.2.1. Caracterização por Difração de Raios- X

A maior parte dos compostos **3**  $[\text{Ph}_n(\text{CH}_2)_n\text{MI.X}]$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$  ou  $\text{NTf}_2$ ] são sólidos cristalinos com alta estabilidade térmica (começam a se decompor acima de  $284^\circ\text{C}$ ). As

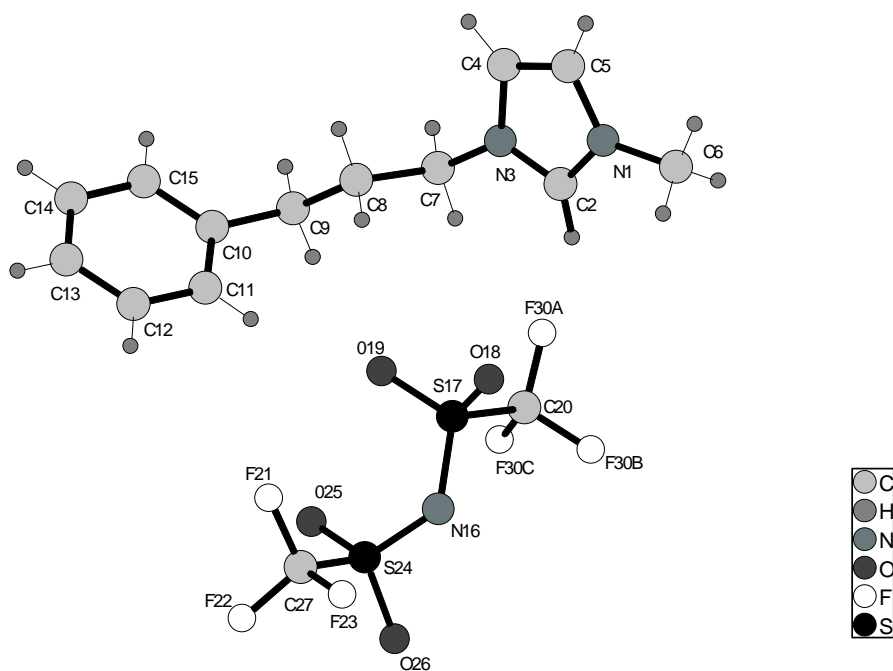
estruturas cristalinas dos sais foram medidas num difratômetro de Raio-x e depositadas no sistema Cambridge Crystallographic Data Centre com os depósitos CCDC 607812, CCDC 607218 e CCDC 671958 das estruturas dos líquidos iônicos Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>, respectivamente (**Figuras 35, 36 e 37**).

Os dados do cristal do líquido iônico Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e os parâmetros coletados a 25°C são: C<sub>15</sub> H<sub>17</sub> F<sub>6</sub> N<sub>3</sub> O<sub>4</sub> S<sub>2</sub>, M = 481,44 g / mol, monoclinico *P* 21/ n, *a* = 10,0301(9) Å, *b* = 18,8620(19) Å, *c* = 12,979(6) Å, *V* = 2451,35(40) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, μ = 0,294 mm, *D*<sub>c</sub> = 1,47 g/cm<sup>3</sup>.

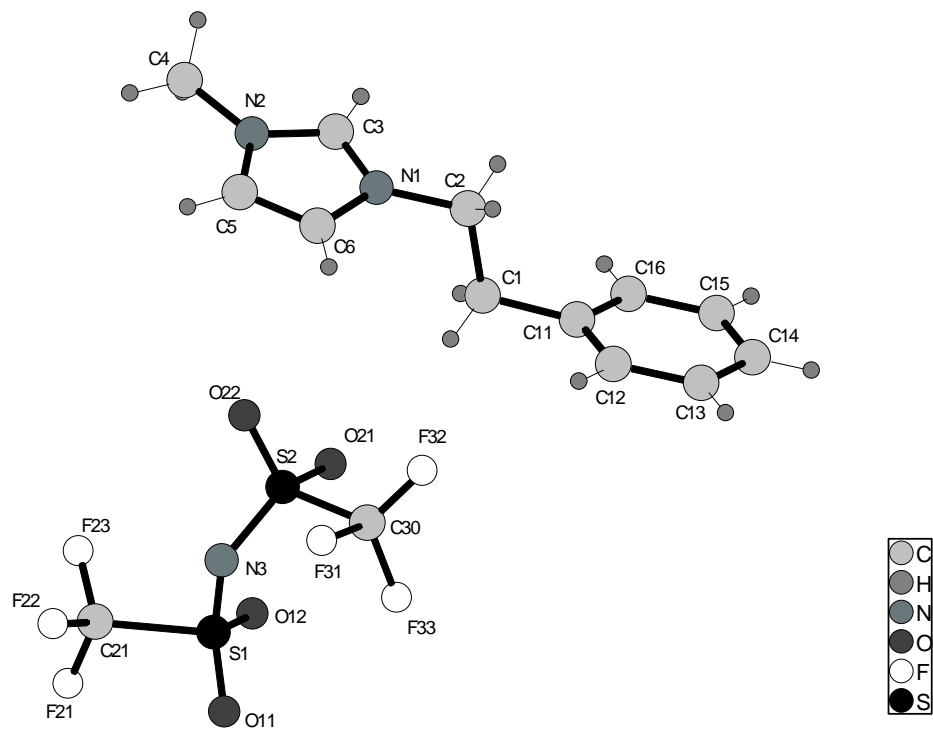


**Figura 35.** Estrutura de difração de Raio-X do líquido iônico Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>

Os dados do cristal do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e os parâmetros coletados a 25°C são: C<sub>15</sub> H<sub>17</sub> F<sub>6</sub> N<sub>3</sub> O<sub>4</sub> S<sub>2</sub>, M = 481,44 g / mol, monoclinico *P* 21/*c*, *a* = 11,1807(2) Å, *b* = 14,8585(3) Å, *c* = 12,8594(3) Å, *V* = 2058,66(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, μ = 0,339 mm, *D*<sub>c</sub> = 1,55 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 36.** Estrutura de difração de Raio-X do LI Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub>

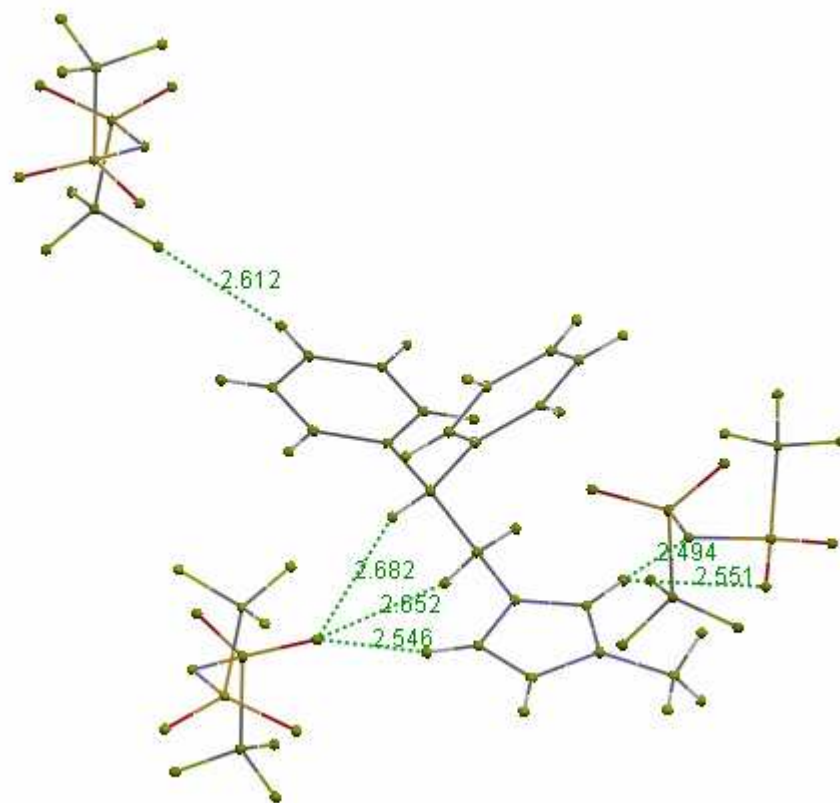


**Figura 37.** Estrutura de difração de Raio-X do LI Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>

Os dados do cristal do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  e os parâmetros coletados a  $-100^\circ\text{C}$  são:  $\text{C}_{14} \text{H}_{15} \text{F}_6 \text{N}_3 \text{O}_4 \text{S}_2$ ,  $M = 467,03 \text{ g / mol}$ , monoclinico  $P 21/n$ ,  $a = 9,7783(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,2038(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,8926(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 1914(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0,362 \text{ mm}$ ,  $D_c = 1,62$ . Enquanto, os dados do cristal do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  e os parâmetros coletados a  $25^\circ\text{C}$  são:  $\text{C}_{14} \text{H}_{15} \text{F}_6 \text{N}_3 \text{O}_4 \text{S}_2$ ,  $M = 467,03 \text{ g / mol}$ , monoclinico  $P 21/n$ ,  $a = 9,9583(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,4739(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,1044(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 2016,73(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0,056 \text{ mm}$ ,  $D_c = 1,54$ .

Neste trabalho realizado, obteve-se sólidos cristalinos em geral bem definidos. Os sólidos inicialmente foram medidos num difratômetro de Raio-x à temperatura ambiente, onde obteve-se cristais dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  com  $wR_1$  e  $wR_2$  bons, respectivamente,  $R_1 = 4,3\%$  ;  $wR_2 = 12,3\%$  e  $R_1 = 5,1\%$  ;  $wR_2 = 17,6\%$  tanto que foram aceitos para depósito no Cambridge Crystallographic Data Centre com os depósitos CCDC 607812 e CCDC 607218 (Figura 35, 36 e 37). Os demais sólidos cristalinos apresentaram  $wR_1$  e  $wR_2$  um pouco acima do tolerado para depósito, sendo que, alguns apresentaram problemas de anisotropia do sistema. Este problema foi resolvido através do uso da técnica de abaixamento da temperatura ( $-100^\circ\text{C}$ ) do difratômetro de Raio-x, como por exemplo para a estrutura  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (Figura 37),  $R_1 = 0,0432$ ,  $wR_2 = 0,1127$ , uma vez que, nesta temperatura os cristais apresentam uma maior ordenação e pode-se depositar a estrutura (CCDC 671958).

A interação de hidrogênio mais forte envolve o hidrogênio (H2) ácido do cátion imidazólio seguido pelos outros hidrogênios (H4 and H5) do núcleo imidazólio. Estas interações desempenham propriedades de ligações fracas a moderadas, mais comumente de natureza eletrostática ( $H \cdots A$  comprimento de ligação  $> 2.3\text{\AA}$ ;  $C-H \cdots A$  ângulo de ligação  $107-170^\circ$ ). Entretanto podem ocorrer significantes interações entre os hidrogênios dos substituintes N-alkil com os ânions, a regra geral para sais imidazólio é a interação do hidrogênio do cátion com 3 ânions conforme pode ser observado com a estrutura dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ , em contrapartida, o ânion interage com 3 cátions. Em geral, os cátions de imidazólio associado com diferentes anions mostram a formação de estruturas supramoleculares do tipo  $[(\text{CI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+} [(\text{CI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$  ( $x, n=1, 2, 3, \dots$  e  $x > n$ ) onde CI é o cátion imidazólio e X é o ânion.

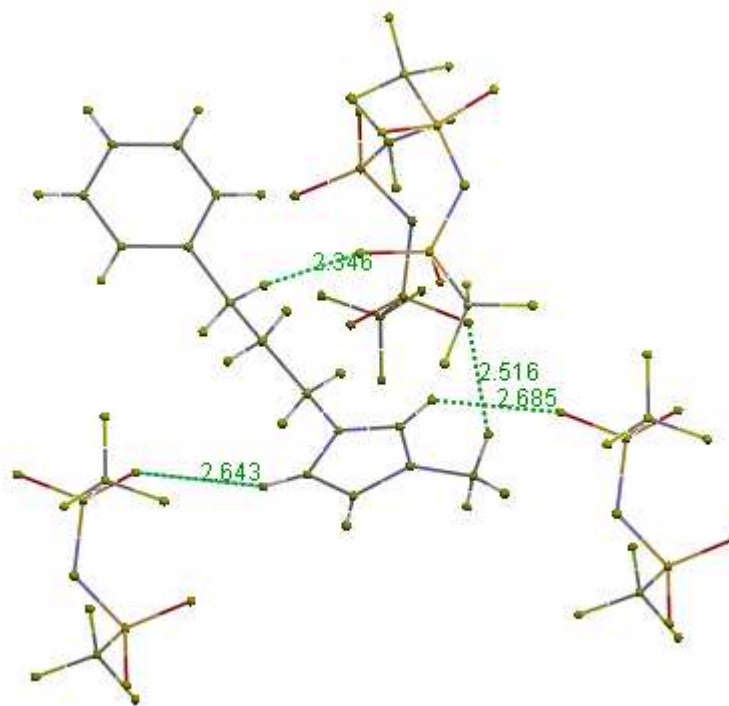


**Figura 38.** Figura do  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  mostrando as interações supramoleculares à temperatura ambiente.

**Tabela 8.** Interações Supramoleculares no estado sólido do  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  à temperatura ambiente.

D	H	A	d D-H (Å) <sup>a</sup>	d H-A (Å) <sup>a</sup>	d D-A (Å) <sup>a</sup>	Ângulos DHA (°)
C15	H15	F6A <sup>b</sup>	0,930	2,612	3,389	141,42
C2	H2	N3 <sup>c</sup>	0,930	2,494	2,494	155,23
C2	H2	O12 <sup>c</sup>	0,930	2,551	2,551	138,38
C4	H4	O11 <sup>d</sup>	0,929	2,546	3,255	133,37
C1	H1A	O11 <sup>d</sup>	0,971	2,652	3,258	120,84
C5	H5	O11 <sup>d</sup>	0,980	2,682	3,325	123,42

<sup>a</sup> D = distância. <sup>b</sup> transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 1,5-x, 1/2+y, 1,5-z ; <sup>c</sup> transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 1-x, -y, 1-z ; <sup>d</sup> transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 0,5+x, 0,5-y, -0,5+z



**Figura 39.** Figura do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  mostrando as interações supramoleculares à temperatura ambiente.

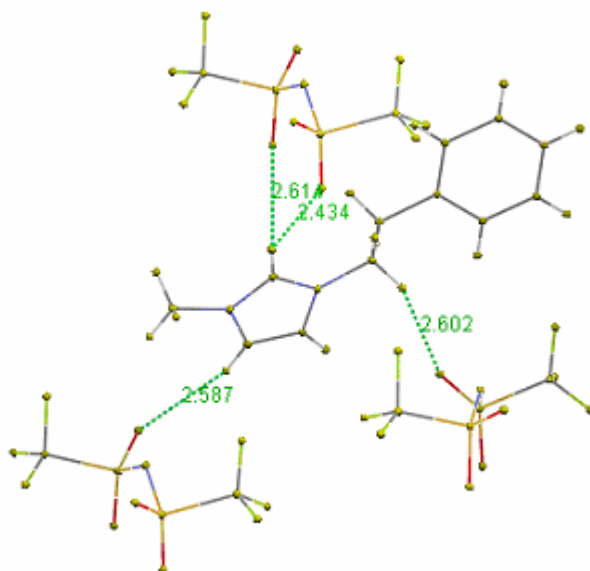
**Tabela 9.** Interações Supramoleculares no estado sólido do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  à temperatura ambiente.

D	H	A	d D-H (Å) <sup>a</sup>	d H-A (Å) <sup>a</sup>	d D-A (Å) <sup>a</sup>	Ângulos DHA (°)
C6	H6C	O18 <sup>b</sup>	0,960	2,516	3,392	151,74
C2	H2	O18 <sup>c</sup>	0,930	2,685	3,492	133,24
C9	H9A	O25 <sup>d</sup>	0,970	2,346	3,302	168,94
C4	H4	O19 <sup>b</sup>	0,930	2,643	3,520	157,45

<sup>a</sup> D = Distância. <sup>b</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: -x, 0,5+y, 0,5-z. <sup>c</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: -x, 0,5+y, 0,5-z. <sup>d</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: x,y,z.

Para os líquidos iônicos com o ânion  $\text{N}(\text{Tf})_2$  verifica-se que com o aumento do número de carbonos espaçadores entre o anel imidazol e o grupamento fenil, ou seja, passando de  $n = 0$  para  $n = 1$ , os compostos passam do estado líquido para o estado sólido e

de  $n = 1$  para  $n = 2$  verifica-se um aumento do ponto de fusão conforme a Tabela 14, o que pode ser explicado pelas interações supramoleculares (Figuras 39 e 40). Na maioria dos casos pode-se observar que as interações ocorrem entre o hidrogênio do cátion e o átomo de oxigênio do ânion.



**Figura 40.** Figura do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MLNTf}_2$  mostrando as interações supramoleculares à temperatura ambiente.

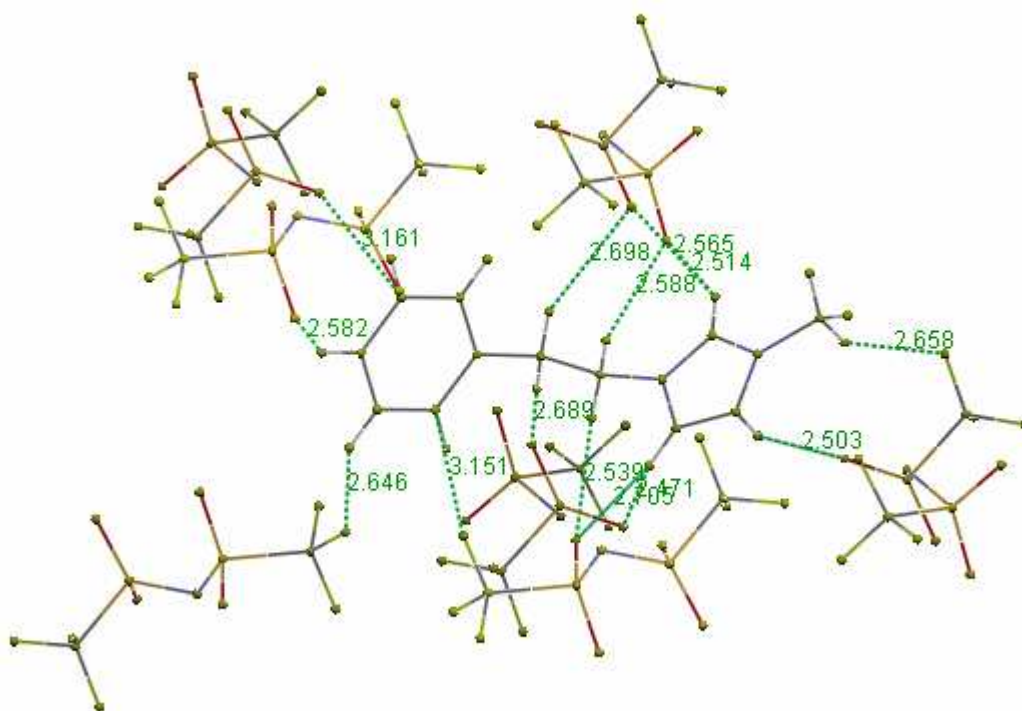
**Tabela 10.** Interações Supramoleculares no estado sólido do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MLNTf}_2$  à temperatura ambiente.

D	H	A	d D-H (Å) <sup>a</sup>	d H-A (Å) <sup>a</sup>	d D-A (Å) <sup>a</sup>	Ângulos DHA (°)
C2	H2A	O22 <sup>b</sup>	0,970	2,602	3,408	140,75
C5	H5	O12 <sup>c</sup>	0,930	2,587	3,475	159,70
C3	H3	O11 <sup>d</sup>	0,930	2,614	3,781	135,61
C3	H3	O21 <sup>d</sup>	0,930	2,434	3,623	141,05

<sup>a</sup> D = Distância. <sup>b</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 0,5 -x, 0,5+y, 0,5-z ; <sup>c</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: -x, 2-y, -z ; <sup>d</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 1-x, 2-y, -z.



Comparando as Figuras 40 e 41 verifica-se que com o abaixamento da temperatura de 25°C para -100°C ocorre um aumento significativo das interações supramoleculares. O líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  a -100°C possui diversas interações supramoleculares que conferem um cristal de alta qualidade como pode ser observado na Tabela 13. Em contrapartida, quando o líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  está na temperatura ambiente o cristal não é de boa qualidade. Isto pode estar aliado ao fato de que ele não possui uma temperatura de cristalização como é o caso dos LIs 3f e 3g como pode ser observado na Tabela 14.



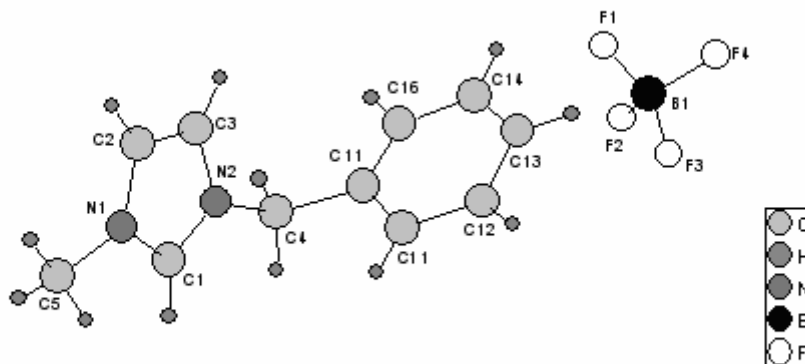
**Figura 41.** Figura do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  mostrando as interações supramoleculares a -100°C.

**Tabela 11.** Interações Supramoleculares do Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> a -100 °C

D	H	A	d D-H (Å) <sup>a</sup>	d H-A (Å) <sup>a</sup>	d D-A (Å) <sup>a</sup>	Ângulos DHA (°)
C9	H9	O4 <sup>b</sup>	0,950	2,471	3,209	134,53
C10	H10	O4 <sup>c</sup>	0,950	2,503	3,400	157,41
C12	H12A	F4 <sup>c</sup>	0,981	2,658	3,553	151,89
C7	H7B	O3 <sup>b</sup>	0,991	2,689	3,643	161,93
C9	H9	O1 <sup>d</sup>	0,950	2,705	3,359	126,66
C3	H3	O2 <sup>e</sup>	0,950	2,582	3,316	134,32
C4	H4	F2 <sup>f</sup>	0,950	2,646	3,236	120,67
C7	H7A	O3 <sup>g</sup>	0,990	2,698	3,495	137,73
C8	H8A	O2 <sup>g</sup>	0,989	2,588	3,499	153,16
C11	H11	O2 <sup>g</sup>	0,950	2,514	3,333	144,50
C11	H11	O3 <sup>g</sup>	0,950	2,565	3,042	111,29
C8	H8B	O1 <sup>d</sup>	0,990	2,539	3,344	138,39
C2	O4	S2 <sup>h</sup>	3,161	1,427	4,442	148,55
C5	F1	C13 <sup>d</sup>	3,151	1,329	4,055	124,52

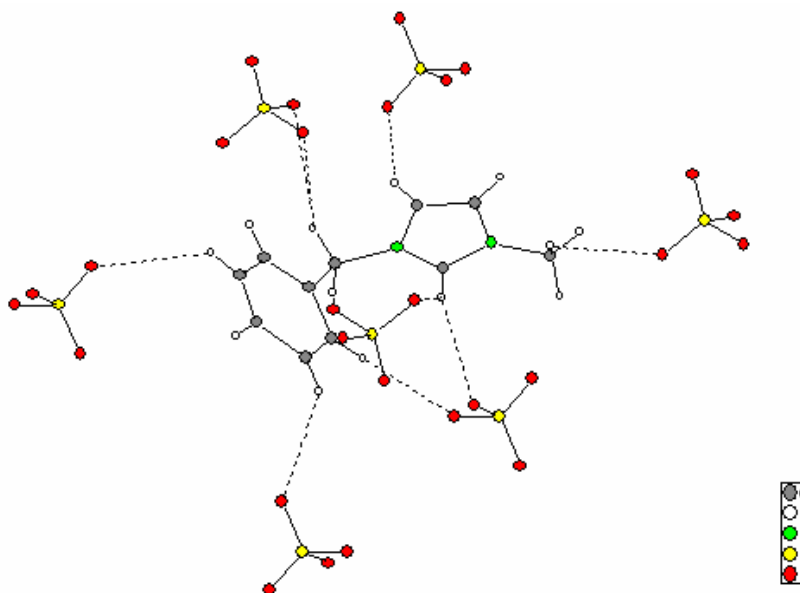
<sup>a</sup> D = Distância. <sup>b</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 1-x, 1-y, 1-z. <sup>c</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 1+x, y, z. <sup>d</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 0,5+x, 0,5-y, -0,5+z. <sup>e</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: -0,5+x, 0,5-y, -0,5+z. <sup>f</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: 0,5-x, 0,5+y, 0,5-z. <sup>g</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: x, y, z. <sup>h</sup> Transformação de simetria usada para gerar átomos equivalentes: -x, 1-y, 1-z.

Os dados do cristal do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)MI.BF<sub>4</sub> e os parâmetros coletados a 25°C são: C<sub>11</sub> H<sub>13</sub> F<sub>4</sub> N<sub>2</sub> B, M = 260,11 g / mol, monoclinico *P* 1 21/c 1 (número 14), a 10,4662(7) Å, b 11,3431(6) Å, c 11,8147(7) Å, V = 1275,19 (176) Å<sup>3</sup>, Z = 4, μ = 0,056 mm, D<sub>c</sub> = 1,334 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 42.** Estrutura de difração de Raio-X do líquido iônico **3a**.

Os líquidos iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  e  $\text{Ph}(\text{CH}_2)\text{MI.BF}_4$  apresentam características peculiares, pois o hidrogênio do cátion imidazólio **3a** interage com sete outros ânions como pode ser ilustrado na Figura 43. Enquanto que o hidrogênio do cátion imidazólio **3f** interage com quatro outros ânions (Figura 39).



**Figura 43.** Interações supramoleculares do líquido iônico **3a**.

**Tabela 12.** Ligações de hidrogênio da estrutura cristalina do líquido iônico **3a**.

D	H	A	d(D-H) (Å)	d(H---A) (Å)	dD--A (Å)	Ângulos (DHA) (deg)
C3	H3	F1 <sup>i</sup>	0,930	2,488	3,325	149,87
C4	H4A	F2 <sup>ii</sup>	0,970	2,878	3,730	147,13
C4	H4A	F4 <sup>ii</sup>	0,970	2,697	3,567	149,55
C13	H13	F3 <sup>iii</sup>	0,930	2,827	3,609	142,40
C12	H12	F4 <sup>iv</sup>	0,930	2,541	3,324	135,06
C1	H1	F3 <sup>v</sup>	0,930	2,841	3,570	136,16
C1	H1	F2 <sup>iv</sup>	0,930	2,839	3,237	107,10
C4	H4B	F4 <sup>v</sup>	0,970	2,369	3,221	146,25
C5	H5	F3 <sup>vi</sup>	0,960	2,759	3,189	107,97
C15	H15	F1 <sup>vii</sup>	0,930	2,742	3,388	127,39

Operações de simetria utilizadas: i) 1-x, 2-y, -z; ii) 1-x, 0,5+y, 0,5-z; iii) 1-x, 1-y, -z; iv) 1+x, y, z v) 1+x, 1,5-y, 0,5+z ; vi) 2-x, 0,5+y, 0,5-z; vii) x, y, z.

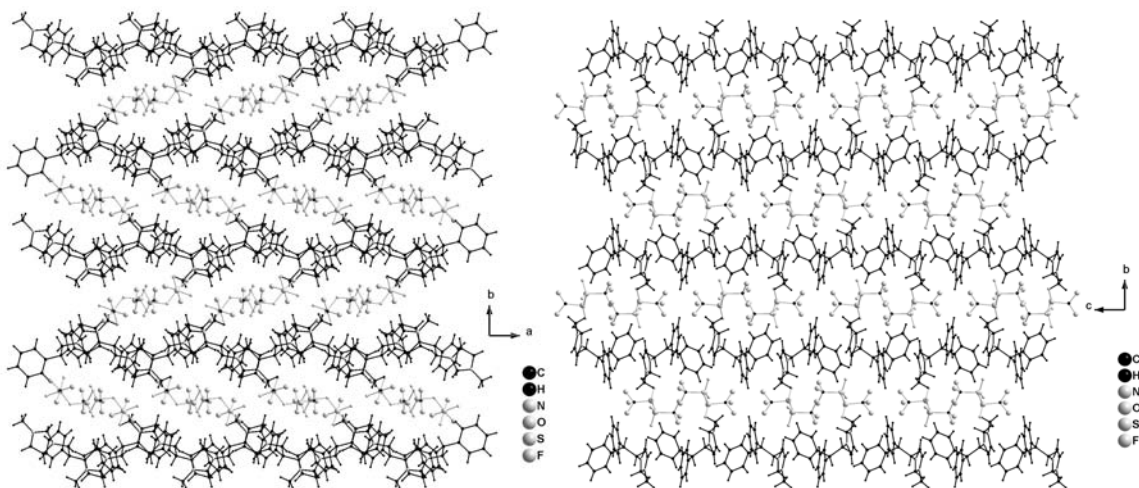
Os dados cristalográficos dos líquidos iônicos investigados, Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> encontram-se resumidamente na Tabela 13.

**Tabela 13.** Dados cristalográficos para os LIs **2a-c**.

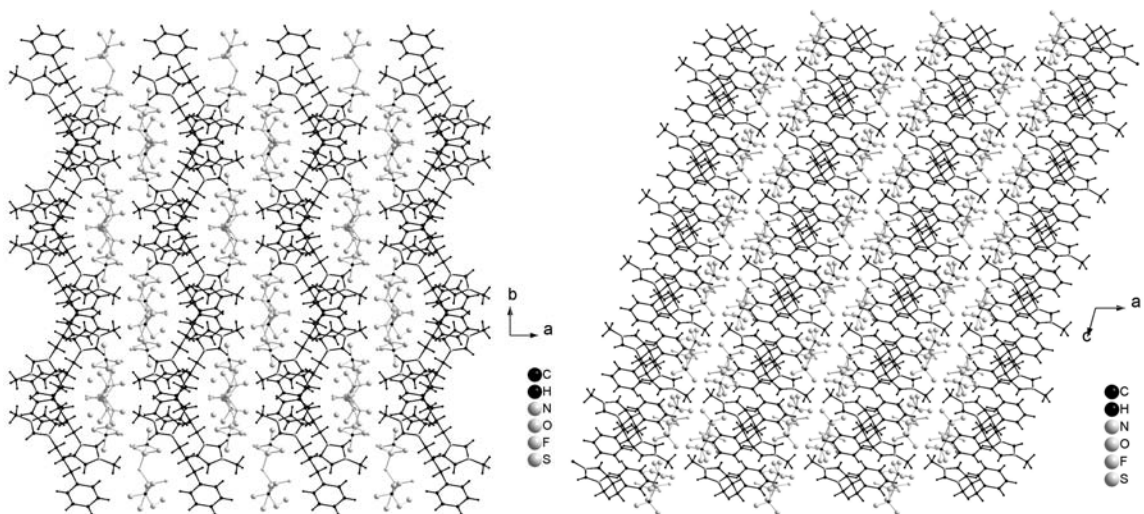
	<b>2a</b> (25 °C) [Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Mim][NTf <sub>2</sub> ]	<b>2b</b> (25 °C) [PhC <sub>3</sub> Mim][NTf <sub>2</sub> ]	<b>2c</b> (25°C) [PhC <sub>2</sub> Mim][NTf <sub>2</sub> ]	<b>2c</b> (-100 °C) [PhC <sub>2</sub> Mim][NTf <sub>2</sub> ]
Fórmula	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Massa	543,5	481,44	467,41	467,41
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> 21/c	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> 21/n
a [E_1]	10,0301(9) Å	11,1807(2)	9,9583(4)	9,7783(9)
b [E_1]	18,862(2) Å	14,8585(3)	15,4739(6)	15,2038(16)
c [E_1]	12,979(1)	12,8594(3)	13,1044(5)	12,8926(14)
β [°C]	93,289(6)	105,50	92,897(6)	92,951(6)

Z	4	4	4	4
V [Å <sup>3</sup> ]	2451,3(4)	2058,66(7)	2016,73(17)	1914,2(3)
$\rho$ calculada [g/cm <sup>3</sup> ]	1,470	1,553	1,539	1,622
T [K]	173	173	173	173
$\theta$ range [°C]	3-30	2-29	2-25	2-30
$\mu$ [mm]	0,294	0,339	0,056	0,362
Reflexões medidas	29841	36755	17169	23008
R1 final, $\omega$ R2[I>2 $\sigma$ (I)]	0,078, 0,2326	0,092, 0,295	0,1012, 0,3344	0,0432, 0,1127

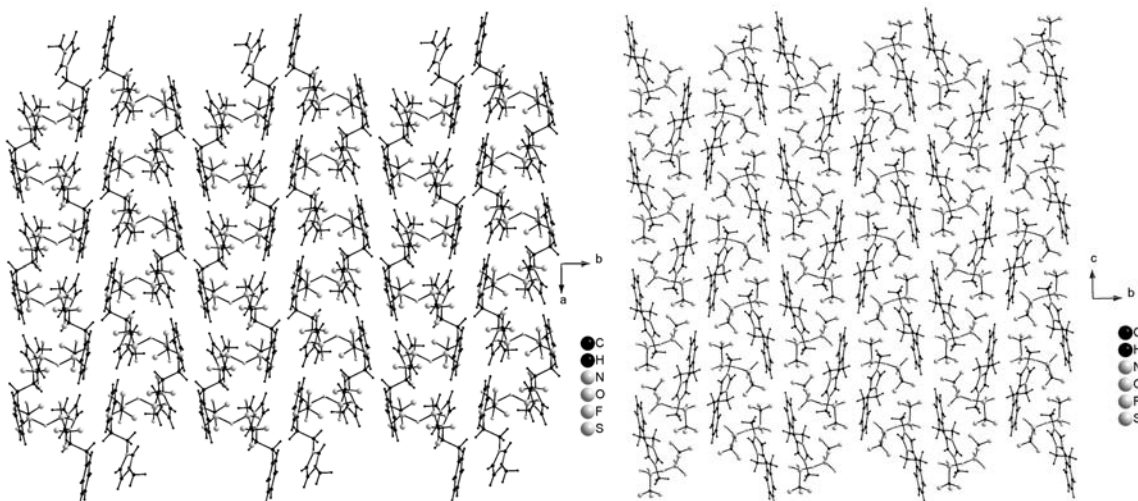
Nas reações eletroquímicas o processo de transferência de carga envolvendo o oxigênio molecular deveria ser o mesmo para todos os líquidos iônicos **2a-3e-g** e o sólido iônico **5** C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl. Como consequência, é razoável inferir que a estrutura cristalina dos líquidos iônicos e do sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl influi o transporte do oxigênio molecular para dentro do cristal em direção a superfície do eletrodo de platina. As interações existentes nos líquidos iônicos é de natureza bidimensional, gerando estruturas na forma de camadas como pode ser verificado nas figuras 44a, 44b e 44c. Esta organização estrutural é refletida pela densidade dos LIs e SI à temperatura ambiente, a qual diminui na ordem: Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (d = 1,55 g/cm<sup>3</sup>) > Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (d = 1,54 g/cm<sup>3</sup>) > Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (d = 1,47 g/cm<sup>3</sup>). Isto sugere que um maior grau de organização bidimensional como no Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> resulta numa maior densidade de empacotamento. Entretanto, a diminuição da energia de ativação é exatamente na ordem oposta: Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> > Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> > Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub>. Importaneamente, não é possível verificar a formação de estruturas na forma de canais ou tuneis.



**Figura 44a.** Difração de Raio-X do líquido iônico  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  à temperatura ambiente.



**Figura 44b.** Difração de Raio-X do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  à temperatura ambiente.

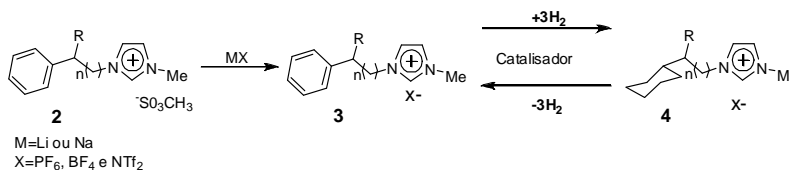


**Figura 44c.** Difração de Raio-X do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  à temperatura ambiente.

### 5.2.2. Caracterização Físico-Química por Análise Termogravimétrica, DSC e Densidade

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos estão apresentadas na Tabela 14. Estas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos foram obtidas por Análise Termogravimétrica, DSC e Densidade que serão detalhados posteriormente.

**Tabela 14.** Propriedades físico-químicas dos sais de imidazólio **2-4**.



LI	X <sup>-</sup>	n	R	Pf (°C)	Td (°C)	d (g/cm <sup>3</sup> )	Tg (°C)	Tc (°C)
<b>2a</b>	MeSO <sub>3</sub>	0	H	86,0	284,9	1,49	-25,3	-
<b>2b</b>	MeSO <sub>3</sub>	1	H	46,1	288,5	1,50	-20,7	-
<b>2c</b>	MeSO <sub>3</sub>	2	H	53,8	292,5	1,44	-27,8	-
<b>2d</b>	MeSO <sub>3</sub>	1	Ph	57,8	296,3	1,52	-40,5	-

<b>3a</b>	BF <sub>4</sub>	0	H	-	324,7	1,33	-	-
<b>3b</b> <sup>a</sup>	PF <sub>6</sub>	0	H	135,3	318,8	1,44	-	-20,2
<b>3c</b> <sup>a</sup>	PF <sub>6</sub>	2	H	52,8	301,0	1,44	-	-
<b>3d</b>	N(Tf) <sub>2</sub>	0	H	-	320,8	1,49	-56,2	-
<b>3e</b> <sup>b</sup>	N(Tf) <sub>2</sub>	1	H	40,6	329,5	1,47	-59,1	-
<b>3f</b> <sup>b</sup>	N(Tf) <sub>2</sub>	2	H	50,2	350,6	1,46	-60,3	-5,5
<b>3g</b> <sup>b</sup>	N(Tf) <sub>2</sub>	1	Ph	57,1	336,4	1,48	-50,7	-6,7
<b>4a</b> <sup>b</sup>	N(Tf) <sub>2</sub>	1	H	52,8	331,8	1,42	-11,5	-
<b>4b</b>	N(Tf) <sub>2</sub>	2	H	-	344,2	1,39	-22,7	-
<b>4c</b> <sup>b</sup>	N(Tf) <sub>2</sub>	1	Cy	61,3	339,2	1,43 <sup>b</sup>	-49,7	-

[a] densidade do líquido no ponto de fusão.

[b] solidificou após ser mantido na geladeira para cristalização.

Td – temperatura de decomposição; d – densidade; Tg – temperatura de transição vítrea;

Tc – temperatura de cristalização e Pf – ponto de fusão.

A maior parte dos compostos 3 são sólidos cristalinos com alta estabilidade térmica (começam a decompor acima de 284 °C), como pode ser verificado na Tabela 14 onde se encontram os valores de decomposição térmica dos líquidos iônicos puros. Pode-se perceber que as temperaturas de decomposição dos líquidos iônicos com o ânion mesilado são bem inferiores as dos demais líquidos iônicos com os ânions: <sup>-</sup>BF<sub>4</sub>, <sup>-</sup>PF<sub>6</sub> e <sup>-</sup>N(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. A menor densidade obtida entre todos os líquidos iônicos foi utilizando-se o ânion <sup>-</sup>BF<sub>4</sub> e o grupamento benzila **3a**.

### 5.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial ou “DSC”

Os valores obtidos para as transições de fase dos sais encontram-se listadas na Tabela 14. Verifica-se um grande intervalo de temperatura para trabalhar com estes sais em estado líquido. Os líquidos iônicos **2a-d**, **3b**, **3c**, **3e-3h**, **4a** e **4c** apresentaram pontos de fusão (Pf), os sais **2a-d**, **3d-3h** e **4a-4c** apresentaram pontos de transições vítreas a temperaturas (Tg) baixas. Enquanto que, somente os líquidos iônicos **3b**, **3f**, e **3g** apresentaram temperatura de cristalização (Tc) através da técnica de DSC, o que demonstra



que a cristalização dos líquidos iônicos é lenta, pois um simples abaixamento de temperatura por um período de 20 minutos não é o suficiente a ocorrência do evento.

De um modo geral, líquidos iônicos apresentam uma grande dificuldade em cristalizar, permanecendo muitas vezes sob forma de líquidos meta-estáveis, fato que inclusive pode induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão.<sup>21</sup> Sendo que, por exemplo o líquido iônico **3e** somente cristalizou após 2 semanas na geladeira a -3 °C (temperatura do termostato).

#### 5.2.4. Densidade ( $\rho$ )

A Tabela 14 mostra a densidade dos líquidos iônicos com o mesmo ânion bis-(trifluorometano-sulfonil) imidato, porém com diferentes cátions, observando-se que com o aumento do número de carbonos da cadeia ( $n = 0-2$ ) verifica-se uma diminuição da densidade, comparando-se os líquidos iônicos **3d-3f** e posteriormente **4a** e **4b**.

#### 5.2.5. Caracterização por Análise Termogravimétrica

Os gráficos das análises termogravimétricas dos líquidos iônicos puros e na presença do catalisador de paládio sob carbono (5%) podem ser visualizadas à seguir, onde se verifica que a presença do catalisador de paládio não altera significativamente o resultado da análise (Figuras 81-84 em anexo).

Os líquidos iônicos com o ânion mesilado por apresentarem uma temperatura de decomposição entre 285-296°C eles não são estáveis para o processo de desidrogenação, pois os compostos aromáticos decompõem na faixa de temperatura de desidrogenação dos líquidos iônicos (Tabela 14)

Considerando-se o mesmo ânion e variando-se o número de carbonos espaçadores entre o anel de imidazol e o grupamento fenil verifica-se que com o aumento do número de carbonos ocorre um aumento da temperatura de decomposição (olhar os compostos **2a-c**, **3d-f**, **4a-b** da Tabela 14).

### 5.2.6. Caracterização por RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos sais fundidos evidenciam a existência de interações entre os diferentes ânions com os diferentes cátions imidazólios. Foram observadas alterações nos deslocamentos químicos do cátion, principalmente nos picos referentes aos átomos do anel imidazol, com a variação do contra-íon.

Na tabela 15 encontram-se os deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  determinados para diversos sais fundidos. O carbono 2 do anel imidazólio destaca-se por apresentar uma maior variação na série de compostos.

**Tabela 15.** Deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  dos diversos sais fundidos sintetizados.

LI	X-	n	R	C2 $\delta$ (ppm)	C4 $\delta$ (ppm)	C5 $\delta$ (ppm)	C6 $\delta$ (ppm)	N-CH3
2a	MeSO <sub>3</sub> *	0	H	136,8 (137,5)	124,0 (123,6)	122,3 (121,8)	51,8 (52,8)	39,6 39,8
2b	MeSO <sub>3</sub> *	1	H	136,0	122,9	122,1	50,9	39,6
2c	MeSO <sub>3</sub>	2	H	137,5	123,4	121,9	49,1	39,5
2d	MeSO <sub>3</sub> *	1	Ph	137,9	122,8	122,3	53,2	39,6
3a	BF <sub>4</sub>	0	H	136,0	125,7	123,9	54,2	37,3
3b	PF <sub>6</sub>	0	H	135,7	125,6	123,9	54,2	37,2
3c	PF <sub>6</sub>	2	H	137,5	125,0	123,5	50,5	36,8
3d	N(Tf) <sub>2</sub>	0	H	135,8	125,8	124,1	54,4	37,4
3e	N(Tf) <sub>2</sub> *	1	H	135,9	123,4	122,4	51,2	36,2
3f	N(Tf) <sub>2</sub>	2	H	137,6	125,0	123,5	50,3	36,8
3g	N(Tf) <sub>2</sub>	1	Ph	136,3	123,1	122,5	53,9	36,1
4a	N(Tf) <sub>2</sub>	1	H	137,9	125,4	124,0	49,1	49,1
4b	N(Tf) <sub>2</sub> *	2	H	137,7 (135,9)	125,2 (123,7)	123,8 (122,2)	51,1(50,4)	36,9
4c	N(Tf) <sub>2</sub>	1	Cy	138,3	125,5	124,5	51,4	39,6

Solvente utilizado acetona deuterada; \* CDCl<sub>3</sub>

Quando o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o carbono 2 apresenta um deslocamento para campo alto, passando de 136,8 para  $135,8 \pm 0,2$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  quando  $n = 0$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  praticamente não houve deslocamento para campo alto, passando de 136,0 para 135,9 ppm, variando-se o R deste último para cicloexil ocorre um deslocamento para campo baixo (137,9 ppm). Da mesma forma, quando  $n = 2$  praticamente não houve deslocamento significativo, ocorreu um deslocamento para campo baixo na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ , passando de 137,5 para 137,6 ppm, bem como também variando-se o R deste último para ciclohexil ocorre um deslocamento para campo mais baixo (137,7 ppm), salientando-se que na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  não ocorreu deslocamento químico de  $^{13}\text{C}$ . Para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  houve deslocamento para campo alto, passando de 137,9 para 136,3 ppm, observando-se também que para  $n = 1$  e variando-se o R para cicloexil ocorre um deslocamento para campo baixo (138,3 ppm).

Para os carbonos C4 e C5 ocorre o processo similar de deslocamento químico de RMN de  $^{13}\text{C}$ , observado na variação dos ânions para o mesmo cátion. Quando o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  os carbonos 4 e 5 apresentam um deslocamento para campo baixo, passando respectivamente, de 124,0 e 122,3 para  $125,7 \pm 0,1$  e  $123,9 \pm 0,4$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  quando  $n = 0$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre deslocamento para campo baixo dos carbonos 4 e 5, respectivamente, passando de 122,9 e 122,1 para 123,4 e 122,4 ppm, observando-se que variando-se o R deste último ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ) para cicloexil ocorre um deslocamento para campo baixo dos carbonos C4 e C5, respectivamente, 125,4 e 124,0. Para  $n = 2$  na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  também ocorre um deslocamento químico para campo baixo dos carbonos C4 e C5, passando respectivamente, 123,4 e 121,9 para 125,0 e 123,5 ppm. Variando-se o R deste último ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ) para cicloexil ocorre um deslocamento para campo baixo dos carbonos C4 e C5, respectivamente, 125,2 e 123,8. E ainda para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  houve deslocamento para campo baixo para os carbonos C4 e C5, passando respectivamente de 122,8 e 122,3 para 123,1 e 122,5 ppm.

Para o carbono C6 ocorre um processo semelhante de deslocamento químico de RMN de  $^{13}\text{C}$  determinado para C4 e C5 observado na variação dos ânions para o mesmo cátion. Quando  $n = 0$  e o ânion mesilado é trocado pelo  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o carbono 6 apresenta um deslocamento para campo baixo, passando de 51,8 para  $54,2 \pm 0,2$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre deslocamento para campo baixo do carbono 6, passando de 50,9 para 51,2 ppm. Para  $n = 2$  na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  também ocorre um deslocamento químico para campo baixo do carbono C6, passando de 49,1 para  $50,5 \pm 0,2$  ppm. Variando-se o R deste último ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ) para cicloexil ocorre um deslocamento para campo mais baixo ainda do carbono C6 (51,1 ppm). E, ainda para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  houve deslocamento para campo baixo do carbono C6, passando de 53,2 para 53,9 ppm.

Para o carbono da ligação N-CH<sub>3</sub> ocorre um deslocamento químico de RMN de  $^{13}\text{C}$  para campo alto na variação dos ânions para o mesmo cátion. Quando  $n = 0$  o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o carbono apresenta um deslocamento para campo alto, passando de 39,6 para  $37,2 \pm 0,1$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre deslocamento para campo alto do carbono, passando de 39,6 para 36,2 ppm, observando-se que variando-se o R deste último ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ) para ciclohexil ocorre um deslocamento para campo baixo do carbono, 49,1 ppm. Para  $n = 2$  na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  também ocorre um deslocamento químico para campo alto do carbono da metila ligada ao N1, passando de 39,5 para 36,8 ppm. Variando-se o R deste último ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ) para cicloexil ocorre um pequeno deslocamento para campo baixo do carbono (36,9 ppm). E ainda para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  houve deslocamento para campo alto para o carbono, passando de 39,6 para 36,1 ppm.

Na Tabela 16 encontram-se os resultados de RMN de  $^1\text{H}$  determinados para os diversos sais fundidos.

O próton da posição 2 do anel, a semelhança do C2, apresenta a maior variação na série de compostos, sendo que, quando o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ , verifica-se um deslocamento químico de RMN de  $^1\text{H}$  para campo mais alto, mantendo-se em região de aromático. Em todos estes casos ( $n = 0, 1, 2$ , e  $n = 1$  e R = fenil)

ocorre uma diminuição da acidez do próton (H2), que é o próton mais ácido do líquido iônico. Inferindo-se que com o aumento da acidez dos líquidos iônicos diminui a estabilidade dos líquidos iônicos pode-se concluir que com a troca do ânion mesilado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$  ocorre um aumento de estabilidade.

**Tabela 16.** Deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  dos diversos sais fundidos sintetizados.

LI	X <sup>-</sup>	n	R	H2 δ(ppm)	H4 δ(ppm)	H5 δ(ppm)	H6 δ(ppm)	N-CH3
2a	MeSO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	0	H	9,32 (9,82)	7,82	7,73	5,43	3,95 3,48
2b	MeSO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1	H	9,70	-	-	4,53	3,95
2c	MeSO <sub>3</sub>	2	H	9,77	7,49	7,40	4,28	3,96
2d	MeSO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	1	Ph	9,56	-	-	4,89	3,78
3a	BF <sub>4</sub>	0	H	9,08	7,74	7,70	5,58	4,04
3b	PF <sub>6</sub>	0	H	9,09	7,76	7,73	5,58	4,07
3c	PF <sub>6</sub>	2	H	8,61	7,52	7,45	4,18	4,02
3d	N(Tf) <sub>2</sub>	0	H	9,10	7,77	7,73	5,58	4,08
3e	N(Tf) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1	H	8,47	-	-	4,36	3,88
3f	N(Tf) <sub>2</sub>	2	H	9,02	7,76	7,66	4,39	4,02
3g	N(Tf) <sub>2</sub>	1	Ph	8,45	-	-	4,76	3,72
4a	N(Tf) <sub>2</sub>	1	H	9,01	7,76	7,68	4,36	4,06
4b	N(Tf) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	2	H	9,00 (8,71)	7,76 (7,34)	7,69 (7,31)	4,33	3,93
4c	N(Tf) <sub>2</sub>	1	Cy	9,14	7,82	7,75	4,39	4,07

Solvente utilizado acetona deuterada; \* CDCl<sub>3</sub>

O próton 2 do anel imidazólio destaca-se por apresentar uma maior variação na série de compostos. Quando o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o próton 2 apresenta um deslocamento para campo alto, passando de 9,32 para  $9,09 \pm 0,01$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  quando  $n = 0$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado

pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  houve deslocamento para campo alto, passando de 9,71 para 8,47 ppm, variando-se o R deste último para ciclohexil ocorre um deslocamento para campo baixo (9,01 ppm). Da mesma forma, quando  $n = 2$  houve deslocamento significativo, ocorreu um deslocamento para campo alto na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , passando de 9,77 para  $9,02 \pm 0,4$  ppm, bem como também variando-se o R deste último para cicloexil ocorre um pequeno deslocamento para campo mais alto (9,00 ppm). Para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  houve deslocamento para campo alto, passando de 9,56 para 8,45 ppm.

Para os hidrogênios H4 e H5 ocorre um processo similar de deslocamento químico de RMN de  $^1\text{H}$  determinado observado na variação dos ânions para o mesmo cátion. Quando  $n = 0$  e o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o hidrogênio 4 apresenta um deslocamento para campo alto, passando de 7,82 para  $7,76 \pm 0,02$ . Enquanto que com o hidrogênio 5 ocorre somente deslocamento e para campo alto quando o mesilado é trocado pelo ânion  $\text{BF}_4^-$ , passando de 7,77 para 7,70 ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ . Para  $n = 2$  na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  também ocorre um deslocamento químico para campo baixo dos hidrogênio H4, passando respectivamente, 7,49 para  $7,52 \pm 0,3$  ppm. Enquanto que, na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  ocorre um deslocamento químico para campo alto do hidrogênio H5, passando respectivamente, 7,48 para 7,45 ppm, e na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre um deslocamento químico para campo baixo dos hidrogênio H5, passando respectivamente, 7,48 para 7,66 ppm. Variando-se o R deste último ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ) para cicloexil ocorre um deslocamento e para campo baixo do hidrogênio H5, respectivamente, 7,66 para 7,69 ppm.

Para o hidrogênio H6 ocorre o processo semelhante de deslocamento químico de RMN de  $^1\text{H}$  determinado para H4 e H5 observado na variação dos ânions para o mesmo cátion. Quando  $n = 0$  e o ânion mesilado é trocado pelo  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o hidrogênio 6 apresenta um deslocamento para campo baixo, passando de 5,43 para  $5,58 \pm 0,03$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre deslocamento para campo alto do hidrogênio 6, passando de 4,53 para 4,36 ppm. Para  $n = 2$  na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  ocorre um deslocamento químico para campo alto do hidrogênio H6, passando de 4,28 para 4,18 ppm e na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre um deslocamento químico para campo baixo do

hidrogênio H6, passando de 4,28 para 4,39 ppm. Variando-se o R deste último  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  para cicloexil ocorre um deslocamento para campo alto ainda do hidrogênio H6 (4,33 ppm). E, ainda para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  houve deslocamento para campo alto do hidrogênio H6, passando de 4,89 para 4,76 ppm.

Para o hidrogênio da ligação  $\text{N}-\text{CH}_3$  ocorre um deslocamento químico de RMN de  $^1\text{H}$  para campo baixo, exceto quando  $n = 1$  e R = fenil, na variação dos ânions para o mesmo cátion. Quando  $n = 0$  o mesilado é trocado pelos ânions  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  o hidrogênio apresenta um deslocamento para campo baixo, passando de 3,95 para  $4,04 \pm 0,03$  ppm, na série  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ . Quando o  $n = 1$  a troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  ocorre deslocamento para campo baixo do hidrogênio, passando de 2,77 para 3,08 ppm, observando-se que variando-se o R deste último [ $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ] para ciclohexil ocorre um deslocamento para campo baixo do hidrogênio (4,06 ppm). Para  $n = 2$  na troca do ânion mesilado pelo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  também ocorre um deslocamento químico para campo baixo do hidrogênio da metila ligada ao N1, passando de 3,96 para 4,02 ppm. Variando-se o R deste último [ $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ] para ciclohexil ocorre um pequeno deslocamento para campo alto do hidrogênio (3,93 ppm). E ainda para  $n = 1$  e R = fenil na troca do ânion mesilado pelo  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$  houve deslocamento para campo alto para o hidrogênio, passando de 3,78 para 3,72 ppm.

A variação verificada principalmente no deslocamento químico dos átomos C2 e H2 ao trocar os ânions nesta série de sais corrobora os resultados da literatura que indicam uma interação tipo  $\text{H}\dots\text{X}$  preferencialmente envolvendo o H2. Estas variações dos deslocamentos dos átomos C2 e H2 são dependentes do contra-íon, substituintes e solvente utilizado para a análise<sup>256</sup>.

### 5.2.7. Caracterização por Infra-Vermelho

A região do espectro de infra-vermelho escolhida para a análise dos sais fundidos foi entre  $4000$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ . Para os sais imidazólios estudados verifica-se bandas referentes a estiramentos C-H alifático em comprimentos de onda idênticos ( $2985$ -  $2853\text{ cm}^{-1}$ ).

Analisando-se os líquidos iônicos com  $n = 0$  observa-se bandas diferenciadas referentes aos estiramentos C-H aromático do cátion nos três sais com ânions variados: 3169 e 3081  $\text{cm}^{-1}$  para o ânion  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , 3164 e 3113  $\text{cm}^{-1}$  para o ânion  $\text{PF}_6^-$ , 3157 e 3117  $\text{cm}^{-1}$  para o ânion  $\text{BF}_4^-$  e ainda 3154 e 3117 para o ânion  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ , os quais são características de bandas do tipo ligações de hidrogênio (interações C-H...F). Estes resultados indicam que as interações entre os prótons do anel e os contra-íons são diferentes, corroborando o que foi observado nos estudos de RMN. Como a diferença nas posições das bandas é pequena, torna-se difícil quantificar a energia destas pontes de hidrogênio

Os diferentes ânions destes sais também têm características marcantes no infravermelho. Foram verificadas bandas intensas e características destes, que no caso do  $\text{BF}_4^-$  (líquido iônico **3a**):  $\nu[\text{B-F}]$  foi observada em 1060  $\text{cm}^{-1}$ , para o  $\text{PF}_6^-$  (líquido iônico **3b**):  $\nu[\text{P-F}]$  em 845  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$  (líquido iônico **3f**):  $\nu$  assymmetric  $[\text{S}(=\text{O})_2]$  foi observada em 1193  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\{\nu$  simétrico  $[\text{S}(=\text{O})_2]\}$  foi observada em 1056  $\text{cm}^{-1}$  e para o ânion  $\text{SO}_3\text{CH}_3^-$  (líquido iônico **2a**):  $\nu$  assimétrico  $[\text{S}(=\text{O})_2]$  foi observada em 1192  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\{\nu$  simétrico  $[\text{S}(=\text{O})_2]\}$  foi observada em 1041  $\text{cm}^{-1}$  e  $[(\text{S-O-C})]$  foi observada em 778  $\text{cm}^{-1}$ .

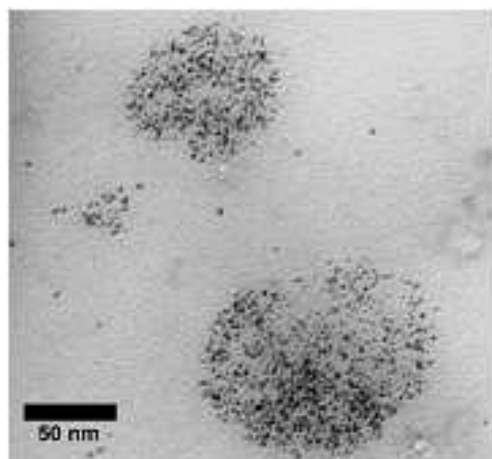
### 5.2.8. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

O precursor catalítico,  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , foi utilizado na síntese *in situ* das nanopartículas de Ir(0) para a reação de hidrogenação e desidrogenação dos líquidos iônicos. Verificou-se a redução deste precursor após a adição de 5 atm de  $\text{H}_2$  molecular, através do escurecimento progressivo da mistura reacional.

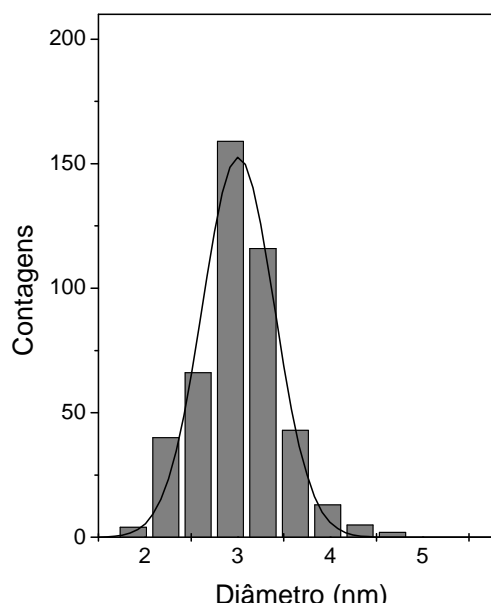
Em todos os casos, as nanopartículas de Ir(0) foram caracterizadas por MET no início da formação das nanopartículas (~ 10 min; tempo requerido para a solução passar da cor laranja para preta e após a reação de hidrogenação. Uma gota das soluções pretas foi diluída em isopropanol e colocado num gride de carbono e analisado por TEM. As amostras de nanopartículas de Ir(0) mostram misturas de partículas bem dispersas e aglomeradas ao longo do gride. Para estimar o diâmetro das nanopartículas, amostragem de 200 partículas (400 contagens) foram realizadas para os três líquidos iônicos obtendo uma distribuição monomodal com diâmetro médio de 3,0 nm, como pode ser observado nas



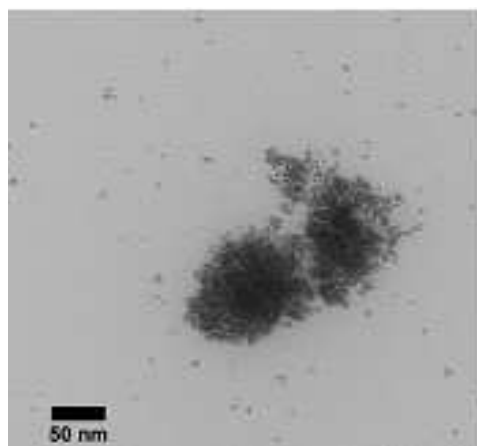
Figuras à seguir. Entretanto, não foram verificadas diferenças significativas no tamanho das partículas antes e depois da catálise.



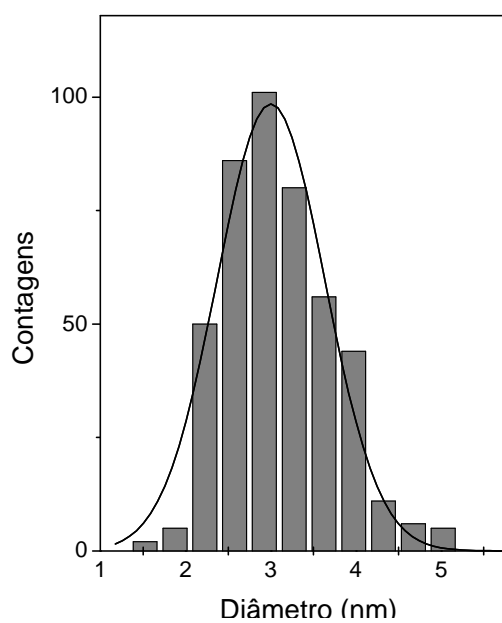
**Figura 45.** MET das Nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3f** a 100°C.



**Figura 46.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,4$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3f** a 100°C.



**Figura 47.** MET das Nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3f** a 100°C.

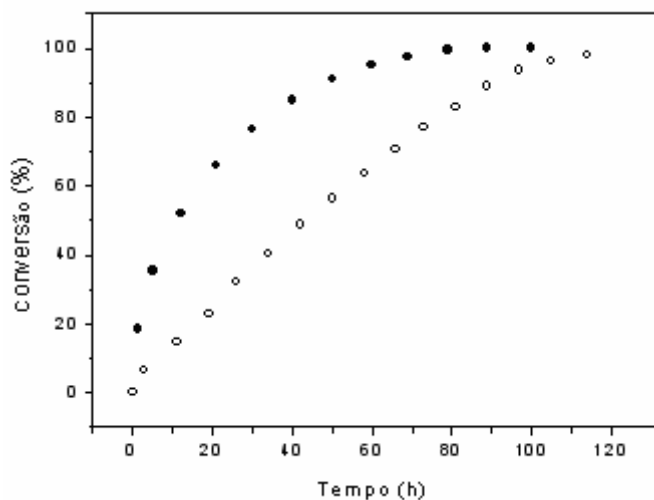


**Figura 48.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,6$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3f** a 100°C.

### 5.3. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO/DESIDROGENAÇÃO DOS LIs.

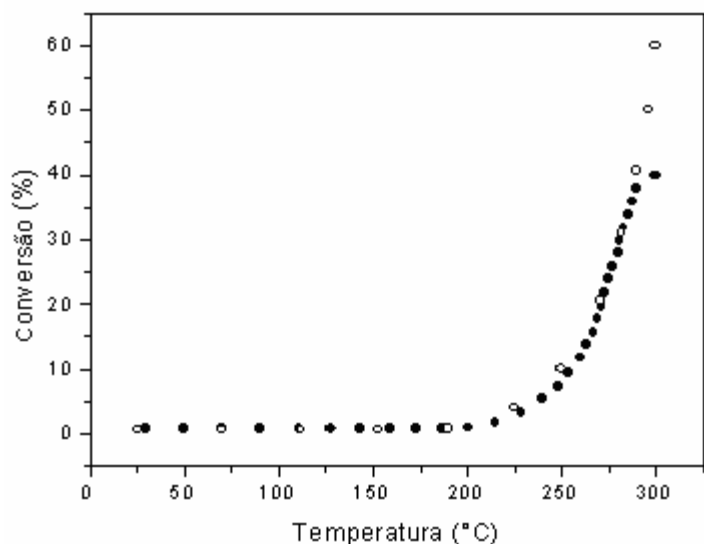
Os compostos **3** foram submetidos às reações de hidrogenação na presença dos catalisadores Rh/C (5%) e Pd/C (5%) e nanopartículas de Ir(0), o que forneceu os correspondentes sais de imidazólio  $Cy_n(CH_2)_nMI.NTf_2$  (Cy = cicloexil) **4a-c**. Os compostos contendo uma unidade benzílica  $Ph(CH_2)MI.BF_4$  **3a**,  $Ph(CH_2)MI.PF_6$  **3b** e  $Ph(CH_2)MI.NTf_2$  **3d** não são estáveis sob as condições das reações de hidrogenação, decompondo-se a uma mistura de produtos. A mesma instabilidade foi observada com o sal de imidazólio  $Ph(CH_2)_3MI.PF_6$  **3c** (Tabela 8). Entretanto, os sais contendo um ou dois grupos espaçadores  $CH_2$  (n =1 ou 2) e associados ao ânion  $(CF_3SO_2)_2N^-$  (**3e-g**) são estáveis, fornecem quantitativamente os correspondentes produtos hidrogenados  $Cy_n(CH_2)_nMI.NTf_2$  **4a-c** (condições reacionais: 100 h; catalisador (líquido iônico/catalisador = 100/1 em massa), Rh ou Pd; 70-90°C; 30-50 atm de hidrogênio) (Figura 49).

A Figura 49 mostra a reação de hidrogenação dos LIs **3f** e **3g** (20 mmol) com o catalisador de paládio sob carbono (5%) numa proporção LI/catalisador = 100/1 em massa a 70 °C para **3f** e 90 °C para **3g**, sob 50 atm (pressão inicial) de hidrogênio molecular.



**Figura 49.** Curva de conversão da hidrogenação de **3f** (o) e **3g** (●) (20 mmol) a **4b** e **4c**, respectivamente a 70°C para **3f** e 90°C para **3g** sob 50 atm (pressão inicial) de hidrogênio com catalisador Pd/C (5%).

Dentre os catalisadores testados [Rh/C (5%), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%), Pd-Ru/C (1 e 5%) e Pd/C (5%)] nas reações de desidrogenação dos sais Cy<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-mim.NTf<sub>2</sub>, o catalisador Pd/C (5%) foi o mais eficaz na produção de hidrogênio molecular. Os experimentos de desidrogenação foram conduzidos num reator em U contendo os sais e o catalisador e conectado a um detector DCT, aquecendo-se a mistura reacional a uma taxa de 10 °C / min. A Figura 50 apresenta os resultados da conversão da reação de desidrogenação utilizando o catalisador Pd/C (5%).



**Figura 50.** Reações de desidrogenação dos compostos **4b** (o) e **4c** (•) na presença de Pd/C (5%). Sal imidazólio / catalisador = 100/1 em massa, taxa de aquecimento de 10 °C/min., purga de argônio de 25 mL/min.

A condução da reação de desidrogenação com Pd/C (5%) sob atmosfera inerte é de fundamental importância para evitar a decomposição do sal. A geração de hidrogênio molecular inicia-se para os compostos **4a-c** Cy<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-mim.NTf<sub>2</sub> em cerca de 230 °C, atingindo a 300 °C taxas de conversão de 60%, 60% e 40% para os líquidos iônicos Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-mim.NTf<sub>2</sub> **3e**, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-mim.NTf<sub>2</sub> **3f** e Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-mim.NTf<sub>2</sub> **3g**, respectivamente. Não houve decomposição detectável por experimentos de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C. Após o tempo de 50 minutos, a produção de hidrogênio molecular decresce, provavelmente devido à separação do catalisador da fase orgânica. Somente a temperaturas superiores a 310 °C observa-se uma decomposição da mistura reacional, sendo que, a 350 °C observa-se uma significativa decomposição pela análise de ATG (Figura 84 em anexo).

Os sais **3e**, **3f** e **3g** resultantes do processo de desidrogenação podem facilmente ser hidrogenados novamente a  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  **4a**,  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  **4b** e  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  **4c**, respectivamente, fechando um ciclo de hidrogenação/desidrogenação.

Demonstrou-se assim que as combinações dos sais de imidazólio  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  **4a**,  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  **4b** e  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  **4c** com o catalisador clássico Pd/C (5%) podem adicionar reversivelmente 6-12 átomos de hidrogênio por par iônico (1,2% em massa de hidrogênio para **4a-b** e 2,2% em massa de hidrogênio para **4c**), constituindo-se em materiais alternativos para dispositivos de estocagem química de hidrogênio. O tempo necessário para as reações de hidrogenação (100 horas) e as temperaturas necessárias para promover as desidrogenações (230-300°C) são altos, mas convém ressaltar que o sal  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  contém incorporados, à temperatura e à pressão ambiente, cerca de  $30 \text{ g.L}^{-1}$  de hidrogênio. Este valor é o dobro do que se obtém na prática industrial de compressão de hidrogênio ( $15 \text{ g.L}^{-1}$  a 350 atm).

A reação de hidrogenação dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  **3e**,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  **3f** e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{-mim.NTf}_2$  **3g** realizada com o catalisador de Rh/C (5%) foi realizada a 70°C e 50 atm de  $\text{H}_2$  com tempo reacional de 104, 106 e 110 horas para os líquidos iônicos **3e**, **3f** e **3g**, respectivamente, com 100 % de conversão verificada por RMN de  $^1\text{H}$ . Quando realizou-se a reação de hidrogenação nas mesmas condições reacionais acima na presença de 1 mL de isopropanol a reação de hidrogenação do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  converteu 100 % após 24 horas de reação. Porém, a presença de solvente não é desejável para o ciclo hidrogenação/desidrogenação em função dos inconvenientes anteriormente relatados, tais como: volatilidade; baixa densidade e inflamabilidade.

A reação de hidrogenação dos líquidos iônicos  $\text{Ph}_n(\text{CH}_2)_n\text{-mim.SO}_3\text{CH}_3$  **2a-d** com o catalisador Rh/C (5%), mostrou ser extremamente lenta comparado com as hidrogenações dos líquidos iônicos  $\text{Ph}_n(\text{CH}_2)_n\text{-mim.NTf}_2$  **3e-g**, pois o melhor resultado apresentou uma conversão de 35 % após 10 dias de reação a 5 atm de  $\text{H}_2$  e 70 °C para o líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.SO}_3\text{CH}_3$  **2c**, possivelmente devido a uma forte interação do líquido iônico com o catalisador (ânion coordenante).

Utilizando-se o catalisador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%) na reação de hidrogenação do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  não detectou-se a formação de produto hidrogenado por RMN

de  $^1\text{H}$  após 240 horas. Em contrapartida, realizando-se a reação de desidrogenação do líquido iônico  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  neste catalisador mediante aquecimento da temperatura ambiente até  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), onde permaneceu por mais 20 minutos, resultou-se numa conversão de 55% após 50 minutos de reação, analisado por RMN  $^1\text{H}$ .

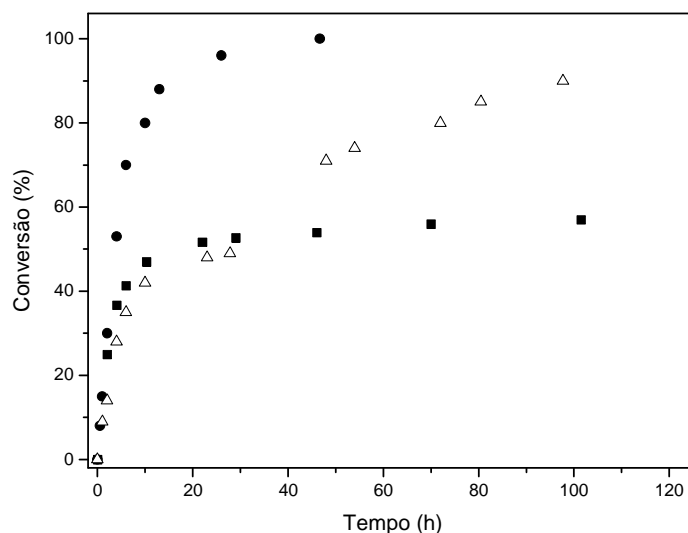
O catalisador de Pd-Ru/C (1 e 5%) realizou a reação de hidrogenação do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  com conversão de 100% (analisado por RMN  $^1\text{H}$ ) após 125 horas. Porém, na reação de desidrogenação do líquido iônico  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{-mim.NTf}_2$  mediante aumento da temperatura ambiente até  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), onde permaneceu por mais 20 minutos, obteve-se uma conversão de apenas 17% após 50 minutos de reação (observado por RMN  $^1\text{H}$ ).

Testou-se também neste processo de hidrogenação/desidrogenação a performance de nanopartículas de irídio(0) preparadas *in situ* a partir da redução do precursor organometálico  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (cod=1,5-ciclooctadieno) disperso no líquido iônico. A reação de hidrogenação de  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  pôde ser executada a  $70^\circ\text{C}$  e a 5 atm de hidrogênio, rendendo o correspondente sal hidrogenado  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  com 95% de rendimento após 140 horas de reação. A reação de hidrogenação de  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  realizada a  $70^\circ\text{C}$  e a 5 atm de hidrogênio, rendeu o correspondente sal hidrogenado  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  com 85% de conversão após 140 horas de reação. A reação de hidrogenação de  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  realizada a  $90^\circ\text{C}$  e a 5 atm de hidrogênio, rendeu o correspondente sal hidrogenado  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  com 60% de rendimento após 140 horas de reação. A reação de desidrogenação do líquido iônico  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  regenerou o sal  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  mediante aquecimento com nanopartículas de Ir(0) da temperatura ambiente até  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de  $0,1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), onde permaneceu por mais 20 minutos, com conversão de 65%.

A conversão aumentou consideravelmente utilizando-se a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  ao invés de  $75^\circ\text{C}$  conforme as condições reacionais anteriores: IL/Ir = 75  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  **3e**,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **3f** ou 37.5  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  **3g** LI/Ir = 75 razão molar e 4 atm (pressão constante) de hidrogênio molecular. Para obter a mesma relação de ligações duplas a serem hidrogenadas, nós usamos uma concentração dobrada de nanopartículas de Ir(0) com o LI **1b** devido a presença de dois grupamentos aromáticos pois os outros dois LIs (**1a**, **1c**) contem somente um grupamento aromático.

Em todos os casos, as nanopartículas de Ir(0) foram caracterizadas por MET no início da formação das nanopartículas (~ 10 min; tempo requerido para a solução passar da cor laranja para preta. Entretanto, não foram verificadas diferenças significativas no tamanho das partículas antes e depois da catálise.

Nossos resultados concernentes a hidrogenação dos LIs **3e-g** catalisados por nanopartículas de Ir(0) são mostradas na Figura 51.



**Figura 51.** Reações de hidrogenação dos LIs a) (●)Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> LI/Ir = 75, b) (■)Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> LI/Ir = 75 and c) (Δ) Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> LI/Ir = 37,5 (razão molar) catalisado por nanopartículas de Ir(0) com pressão constante de 4 atm de hidrogênio molecular a 100 °C. A conversão foi determinada pela análise de RMN de <sup>1</sup>H.

A conversão das reações de hidrogenação dos LIs foi monitorada por análises de RMN de <sup>1</sup>H retirando alíquotas em tempos regulares e dissolvendo em Acetona-*d*<sub>6</sub>. A conversão foi determinada usando os hidrogênios C2-H do anel imidazólio como padrão interno nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H.

Conforme mostrado na Figura 51, o melhor sistema catalítico na reação de hidrogenação foi verificado com o LI Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> obtendo 100% de conversão num tempo reacional de 47 h. Enquanto, para o LI Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> uma conversão de 90% foi verificada em 98 horas de reação. Entretanto, na reação com o LI Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub>

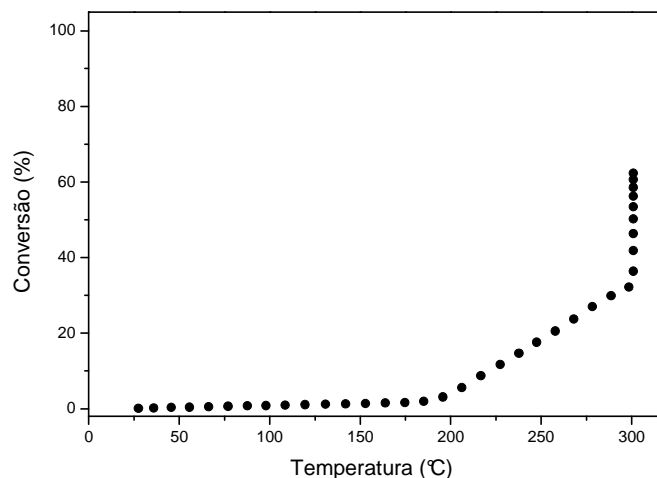
somente uma conversão de 57% foi obtida num tempo reacional de 100 horas, sugerindo provavelmente que esta reação segue um equilíbrio termodinâmico.

Notavelmente, exceto para o LI  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ , as nanopartículas de Ir(0) mostraram melhores resultados na reação de hidrogenação dos LIs quando comparado com os resultados obtidos pelo catalisador de paládio sob carbono (5%). Estes resultados podem ser atribuídos pela larga superfície/volume das nanopartículas que resulta numa larga área superficial, aumentando o número de sítios ativos o que é ideal em catálise.

Conforme já relatamos anteriormente a reação de hidrogenação do LI **3f**  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  a 75 °C e 4 atm de hidrogênio molecular resulta numa conversão de 70% para o produto  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **4b** após 90 horas. Como esperado, a conversão a esta temperatura foi inferior a reação realizada a 100°C.

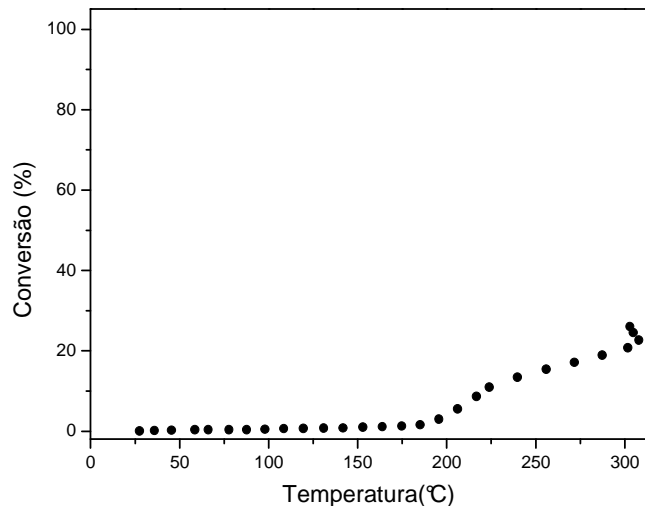
Após as reações de hidrogenação, as amostras contendo nanopartículas de Ir(0) e LIs **4**, totalmente ou parcialmente puros, foram testados em reações de desidrogenação gerando hidrogênio molecular e regenerando os LIs **3**. Amostras de 20-40 mg das misturas foram colocadas então no reator tipo-U que estava conectado a um DCT e aquecido de 25 °C para 300°C durante 50 minutos sob fluxo de argônio. A geração de hidrogênio começa em 200°C para os LIs **4a**  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  e **4b**  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  e 150°C para **4c**  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ , mas a 300°C verifica-se uma conversão na faixa de 28-64% sem decomposição do LI determinado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . As reações de desidrogenação dos LIs sempre foram realizadas sob atmosfera inerte para evitar a decomposição dos LIs. Entretanto, como observado pelas análises de TGA, a decomposição dos LIs começa acima de 330 °C. Contudo, um similar comportamento de decomposição foi observado na presença do catalisador.





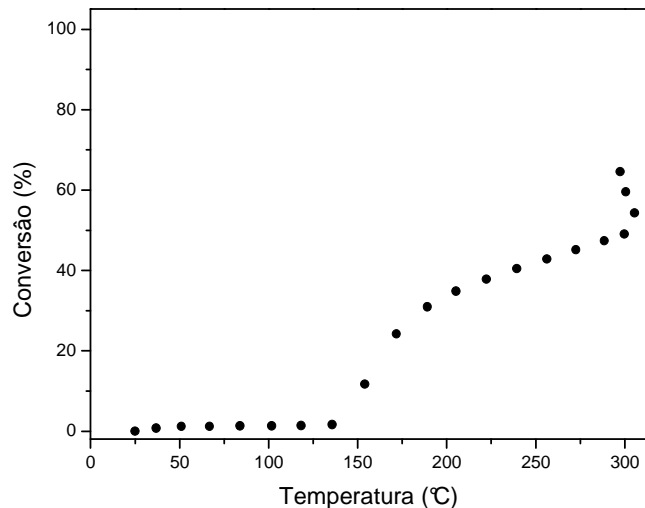
**Figura 52.** Desidrogenação do LI **4b**  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  com nanopartículas de Ir(0) durante 50 minutos usando um reator tipo-U sob fluxo de argônio de 25 mL/minutos. O aquecimento foi realizado de 25 °C a 300 °C (aquecimento de 10 °C/min) e o sistema foi mantido a 300°C por 20 minutos.

Como observado no experimento de hidrogenação, o LI contendo 3 espaçadores  $\text{CH}_2$  e aquele com o grupamento bifenil mostraram altas conversões também na etapa da desidrogenação resultado em 62 e 64%, respectivamente. Contudo, o sistema (LI  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **4c** com nanopartículas de irídio) podem armazenar  $30\text{gL}^{-1}$  de hidrogênio a pressão atmosférica, o qual é duas vezes maior do que o hidrogênio na forma de gás comprimido que retêm ( $15\text{g L}^{-1}$  a 350 atm). Estes resultados indicam que os dois compostos citados acima tem potencial para armazenar hidrogênio. Os compostos **3** recuperados pelo processo de desidrogenação podem ser facilmente hidrogenados para os LIs **4**, e o processo pode ser repetido sem nenhuma decomposição detectável por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 53.** Desidrogenação do LI  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  **4a** com nanopartículas de Ir(0) durante 50 minutos usando um reator tipo-U sob fluxo de argônio de 25 mL/minutos. O aquecimento foi realizado de 25 a 300°C (aquecimento de 10°C/min) e o sistema foi mantido a 300°C por 20 minutos.

Pode-se inferir que com o aumento do número de carbonos ocorre um aumento da velocidade de hidrogenação dos compostos **3e** e **3f**, da mesma forma, ocorre um aumento da velocidade de desidrogenação dos compostos **4a-c**. Observa-se que a presença de um grupamento fenil adicional ao invés de um hidrogênio, com o mesmo número de carbonos espaçadores ( $n = 2$ ), aumenta a velocidade de hidrogenação. De maneira semelhante, o produto hidrogenado com um grupamento cicloexil (**4c**) adicional desidrogena com uma velocidade maior que o LI (**4a**) e começa a desidrogenar a temperatura bem mais baixa (150°C) comparado com o líquido iônico **4a** (200°C).

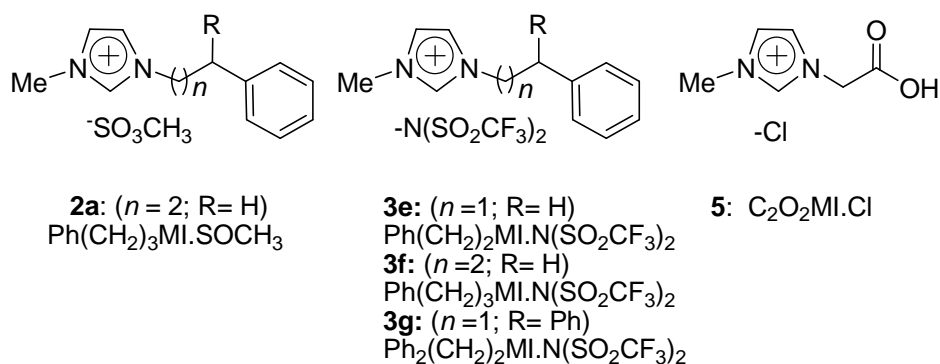


**Figura 54.** Desidrogenação do LI  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  **4c** com nanopartículas de Ir(0) durante 50 minutos usando um reator tipo-U sob fluxo de argônio de 25 mL/minutos. O aquecimento foi realizado de 25 °C a 300 °C (aquecimento de 10 °C/min) e o sistema foi mantido a 300 °C por 20 minutos.

O tempo da reação de hidrogenação (100 h) e à temperatura de desidrogenação (230-300°C) são relativamente altos. Como já salientado por Jensen e Goldman, a alta endotermicidade do processo de desidrogenação de alcano (a entalpia de desidrogenação típica de alcanos está na ordem de 28-30 kcal mol<sup>-1</sup>) é, obviamente, um fator chave envolvido no desafio de desenvolver catalisadores de desidrogenação de alcanos<sup>257</sup>. No entanto, índices razoáveis de produtos desidrogenados podem ser obtidos ainda que a entropia de reação não faça qualquer contribuição no estado de transição<sup>258</sup>. É evidente que uma concentração significativa do produto de desidrogenação só pode ser gerado ao ocorrer a liberação de hidrogênio molecular, permitindo que a entropia predomine sobre a entalpia. Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho (**3e-g** e **4a-c**) possuem uma baixa solubilidade com hidrogênio molecular, explicando o fato de as reações de hidrogenação possuírem um tempo reacional bastante longo. Entretanto, as reações de desidrogenação são favorecidas por este fator de solubilidade aliado ao fator entrópico (nas condições utilizadas) apresentando um tempo reacional bastante curto<sup>259-261</sup>.

## 5.4. RESULTADOS DE ELETROQUÍMICA E DE BATERIAS

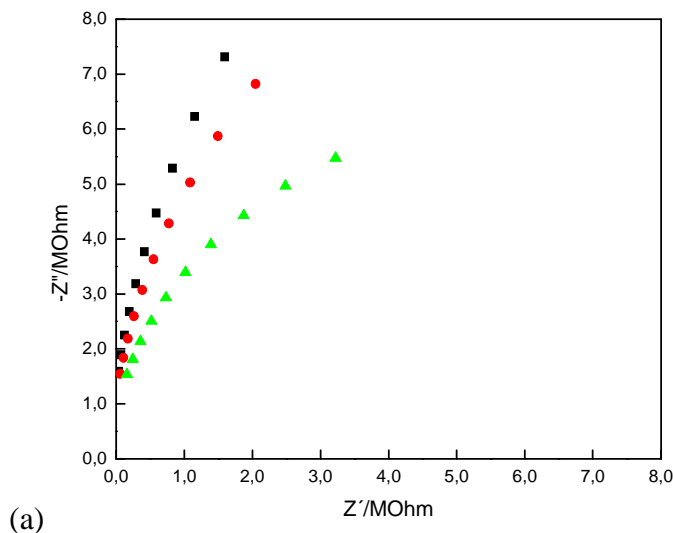
Neste subcapítulo serão apresentados os resultados dos líquidos iônicos (LIs) investigados nas análises eletroquímicas, os líquidos iônicos podem ser divididos em duas classes: (1) LI  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI}.\text{SO}_3\text{CH}_3$ : hidrofílico e (2) LIs  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI}.\text{NTf}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI}.\text{NTf}_2$ ,  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI}.\text{NTf}_2$ : hidrofóbicos. O sólido iônico (SI)  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI}.\text{Cl}$  com a funcionalidade de ácido carboxílico  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI}.\text{Cl}$  **5** também foi investigado nas análises eletroquímicas e previamente reportado na literatura<sup>255</sup>.



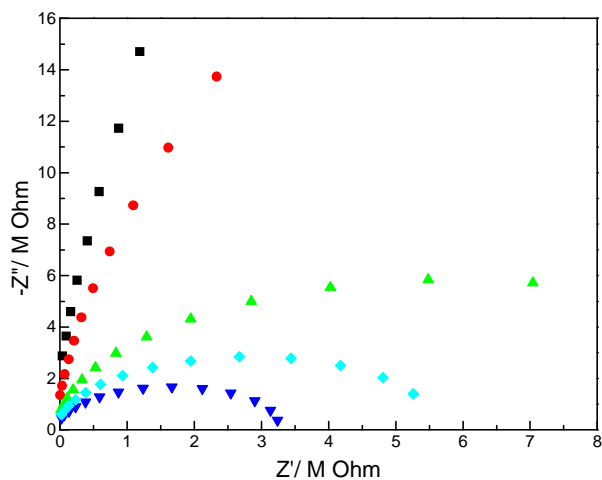
**Figura 55.** Líquidos iônicos **1** e **2** e sólido iônico **3** utilizados neste trabalho.

### 5.4.1. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Nas análises de espectroscopia de impedância foram observados semicírculos completos com temperaturas mais altas com o sólido iônico  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI}.\text{Cl}$  e semicírculos incompletos como no caso do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI}.\text{NTf}_2$  que pode ser observado na Figura 56.



(a)



(b)

**Figura 56.** (a)Espectro de Impedância do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  a 19 °C (preto), 26 °C (vermelho) e 42 °C (verde); (b) Espectro de Impedância do  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$  a 5 °C (preto), 17 °C (vermelho), 31 °C (verde), 34 °C (azul claro) e 42 °C (azul marinho).

Os valores de ( $R_p$ ) foram determinados pelos semicírculos de impedância obtidos. Para todos os líquidos iônicos e sólido iônico investigados, o  $R_p$  diminui com o aumento da temperatura. E, a equação 25 foi usada para converter os valores de  $R_p$  em condutividade iônica ( $\sigma$ ), onde  $l$  e  $A$  representam o comprimento e a área superficial do eletrodo de trabalho de platina, respectivamente<sup>262</sup>.

$$\sigma = \frac{1}{R_p} k \quad (k = l/A) \quad (25)$$

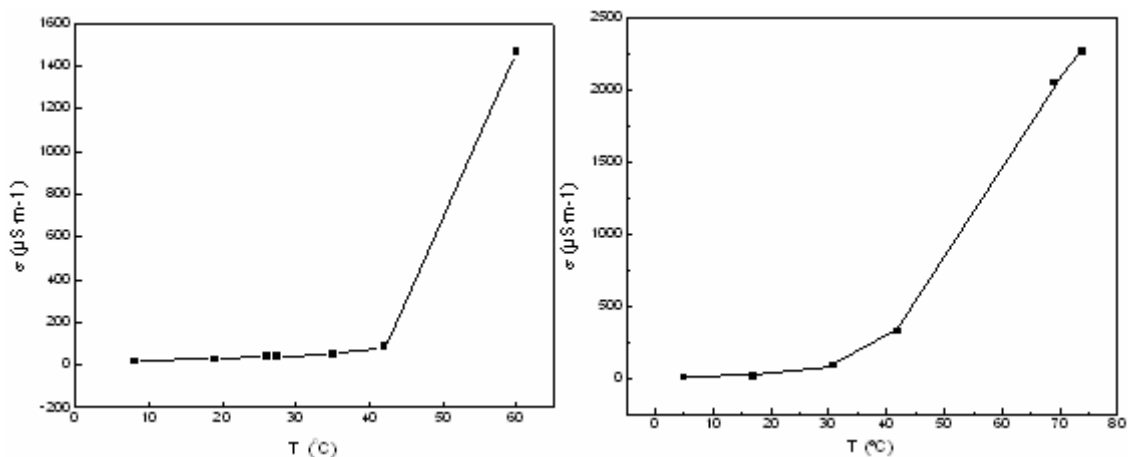
A Tabela 17 mostra que o sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl apresenta a melhor condutividade dentre os líquidos iônicos e sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl testados.

**Tabela 17.** Condutividade do sólido iônico ou líquidos iônicos.

#	LI ou SI*	$\sigma$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )
1	[PhC <sub>3</sub> MIm][SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ]	12
2	[PhC <sub>3</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	3,6
3	[Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	1,4
4	[PhC <sub>2</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	6,7
5	[C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MIm][Cl]	500

\*Condutividade dos líquidos iônicos e sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl à temperatura ambiente.

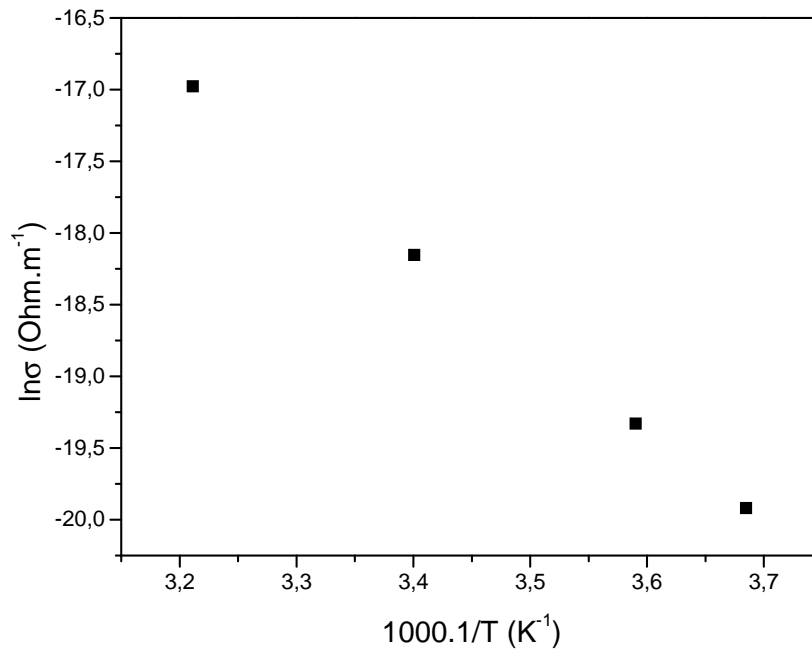
A Figura 57 mostra as condutividades iônicas do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e do sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl a diferentes temperaturas. A mesma correlação de condutividade iônica foi observada para os líquidos iônicos **2a** e **3e-g**. Temperaturas altas resultaram em condutividades iônicas maiores. Assim, o transporte de espécies envolvidas na reação de transferência de carga é dependente da temperatura. Assim, a condutividade iônica foi caracterizada por duas temperaturas dependentes: (1) pequeno aumento da condutividade na faixa de temperaturas altas; e (2) grande aumento da condutividade na faixa de temperaturas mais altas. No caso do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> e do sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl, estas dependências mostraram uma intersecção em 42 °C, a qual indica, que a reação eletroquímica é afetada diferentemente antes e depois desta temperatura.



**Figura 57.** Condutividade iônica do líquido iônico  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (Direita) e do sólido iônico  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl}$  (Esquerda).

Temperaturas altas resultam em altas condutividades, mostrando claramente duas faixas de temperaturas distintas. As condutividades iônicas observadas são devido aos processos de transferência de carga do oxigênio em direção a superfície do eletrodo de patina, uma vez que, os experimentos foram realizados na presença de oxigênio atmosférico.

Os dados experimentais de condutividade iônica na faixa de temperaturas baixas fitam a equação de Arrhenius 26, onde  $E_a$  é a energia de ativação para o processo de transferência de carga. A Figura 58 mostra a condutividade de Arrhenius plotada para o  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  e a energia de ativação calculada pela fórmula de Arrhenius está apresentada na Tabela 18. Os LIs hidrofílicos mostram a maior energia de ativação de transferência de carga, a qual diminui na ordem:  $\text{C}_2\text{O}_2\text{MI.Cl} > \text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2 > \text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2 > \text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$ . Entretanto, é importante lembrar que a energia de ativação foi medida na presença de oxigênio atmosférico. Os valores de 51,6 kJ/mol (0,53 eV) para 110 kJ/mol (1,14 eV) são próximos aqueles observados pelo processo de transferência do oxigênio em superfícies de óxidos policristalinos<sup>263</sup>, compostos LSCF-SDC<sup>264</sup> e eletrodos multi-metálicos<sup>265</sup>.



**Figura 58.** Gráfico da condutividade de Arrhenius do líquido iônico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub>.

Aparentemente, os processos de transferência de carga são devido a reações eletroquímicas do oxigênio molecular na superfície do eletrodo<sup>266</sup>.

$$\ln \sigma = \ln \sigma^0 - \frac{E_a}{RT} \quad (26)$$

Os valores da energia de ativação (E<sub>a</sub>) foram obtidos a partir da equação:

$$E_a = R \cdot X \quad (27)$$

Onde:

X = Coeficiente angular da equação da reta: Y = AX + B

R = 8,31KJ/mol.k



**Tabela 18.** Energia de ativação, intersecção da condutividade iônica e ponto de fusão dos líquidos iônicos e sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl.

#	LIs e SI	Ea (kJ/mol) <sup>a</sup>	Ea (eV) <sup>a</sup>	T <sub>int</sub> (°C) <sup>b</sup>	P <sub>f</sub> (°C) <sup>c</sup>
1	Ph <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	73,7	0,76	40	62
2	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	51,6	0,53	42	50
3	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MIm][NTf <sub>2</sub> ]	56,6	0,58	28	41
4	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl	110	1,14	42	204 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Energia de ativação calculada pela fórmula de Arrhenius. <sup>b</sup> Intersecção das faixas de alta e baixa temperatura. <sup>c</sup> Ponto de fusão determinado pelo calorímetro DSC. <sup>d</sup> Referência 255.

Os pontos de fusão dos LIs **2a** e **3e-g** e SI **5** foram determinados pelo calorímetro DSC 2010 e foram comparados com os pontos de intersecção das duas faixas de temperaturas (Tabela 18). Entretanto, as temperaturas de intersecção dos LIs e SI, determinados pelos gráficos de condutividade iônica (por exemplo Fig. 4), foram inferiores aos determinados pelo ponto de fusão do calorímetro DSC 2010. Especialmente, o sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl mostrou uma temperatura de intersecção (42 °C) inferior ao ponto de fusão (204 °C). Os líquidos iônicos não fundiram no início da segunda faixa de temperatura. Este comportamento levou-nos a inferir que o rápido aumento na condutividade iônica deveria estar associado a difusão do oxigênio molecular dentro do cristal. Uma possível explicação poderia ser um aumento no comportamento fluxional/fenômeno de reorientação no estado sólido, o qual aumenta a difusão do oxigênio molecular<sup>267, 268</sup>. Isto foi suportado pelo baixo grau de organização do Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> observado a 25 °C pela difração de Raio-X, e dados de alta qualidade somente foram obtidos a -100 °C devido a uma organização mais definida.

#### 5.4.2. APLICAÇÃO DOS LIS 2A E 3E-G E SI 5 EM BATERIAS

Baseado nos resultados da tabela 18 verifica-se que o sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl apresenta a melhor condutividade dentre os líquidos iônicos e sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl testados. Portanto, utilizou-se o sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl para realizar os estudos eletroquímicos aplicados em pilhas.

Um estudo sistemático de diferentes proporções de LIs e SIs com quinona mostrou que a melhor relação encontrada foi a proporção de 50% em massa do SI **5** C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl e 50% em massa de quinona e adição de 96 mg de água a mistura. Sendo que o sólido iônico hidrofílico Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> foi utilizado para a ponte salina em todos os casos, bem como, também a quantidade de 50 mg da mistura preparada (Tabela 19).

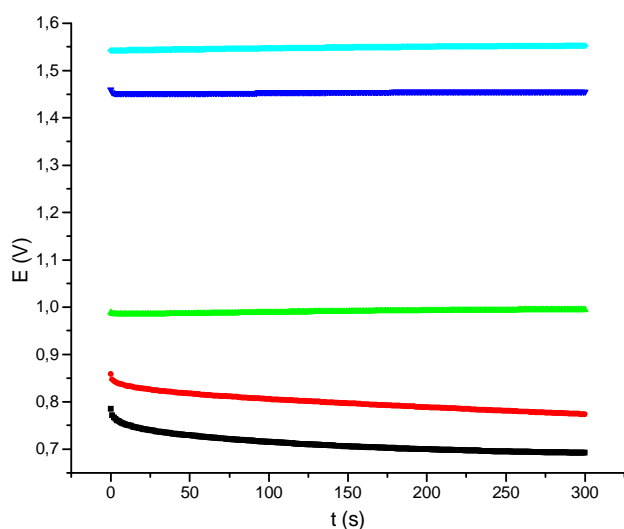
**Tabela 19.** Otimização da pilha de sólido iônico com quinona

#	Proporção SI : Quinona : ZnSO <sub>4</sub>	$\sigma$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )
1	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl 1:1 Quinona	88,4
2	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl 1:1 Quinona*	34000
3	10 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl : 10ZnSO <sub>4</sub> : 80 Quinona	0,44
4	10 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl : 10ZnSO <sub>4</sub> : 80 Quinona*	2,5
5	10 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl : 90 Quinona	40
6	10 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MI.Cl : 90 Quinona*	1000

Utilizou-se 50 mg da mistura sólido iônico/quinona nas diferentes proporções investigadas à temperatura ambiente.\* Adição de 12 mg de água a mistura.

#### 5.4.2.1. Cronopotenciometria

Diante das boas condutividades iônicas observados para os líquidos iônicos **2a** e **3e-g** e para o sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.C **5**, começou-se a investigar a viabilidade da sua utilização em baterias. Realizou-se as análises de cronopotenciometria utilizando-se uma corrente de 5  $\mu\text{A}$ . Verificou-se que o sistema que obteve a melhor performance comparado com a pilha comercial Rayovac<sup>®</sup>, foi o sistema de uma mistura de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água (Figura 59).

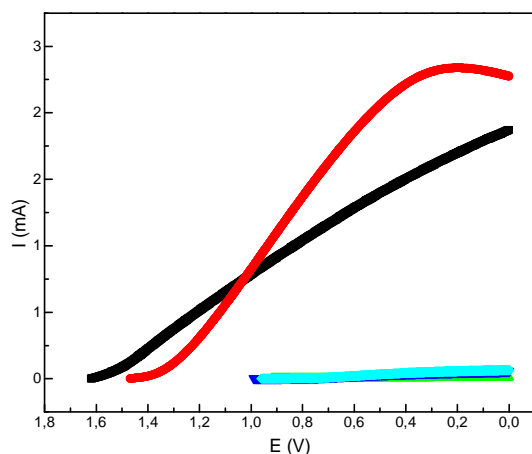


**Figura 59.** Cronopotenciometria utilizando uma corrente de 5  $\mu$ A da mistura de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água. Sólidos iônicos: C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl (linha azul marinho); Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (linha vermelho); Ph<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (linha preta); Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MI.NTf<sub>2</sub> (linha verde) e material da pilha rayovac (linha cor azul claro).

Analisando-se o gráfico de cronopotenciometria realizado com uma corrente de 5  $\mu$ A e a mesma proporção de todas as misturas (250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água) verifica-se claramente que o sistema empregando o sólido iônico C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MI.Cl tem um enorme potencial para uso em pilhas convencionais. Uma vez que, o potencial se mantém, com o decorrer do tempo, da mesma forma que o material da pilha rayovac<sup>®</sup>.

#### 5.4.2.2. Voltametria linear

A análise de voltametria linear (0,01V/s) mostra o gráfico da corrente em mA versus o potencial onde também observa-se uma similaridade com a pilha rayovac (Figura 60).

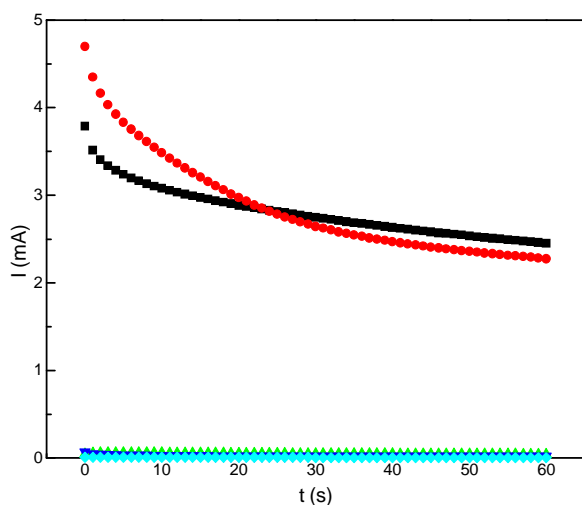


**Figura 60:** Voltametria linear utilizando-se 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água (0,01V/s). Sólidos iônicos:  $C_2O_2MI.Cl$  (vermelho);  $Ph(CH_2)_3MI.NTf_2$  (cor azul claro);  $Ph_2(CH_2)_2MI.NTf_2$  (verde);  $Ph(CH_2)_2MI.NTf_2$  (azul marinho) e material da pilha rayovac (cor preta).

O programa de potencial aplicado ao sistema induz a um processo de descarga da pilha. Como se observa na figura 55, a resposta do sistema contendo o SI  $C_2O_2MI.Cl$  como eletrólito é surpreendentemente rápida. Este fato corrobora a idealidade do uso do sistema Zn (reação anódica) e quinona/hidroquinona (reação catódica) nas baterias comerciais. É importante salientar a ineficiência dos outros LIs (sólidos à temperatura ambiente).

#### 5.4.2.3. Cronoamperometria

E a análise de cronoamperometria realizado num potencial de 0 V (curto) mostrou definitivamente que esta pilha realmente tem um excelente desempenho, mostrando um perfil de descarga análogo ao da pilha Rayovac<sup>®</sup> como pode ser visto na Figura 61.

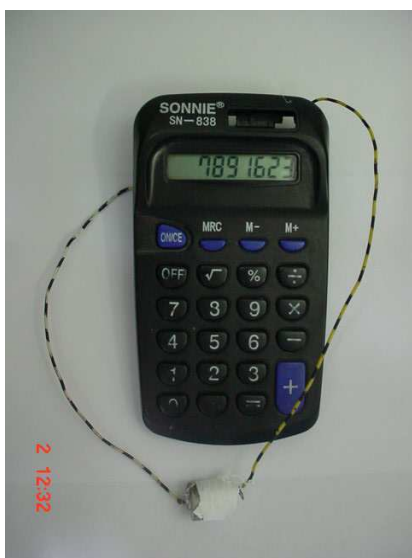


**Figura 61:** Cronoamperometria 0 V utilizando-se uma mistura de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água. Sólidos iônicos:  $C_2O_2MI.Cl$  (vermelho);  $Ph(CH_2)_3MI.NTf_2$  (cor verde);  $Ph_2(CH_2)_2MI][NTf_2]$  (azul claro);  $Ph(CH_2)_2MI.NTf_2]$  (azul marinho) e material da pilha rayovac (cor preta).

Os mesmos comentários referentes a voltametria linear são válidos para a técnica da cromoamperometria na condição de curto circuito. Como se observa na Figura 61, o sólido iônico  $C_2O_2MI.Cl$  apresenta uma resposta de descarga excelente comparado com os outros líquidos iônicos (sólidos à temperatura ambiente).

#### 5.4.2.4. Teste prático da pilha

E por fim realizou-se um teste prático onde obteve-se o resultado satisfatório de verificar o funcionamento de uma calculadora com a pilha desenvolvida na proporção de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água. Potencial (E) de 1,47 V desta pilha elaborada (Figura 62).



**Figura 62.** Foto de uma calculadora operando com uma pilha (proporção da pilha: 50% em massa de líquido iônico; 50% em massa de sólido iônico  $C_2O_2MICl$  e adição de 12 mg de água a esta mistura). Potencial (E) de 1,47 V desta pilha elaborada.

A bateria teve um tempo de meia vida de 20 dias sendo ligada diariamente por um tempo de 30 segundos.

## 6. CONCLUSÃO

---

O presente trabalho de reservatórios moleculares de hidrogênio baseado em líquidos iônicos pode ser uma solução possível e bastante promissora para o problema que se refere ao armazenamento de hidrogênio. Uma vez resolvido este problema, o hidrogênio constitui uma alternativa energética (veicular) viável e capaz de substituir o atual sistema poluente de combustíveis fósseis.

Os sais imidazólios  $Cy_n(CH_2)_n.MI.NTf_2$  **4a-c** demonstraram ser materiais capazes de estocar quimicamente quantidade significativa de hidrogênio (1,2% em massa de hidrogênio para  $Cy(CH_2)_2.MI.NTf_2$  **4a** e  $Cy(CH_2)_3.MI.NTf_2$  **4b** e 2,2% em massa de hidrogênio para  $Cy_2(CH_2)_2.MI.NTf_2$  **4c**, em sucessivas reações reversíveis de hidrogenação/deshidrogenação com o catalisador adequado. Convém ressaltar que o sal  $Cy_2(CH_2)_2.MI.NTf_2$  contém incorporado, à temperatura e à pressão ambiente, cerca de  $30\text{ gL}^{-1}$  de hidrogênio. Este valor é o dobro do que se obtém na prática industrial de compressão de hidrogênio ( $15\text{ g L}^{-1}$  a 350 atm).

O processo hidrogenação/deshidrogenação foi testado com catalisadores clássicos e heterogêneos comercialmente disponíveis. Portanto, catalisadores mais eficientes poderão ser desenvolvidos em um curto espaço de tempo. Devido às suas vantajosas propriedades, tais como: pressão muito baixa de vapor, densidade alta e estabilidade térmica, quase imiscível com hidrogênio e não-inflamável, líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio (**3e-g** e **4a-c**) apresentam grande potencialidade no aspecto que se refere à estocagem reversível de hidrogênio.

Os resultados de eletroquímica obtidos foram satisfatórios, pois primeiramente descobrimos líquidos iônicos (sólidos à temperatura ambiente) e um sólido iônico com condutividades boas, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Temperaturas altas resultam em altas condutividades, mostrando claramente duas faixas de temperaturas distintas. As condutividades iônicas observadas são devido aos processos de transferência de carga do oxigênio em direção a superfície do eletrodo de patina.

Posteriormente, estes resultados nos possibilitaram investigar o desenvolvimento de pilhas comuns utilizando estes materiais sólidos. Os resultados das análises de potenciometria, voltametria cíclica linear e amperometria nos permitiram concluir que a pilha composta de 250 mg (42%) de líquido iônico de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio; 250 mg (42%) de quinona e 96 mg (16%) de água, possui um desempenho



semelhante ao da pilha comum da marca rayovac<sup>®</sup>. O líquido iônico cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio **5** tem potencial para rápida biodegradabilidade e em altos níveis<sup>269</sup>.

Estes resultados possibilitam uma alternativa ao atual sistema de metais tóxicos que são utilizados nas pilhas e jogados no lixo de forma indiscriminada pela população, e conseqüentemente, isto resulta numa melhora da qualidade de vida principalmente das pessoas mais pobres e leigas que não tem conhecimento dos perigos destes materiais tóxicos.

O argumento geralmente apresentado contra o uso de líquidos iônicos é seu custo de produção elevado. Este custo realmente ainda é elevado, na configuração atual, mas não inclui os custos com a despoluição do Mercúrio que a população joga no lixo, que serão inevitavelmente pagos com impostos dos contribuintes que optaram por uma alternativa mais barata no imediato. Utilizando o líquido iônico de imidazólio derivado do ácido carboxílico o custo é diminuído drasticamente, pois o ácido 2-cloroacético (derivado do ácido acético) é extremamente barato comparado com os demais reagentes convencionais para a preparação dos líquidos iônicos. Além disso, estima-se que o custo dos líquidos iônicos diminuirá com a tecnologia incremental.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353.
- <sup>2</sup> Sorensen, B. *Hydrogen and Fuel Cells*, Elsevier Academic Press, Boston, **2004**.
- <sup>3</sup> de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 728.
- <sup>4</sup> Ferey, G. *Nature* **2005**, *436*, 187.
- <sup>5</sup> Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. *Science* **1999**, *286*, 1127.
- <sup>6</sup> Chen, P.; Wu, X.; Lin, J.; Tan, K. L. *Science* **1999**, *285*, 91.
- <sup>7</sup> Patchkovskii, S.; Tse, J. S.; Yurchenko, S. N.; Zhechkov, L.; Heine, T.; Seifert, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10439.
- <sup>8</sup> Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121.
- <sup>9</sup> Marder, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116;
- <sup>10</sup> Stephens, F. H.; Pons, V.; Baker, R. T. *Dalton Trans.* **2007**, 2613.
- <sup>11</sup> Keaton, R. J.; Blacquiere, J. M.; Baker, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844.
- <sup>12</sup> Stephens, F.H.; Baker, R. T.; Matus, M.H.; Grant, D. J.; Dixon, D.A. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746.
- <sup>13</sup> Bluhm, M. E.; Bradley, M. G.; Mark, G.; Butterick R.; Kusari, U.; Sneddon, L. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748.
- <sup>14</sup> Lee, H.; Lee, J. W.; Kim, D. Y.; Park, J.; Seo, Y. T.; Zeng, H.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A. *Nature* **2005**, *434*, 743.
- <sup>15</sup> Mao, W. L.; Mao, H. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 708.
- <sup>16</sup> Wang, Y. G.; Shah, N.; Huffman, G. P. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 1429.
- <sup>17</sup> Wang, Y. G.; Shah, N.; Huffman, G. P. *Catal. Today* **2005**, *99*, 359.
- <sup>18</sup> Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 3773.
- <sup>19</sup> Dupont, J.; Spencer, J. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 5296.
- <sup>20</sup> Smiglak, M.; W. Reichert, M.; Holbrey, J. D.; Wilkes, J. S.; Sun, L.; Thrasher, J. S.; Kirichenko, K.; Singh, S.; Katritzky, A. R.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2006**, 2554.
- <sup>21</sup> Earle, M. J.; Esperanca, J.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831.
- <sup>22</sup> Wasserscheid, P. *Nature* **2006**, *439*, 797.

- <sup>23</sup> Yano, M.; Fujitani, S.; Nishio, K.; Akai, Y.; Kurimura, M. *J. Power Sources* **1998**, *74*, 129.
- <sup>24</sup> Zhao, S.; An, H.; Chen, S. *J. Power Sources* **1998**, *76*, 218.
- <sup>25</sup> Yang, F.; Jiao, L.; Shen, Y.; Xu, X.; Zhang, Y.; Niu, L. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *608*, 78.
- <sup>26</sup> Matsumi, N.; Sugai, K.; Miyake, M.; Ohno, H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6924.
- <sup>27</sup> Néouze, M-A.; Bideau, J. L. ; Gaveau, P.; Bellayer, S. ; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931.
- <sup>28</sup> Lewandowski, A.; Świdarska, A. *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 579.
- <sup>29</sup> Aldabó, R. *Célula Combustível a Hidrogênio*, São Paulo, Artliber, **2004**.
- <sup>30</sup> Weast, R.C. Handbook of chemistry and physics, 57th edn. CRC, Boca Raton, **1976**.
- <sup>31</sup> de Souza, R. F., Dupont, J., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., Rault-Berthelot, J. *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 211.
- <sup>32</sup> de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., Rault-Berthelot, de Souza, de Souza, M. *O. J. Power Sources*, **2007**, *164*, 792.
- <sup>33</sup> Kurisu, G. Et al. *Science* **2003**, *302*,1009.
- <sup>34</sup> Zittel, W., Wurster, R. Hydrogen in the Energy Sector, Ludwig-Bölkow-ST Report, **1996**. <http://www.hyweb.de/knowledge/w-i-energiew-eng>.
- <sup>35</sup> Hawkes F. R. et al. *International J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 1339.
- <sup>36</sup> Flynn, T. M. *A liquification of gases*. In: McGraw-Hill encyclopedia of science and technology, 7th edn, vol 10. McGraw-Hill, New York, **1992**, 106.
- <sup>37</sup> Züttel, A. *Naturwissenschaften* **2004**, *91*, 157.
- <sup>38</sup> Huston, E. L. *Proceedings of the 5th world hydrogen energy conference* **1984**, volume 3.
- <sup>39</sup> Nijkamp, M., Raaymakers, J., Dillen, A. Van, Jong, K. de Hydrogen storage using physisorption : materials demands. *Appl. Phys.* **2001**, *A72*, 619-623.
- <sup>40</sup> Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J. *Nature*, **1997**, *386*, 377–379.
- <sup>41</sup> Stan, G., Cole, M. W. *J. Low Temp Phys*, **1998**, *110*, 539–544.
- <sup>42</sup> L. Zhou; Zhou, Y.; Sun, Y. *International J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 475.
- <sup>43</sup> Wong-Foy, A.; Matzger, G. A. J.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3494.
- <sup>44</sup> Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature*.

**2003**, 423, 705.

<sup>45</sup> Han, S. S.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8422.

<sup>46</sup> Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, 300, 1127.

<sup>47</sup> Brayshaw, K. S.; Green, J. C.; Hazari, N.; McIndoe, J. S.; Marken, F.; Raithby, P.R.; Weller, A. S. *Angew. Chem.* **2006**, 45, 6005.

<sup>48</sup> Sandrock, G.; Bowman Jr., R. C. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 356-357, 794.

<sup>49</sup> Schlapbach, L. *MRS Bull.* **2002**, 27, 675.

<sup>50</sup> Rowsell, J. L. C.; Yashi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670

<sup>51</sup> Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, 314, 1124.

<sup>52</sup> Pez, G. P.; Scott, A. R.; Cooper, A. C.; Cheng, H. United States Patent 7101530, **2006**.

<sup>53</sup> Jensen, C. M.; Sun, D.; Lewandowski, B.; Kumashiro, K. K.; Niemczura, W. P.; Morales- Morales, D.; Wang, Z. In *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535*, **2001**.

<sup>54</sup> Wender, I.; Levine, R.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4375.

<sup>55</sup> Chauvin, I. *Hydrocarbon Proc.* **1980**, 1, 10.

<sup>56</sup> Nagahara, S.; Konishi, Y. **1988**. U.S. patent 4734536.

<sup>57</sup> Stuhl, L. S.; Rakowski Du Bois, M.; Hirsekorn, F. J.; Bleeke, J. R.; Stevens, A. E.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2405.

<sup>58</sup> Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K.P.C.; Schwarz, H.; Höhne, G. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2804.

<sup>59</sup> Fish, R. H.; Tan, J. L.; Thormodsen, A. D. *Organometallics* **1985**, 4, 1743.

<sup>60</sup> Muetterties, E. L.; Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 324.

<sup>61</sup> Maitlis, P. M.. *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 301.

<sup>62</sup> Sancier, K. M. *J. Catal.* **1971**, 20, 106.

<sup>63</sup> Fonseca, G.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263.

<sup>64</sup> Jensen, C. M. in U.S. Pat. No. 6,074,447.

<sup>65</sup> Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840.

<sup>66</sup> Jensen, C. M. *Chem. Comm.* **1999**, 2443.

- <sup>67</sup> Morales- Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. . *Inorg. Chimica Acta* **2004**, 357, 2953.
- <sup>68</sup> Jeong, B. H.; Sotowa, K. I.; Kusakabe, K. *Journal of Membrane Science* **2003**, 224, 151.
- <sup>69</sup> Ali, L. I.; Ali, A. G. A.; Aboul-Fotouh, S. M.; Aboul-Gheit, A. K. *Appl. catal., A Gen.* **1999**, 177, 99.
- <sup>70</sup> Blomgren, G. E.; Jones, S. D.; *In Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; **1990**, v 90, p 379.
- <sup>71</sup> Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203.
- <sup>72</sup> Goledzinowski, M.; Birss, V. I.; Galuszka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1795.
- <sup>73</sup> Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- <sup>74</sup> Ford, W. T.; Hauri, R. J.; Hart, D. J.; *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916.
- <sup>75</sup> Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.
- <sup>76</sup> Knifton, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3959.
- <sup>77</sup> Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- <sup>78</sup> Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1968.
- <sup>79</sup> Hussey, C. L.; *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1763.
- <sup>80</sup> Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- <sup>81</sup> Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, 92, 155.
- <sup>82</sup> Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormas, P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097.
- <sup>83</sup> Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1149.
- <sup>84</sup> Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- <sup>85</sup> Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. *Chemphyschem* **2002**, 3, 161.
- <sup>86</sup> Lee, J. K.; Kim, M. J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6845.
- <sup>87</sup> Moret, M. E.; Chaplin, A. B.; Lawrence, A. K.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2005**, 24, 4039.
- <sup>88</sup> Hsieh, Y. N.; Huang, P. C.; Sun, I. W.; Whang, T. J.; Hsu, C. Y.; Huang, H. H.; Kuei, C. *H. Analytica Chimica Acta* **2006**, 557, 321.
- <sup>89</sup> Williamson, C.; Storey, J. M. D.; Harrison, W. T. A. *Journal of Chemical Crystallography* **2006**, 36, 277.

- <sup>90</sup> Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; VCH-Wiley: Weinheim, Germany, **2002**.
- <sup>91</sup> Dupont, J. ; Consorti, C. S. ; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**,*11*, 337.
- <sup>92</sup> Dupont, J. ; de Souza, R. F. ; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- <sup>93</sup> T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- <sup>94</sup> Schrekker, H. S.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Dupont, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7389.
- <sup>95</sup> Lee, S. G. *Chem. Commun.* **2006**,*10*, 1049.
- <sup>96</sup> Davis, J. H. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.
- <sup>97</sup> Fei, Z. F.; Geldbach, T. J.; Zhao, D. B.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122.
- <sup>98</sup> Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.
- <sup>99</sup> Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
- <sup>100</sup> Abraham, M. H.; Zissimos, A. M.; Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Rogers, R. D.; Acree Jr., W. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 413.
- <sup>101</sup> Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
- <sup>102</sup> Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
- <sup>103</sup> Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852; *Angew. Chem.* **2005**,*117*, 8062.
- <sup>104</sup> Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
- <sup>105</sup> Roucoux, A. ; Schulz, J. ; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- <sup>106</sup> Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.
- <sup>107</sup> Yang, Z.; Pan, W. *Enzyme Microb. Technol.* **2005**, *37*, 19.
- <sup>108</sup> Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174.
- <sup>109</sup> Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2533.
- <sup>110</sup> Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegnú, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1481.

- <sup>111</sup> Migliorini, M. V.; Donato, R. K.; Benvegnú, M. A.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; Schrekker, H. S. *Catal. Commun.* **2007**. doi:10.1016/j.catcom.2007.09.027.
- <sup>112</sup> de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728.
- <sup>113</sup> Abedin, S. Z. E.; Endres, F. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 58.
- <sup>114</sup> Lewandowski, A.; Świdorska, A. *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 579.
- <sup>115</sup> Zhu, Q.; Song, Y.; Zhu, X.; Wang, X. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 229.
- <sup>116</sup> McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1687.
- <sup>117</sup> Stathatos, E.; Lianos, P.; Jovanovski, V.; Orel, B. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2005**, *169*, 57.
- <sup>118</sup> Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhôte, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3099.
- <sup>119</sup> Markevich, E.; Baranchugov, V.; Aurbach, D. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1331.
- <sup>120</sup> Hussey, C. L. In *Advances in Molten Salts Chemistry*; Mamantov, G. e Mamantov, C. Eds.; Elsevier; New York, **1983**; *5*, p 185.
- <sup>121</sup> Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5277.
- <sup>122</sup> (a) Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; Patente Francesa Nº 93/11381. (b) Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
- <sup>123</sup> Chauvin, Y.; Souza, R. de; Olivier, H.; Patente Francesa Nº 94/15294
- <sup>124</sup> Fannin Jr., A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- <sup>125</sup> Einloft, S. M.; Estudos de Processos de Dimerização de Propeno Catalisados por Complexos de Níquel em Meio Bifásico. Tese de Doutorado. Porto Alegre, UFRGS, **1993**.
- <sup>126</sup> Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- <sup>127</sup> Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 299.
- <sup>128</sup> MacFarlane, D. R.; Sun, J.; Golding, J.; Meakin, P.; Forsyth, M. *Electrochim Acta* **2000**, *45*, 1271
- <sup>129</sup> Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474.



- <sup>130</sup> Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 16593.
- <sup>131</sup> Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. BH.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103.
- <sup>132</sup> Sato, T.; Maruo, T.; Marukane, S.; Takagi, K. *J. Power Sources* **2004**, *138*, 253.
- <sup>133</sup> Susan, M. A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M. *Chem. Commun* **2003**, *8*, 938.
- <sup>134</sup> Matsumoto, H.; Sakaebe, H.; Tatsumi, K. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 45.
- <sup>135</sup> Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *Electrochem. Commun* **2003**, *5*, 594.
- <sup>136</sup> Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728.
- <sup>137</sup> Fannin Jr., A. A.; King, L. A.; Levisky, J. A.; Wilkes, J. S.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2609.
- <sup>138</sup> Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G. F.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3870.
- <sup>139</sup> Tait, S.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
- <sup>140</sup> Dieter, M. K.; Dymek Jr., C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722.
- <sup>141</sup> Dymek Jr., C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W.; *J. Molec. Struct.* **1989**, *213*, 25.
- <sup>142</sup> Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *7*, 3405.
- <sup>143</sup> Suarez, P. A. Z. *Tese de Doutorado*; UFRGS, Porto Alegre, RS, **2000**.
- <sup>144</sup> Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- <sup>145</sup> Helbrey, J. D.; Seddon, K. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.
- <sup>146</sup> Gordon, G. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627.
- <sup>147</sup> Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1625.
- <sup>148</sup> Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- <sup>149</sup> Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.; Welton, T.; Zora, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3467.

- <sup>150</sup> Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T. *Synthesis* **1996**, 697.
- <sup>151</sup> Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B.; *Chem. Commun.* **1997**, 899.
- <sup>152</sup> Suarez, P. A. Z.; *Dissertação de Mestrado*; UFRGS, Porto Alegre, RS, **1996**.
- <sup>153</sup> Consorti, C. S.; *Dissertação de Mestrado*; UNESP, Araraquara, SP, **2000**.
- <sup>154</sup> Lehn, J., -M.; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH, Weinheim, **1995**.
- <sup>155</sup> Angell, C. A.; Xu, W.; Yoshizawa, M.; Hayashi, A.; Belieres, J. P.; Lucas, P.; Videa, M.; In: Ohno H (ed) *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Wiley, New York, **2005**, p 6
- <sup>156</sup> Hirao, M.; Sugimoto, H.; Ohno, H. *J. Electrochem. Soc* **2000**, *147*, 4168.
- <sup>157</sup> Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886.
- <sup>158</sup> Cornils, B.; Herrmann, W. A. *In Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*, Wiley-VCH; Weinheim, **1996**.
- <sup>159</sup> Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1997**, *36*, 1049.
- <sup>160</sup> Dupont, J.; *Química Nova*, **2000**, *23*, 825.
- <sup>161</sup> Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1558.
- <sup>162</sup> Özkar, S.; Finke, R. G. *Langmuir* **2003**, *19*, 6247.
- <sup>163</sup> Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *1-21*, 3589.
- <sup>164</sup> Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *145*, 1.
- <sup>165</sup> Chin, C. S.; L. B.; Monn, J.; Song, J.; Park, Y. *In Proceedings of Inorganic Symposium.* **1994**, *2*, 66.
- <sup>166</sup> Lai, F. S.; Gates, B. C. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 583.
- <sup>167</sup> Bourdart, M.; Djega-Mariadassou, G. *In Cinétique des Reaction em Catalyse Hétérogène*. Masson, Paria, **1982**, 165.
- <sup>168</sup> Dupont, J. ; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P. ; Fichtner, P. F. P. ; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- <sup>169</sup> Roncoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- <sup>170</sup> Aiken, J. D.; Lin, Y. ; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, *114*, 29.
- <sup>171</sup> Schmid, G. *In Cluster and Colloids: From Theory to Applications*, Nova Iorque, VCH, **1994**.
- <sup>172</sup> Watzky, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382.

- <sup>173</sup> Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- <sup>174</sup> Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- <sup>175</sup> Mucalo, M. R.; Cooney, R. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 94.
- <sup>176</sup> Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Chem. Lett.* **1983**, 1047.
- <sup>177</sup> Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *Chem. Lett.* **1978**, 545.
- <sup>178</sup> Huang, G. H.; Yan, F. Q.; Kek, Y. M.; Chew, C. H.; Xu, G. Q.; Ji, W.; Oh, P. S.; Tang, S. H. *Langmuir* **1997**, 13, 172.
- <sup>179</sup> Kiwi, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214.
- <sup>180</sup> Krishnankutty, N.; Vannice, M. A. *Journal of catalysis* **1995**, 155, 327.
- <sup>181</sup> Okumura, K.; Niwa, M. *Catal. Surv. Japan* **2002**, 5, 121.
- <sup>182</sup> Okumura, K.; Tokai, H.; Niwa, M. *Photon Factory Activity Report* **2002**, 42.
- <sup>183</sup> Lashdaf, M., Hatanpää, T., Krause, A. O. I., Lahtinen, J., Lindblad, M.; Tiitta, M. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 241, 51.
- <sup>184</sup> Lashdaf, M., Lahtinen, J., Lindblad, M., Venäläinen, T. and Krause, A.O.I. *Appl. Catal. A: General*, **2004**.
- <sup>185</sup> Lashdaf, M., Krause, A. O. I., Lindblad, M. and Tiitta, M. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 241, 65.
- <sup>186</sup> Lashdaf, M., Hatanpää, T., and Tiitta, M. *J. Therm. Anal. Cal.* **2001**, 64, 1171.
- <sup>187</sup> Lashdaf, M., Tiitta, M., Venäläinen, T., Österholm, H. and Krause, A. O. I. *Catal. Lett.* **2004**, 94, 7.
- <sup>188</sup> Lashdaf, M., Nieminen, V., Tiitta, M., Venäläinen, T., Österholm, H. and Krause, A. O. *I. Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**.
- <sup>189</sup> de Souza, C. C. B. M.; de Oliveira, D. C.; Tenório, J. A. S. *J. Power Sources* **2001**, 103, 120.
- <sup>190</sup> Karami, H.; Mousavi, M. F., Shamsipur, M. *J. Power Sources* **2003**, 117, 255.
- <sup>191</sup> Wang, B.; Li, G.; Wang, F. *J. Power Sources* **1988**, 24, 115.
- <sup>192</sup> MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Huang, W. S.; Krawczyk, J. R.; Mammone, R. J.; Mu, S. L.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W. *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1984**, 25, 248.
- <sup>193</sup> Mengoli, G.; Musiani, M. M.; Pletcher, D.; Valcher, S. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 525.

- <sup>194</sup> Boachen, W.; Gi, L.; Changzhi, L.; Fosong, W. *J. Power Sources* **1988**, *24*, 115.
- <sup>195</sup> Striebel, K. A.; McLarnon, F. R.; Cairns, E. J. *J. Power Sources*, **1994**, *47*, 1.
- <sup>196</sup> Yao, Y.F.; Gupta, N.; Wroblowa, H. S. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *223*, 107.
- <sup>197</sup> Ruetschi, P.; Giovanoli, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2663.
- <sup>198</sup> Huang, C.; Yang, N.; Can, X.; Shi, P. *J. Power Sources*, **1993**, *45*, 169.
- <sup>199</sup> Askar, M.; Abbas, H. *J. Power Sources* **1994**, *51*, 319.
- <sup>200</sup> Desai, B. D.; Lobo, F. S.; Dalal, V. N. K. *J. Power Sources* **1994**, *51*, 331.
- <sup>201</sup> Zhao, S.; An, H.; Chen, S. *J. Power Sources* **1998**, *76*, 218.
- <sup>202</sup> Kiehne, H.A. *Modern Batteries*, Hannover, Germany, **1988**, pg. 12.
- <sup>203</sup> Fulcher, G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 329.
- <sup>204</sup> Souquet, J. L.; Duclot, M.; Levy, M. *Solid State Ion.* **1998**, *105*, 237.
- <sup>205</sup> Depre, L.; Ingram, M.; Poinsignon, C.; Popall M. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1377.
- <sup>206</sup> Norby, T. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 1.
- <sup>207</sup> Dalas, E.; Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; Malkaj, P. *J. Power Sources* **2004**, *128*, 319.
- <sup>208</sup> Mac Diarmid, A. G.; Mu, S. L.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *121*, 187.
- <sup>209</sup> Rehan, H. H. *J. Power Sources* **2003**, *113*, 57.
- <sup>210</sup> Neves, S.; Polo Fonseca, C. *J. Power Sources* **2002**, *107*, 13.
- <sup>211</sup> Akashi, H. ; Tanaka, K.; Sekai, K. *J. Power Sources* **2002**, *104*, 241.
- <sup>212</sup> Dalas, E.; Xenos, C. D.; Sakkopoulos, S.; Vitoratos, E. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *119*, 313.
- <sup>213</sup> Sevaraj, I.; Chaklanobis, S.; Chandrasekhar, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 366.
- <sup>214</sup> Choe, H.S.; Carroll, B.G.; Pasquariello, D.M.; Abraham, K.M. *Chem. Mater.* **1997**, *17*, 369.
- <sup>215</sup> Boudin, F.; Andrieu, X.; Jehoulet, C.; Olsen, I.I. *J. Power Sources* **1999**, *804*, 81.
- <sup>216</sup> Kim, H.T.; Kim, K.B.; Kim, S.W.; Park, J.K. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4001.
- <sup>217</sup> Yano, M.; Fujitani, S.; Nishio, K.; Akai, Y.; Kurimura, M. *J. Power Sources* **1998**, *74*, 129.
- <sup>218</sup> Kordesch, K.V. *Batteries*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, **1974**, pg. 324.
- <sup>219</sup> Dirkse, T. D.; Timmer, R. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 162.

- <sup>220</sup> Meeus, M.; Strauven, Y.; Groothaert, L. *Extended Abstracts of the 15th International Power Sources Symposium*, **1986**, p. 1.
- <sup>221</sup> Vorkapic, L. Z.; Drazic, D. M.; Despic, A. R. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1385.
- <sup>222</sup> Takahashi, M. Research report for zinc electrode in alkaline solution, *Electrochem. Soc. Jpn.* **1986**, 1.
- <sup>223</sup> Yano, M.; Nogami, M.; Yonezu, I.; Nishio, K.; Akai, Y.; Kurimura, M.; *Denki Kagaku* **1997**, *65*, 154.
- <sup>224</sup> Yano, M.; Akai, Y.; Kurimura, M.; Fujitani, S.; Nishio, K. *Denki Kagaku* **1997**, *65*, 650.
- <sup>225</sup> Yamakawa, K.; Tsubakino, H.; Kawanishi, K. *Denki Kagaku* **1991**, *59*, 325.
- <sup>226</sup> Miura, A.; Takada, K.; Okazaki, R.; Ogawa, H.; Uemura, T.; Nakamura, Y.; Kasahara, N. *Denki Kagaku* **1989**, *57*, 459.
- <sup>227</sup> Miura, A. *Extended Abstracts of the Third Colloidal and Surface Chemistry Symposium in Japan*, **1996**, p. 66.
- <sup>228</sup> Mansfield, F.; Gilman, S. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 1328.
- <sup>229</sup> Lee, T.S. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 707.
- <sup>230</sup> Lee, T.S. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 171.
- <sup>231</sup> Kasahara, N.; Uemura, T.; Okada, A. *Extended Abstracts of the 27<sup>th</sup> Battery Symposium in Japan*, **1986**, p. 7.
- <sup>232</sup> Purves, D. Trace-element contamination of the environment, Oxford, revise edition, **1985**.
- <sup>233</sup> Dreisbach, R. H. Abrege de toxicology clinique PICCIN, **1987**, 562.
- <sup>234</sup> ABINEE, comunicação com o autor, **1999**.
- <sup>235</sup> US Department of Justice, New Technology Batteries Guide NIJ Guide 200-98, National Institute of Justice, Law Enforcement and Corrections Standards and Testing Program, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, **1997**.
- <sup>236</sup> Brodd, R. J. *Interface* **1999**, *8*, 20.
- <sup>237</sup> Nguyen, T. T. US Patent 4992149, **1990**; número de acesso 91-430163.
- <sup>238</sup> Hurd, D. J.; Muchnick, D. M.; Schedler, M. F.; Mele, T. *Pollut. Technol. Rev.* **1993**, 213.
- <sup>239</sup> Fröhlic, S.; Sewing, D. *J. Power Sources* **1995**, *57*, 27.

- <sup>240</sup> Diaz, G.; Andrews, D. *J. Metals* **1996**, 48.
- <sup>241</sup> Ducati, U. US Patent 4.460.442 (1981); número de acesso 85-420262.
- <sup>242</sup> Rabah, M.A.; El-Sayed, A.S. *Hydrometallurgy* **1995**, 37, 23.
- <sup>243</sup> Zhu, N.; Zhang, L.; Li, C.; Cai, C. *Waste Management* **2003**, 23, 703.
- <sup>244</sup> Cerruti, C., Curutchet, G., Donati, E., *Journal of Biotechnology* **1998**, 62, 209.
- <sup>245</sup> Espejo, R.T., Romero, P. *Applied Environmental Microbiology* **1987**, 53, 1907.
- <sup>246</sup> McNulty, T.P., Thompson, D.L., *Economics of bioleaching*. In: Ehrlich, H.L., Brierley, C.L. (Eds.), *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill, New York, **1990**.
- <sup>247</sup> Rossi, G., *Biohydrometallurgy*. McGraw-Hill, Hamburg, **1990**.
- <sup>248</sup> Jain, D. K., Taygi, R.D. *Enzyme Microb. Technol* **1992**, 14, 376.
- <sup>249</sup> Barret, J., Hughes, M.N., Karavaiko, G.I., Spencer, P.A. *Metal Extraction by Bacterial Oxidation of Minerals*. Ellis Horwood, Chichester, **1993**.
- <sup>250</sup> Norris, P.R., *Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation*. In: Ehrlich, H.L., Brierley, C.L. (Eds.), *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill, New York, **1990**.
- <sup>251</sup> El-Nadi, Y.A.; Daoud, J.A.; Aly, H.F. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 143, 328.
- <sup>252</sup> Panero, S.; Romoli, C.; Achilli, M.; Cardarelli, E.; Scrosati, B. *Journal of Power Sources* **1995**, 57, 9.
- <sup>253</sup> Chang-hong P.; Ben-shuai, B.; Yi-feng, C. *Waste Management* **2008**, 28, 326.
- <sup>254</sup> Burri, R.; Weber, A. *Journal of Power Sources* **1995**, 57, 31
- <sup>255</sup> Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelitti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4886.
- <sup>256</sup> Tait, S.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4352.
- <sup>257</sup> Xu, W. W.; Rosini, G. P.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W. C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Chem. Commun.* **1997**, 2273.
- <sup>258</sup> Zhu, K. M.; Achord, P. D.; Zhang, X. W.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13044.
- <sup>259</sup> Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7315.
- <sup>260</sup> Dyson, P. J.; Laurency, G.; Ohlin, C. A.; Vallance, J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2003**, 2418-2419.
- <sup>261</sup> Berger, A.; de Souza, R. F.; Delgado, M. R.; Dupont, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**,

12, 1825-1828.

<sup>262</sup> Greef, R. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.

<sup>263</sup> Liu, H.; Mojica-Calderon, C.; Lyon, S. B.; Stack, M. M. *Solid State Ion.* **1999**, *126*, 363.

<sup>264</sup> Fu, C.; Sun, K.; Zhang, N.; Chen, X.; Zhou, D. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4589.

<sup>265</sup> Zhang, P. S.; Zhang, W.; Gerlach, F.; Alborn, K.; Guth, U. *Sens. Actuator B-Chem.* **2005**, *108*, 797.

<sup>266</sup> Hetznecker, A.; Kohler, H.; Guth, U. *Sens. Actuator B-Chem.* **2007**, *120*, 378.

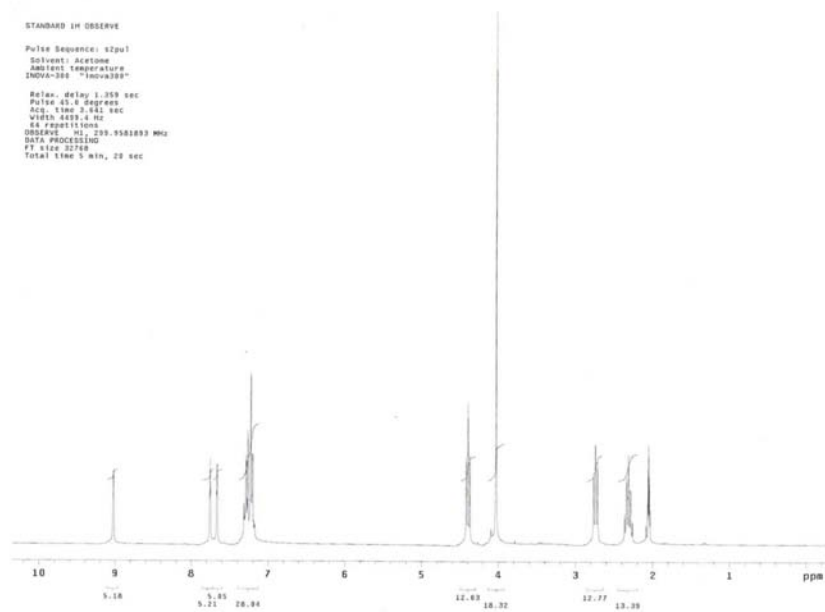
<sup>267</sup> Pogorzelec-Glaser, K.; Garbarczyk, J.; Pawlaczek, C. Z.; Markiewicz, E. *Mater. Sci.* **2006**, *24*, 245.

<sup>268</sup> Goward, G. R.; Saalwächter, K.; Fischbach, I.; Spiess, H. W. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2003, *24*, 150.

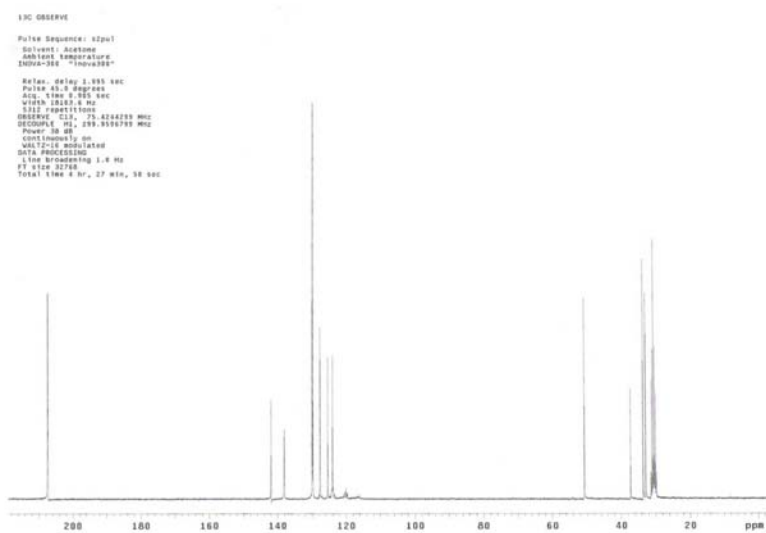
<sup>269</sup> Garcia, M. T.; Gathergood, N.; Scammells, P. J. *Green Chem.*, **2005**, *7*, 9.



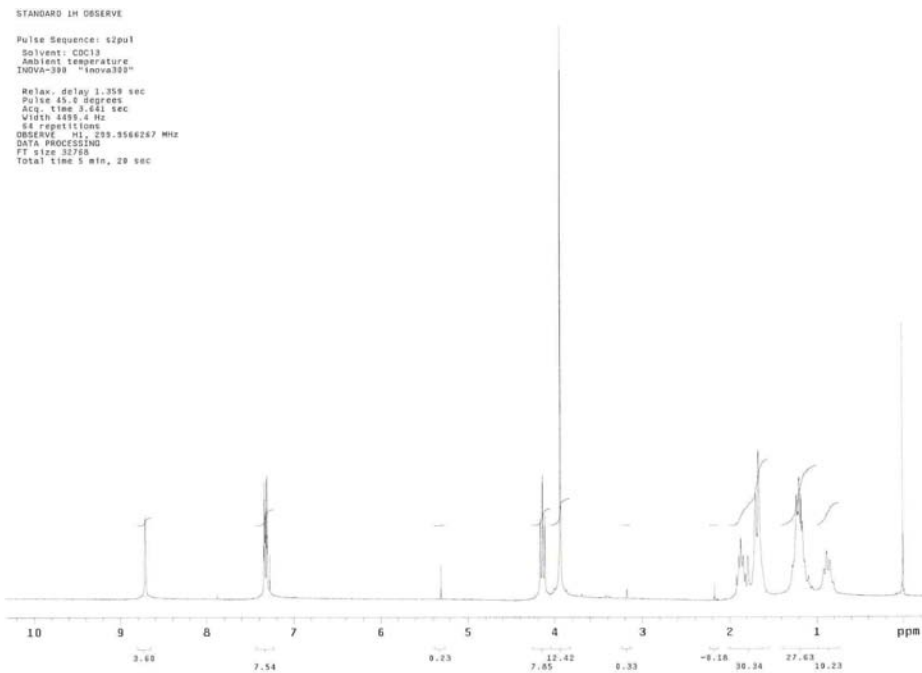




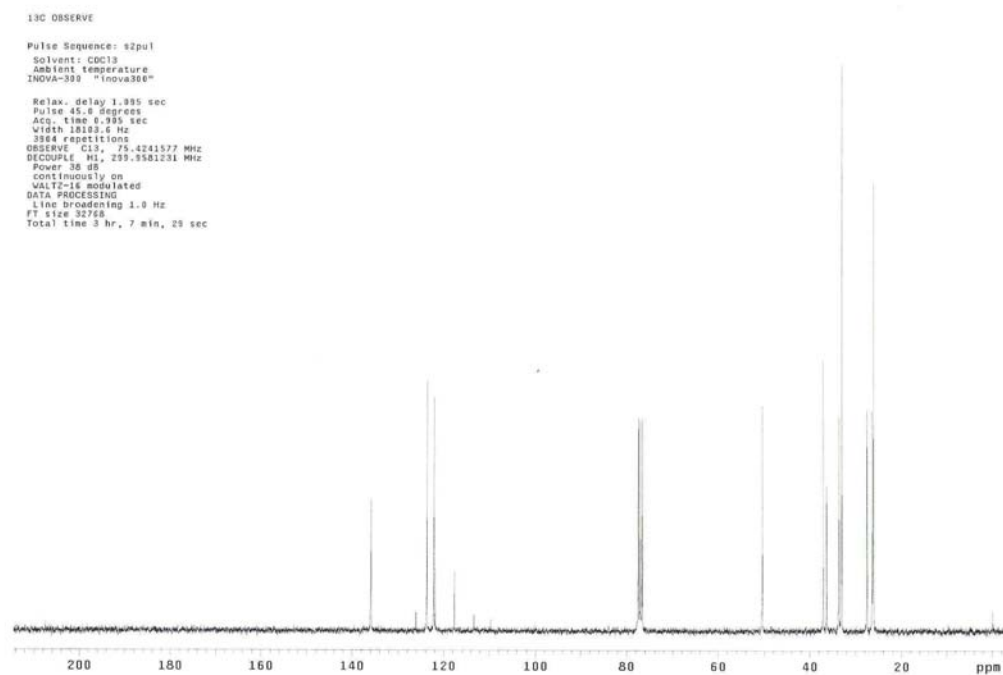
**Figura 63.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{ML.NTf}_2$  **3f**.



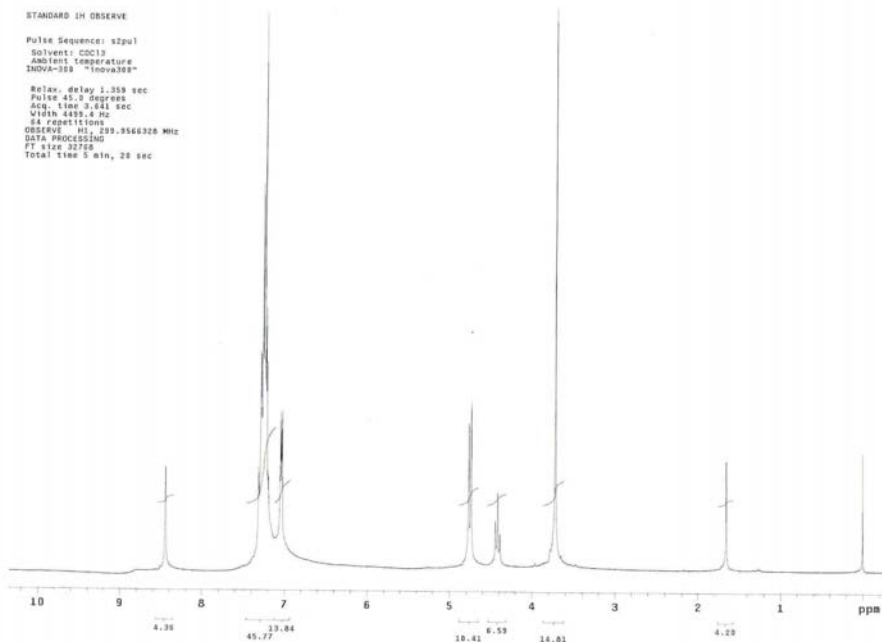
**Figura 64.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{ML.NTf}_2$  **3f**.



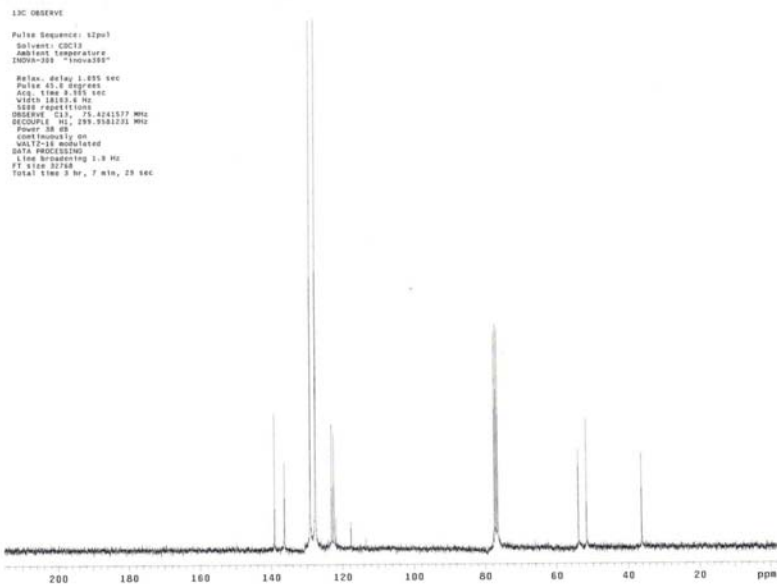
**Figura 65.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **4b**.



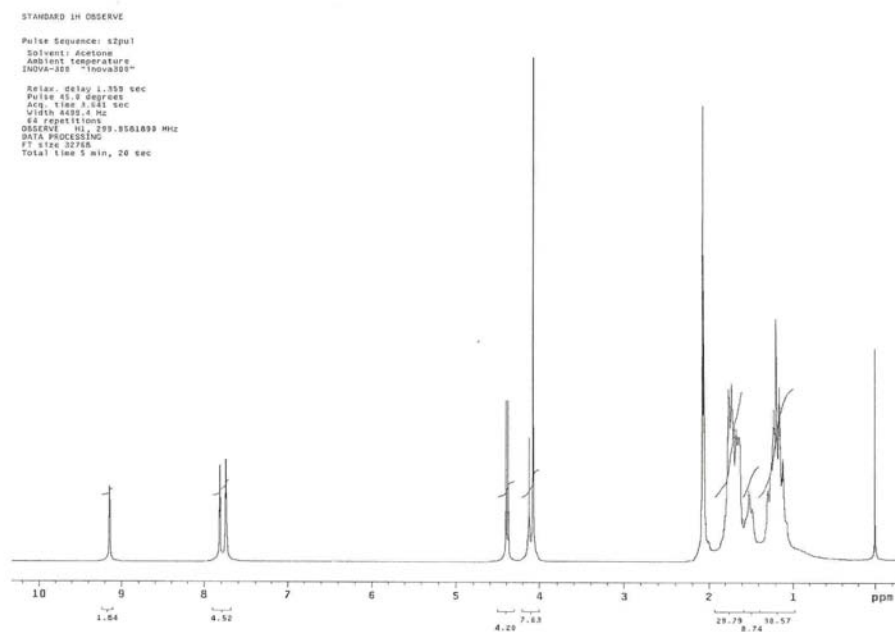
**Figura 66.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **4b**.



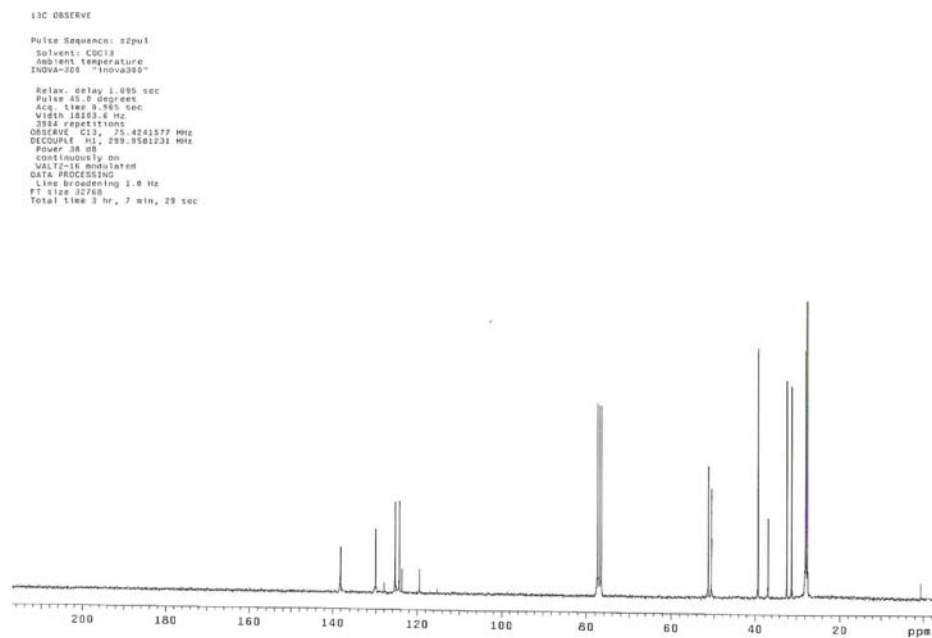
**Figura 67.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **3g**  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ .



**Figura 68.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **3g**  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ .



**Figura 69.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **4c**  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$



**Figura 70.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **4c**  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ .

**Tabela 20.** Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MLNTf}_2$  **3g**.

D	A	Comprimento da ligação D-A [Å]	Ligação	Ângulo(°)
C2	N1	1,301(4)	C2—N1—C4	108,33(28)
			C2—N1—C1	125,84(25)
C3	C4	1,327(6)	C3—N2—C20	125,72(31)
C3	N2	1,369(5)	N1—C2—N2	109,43(28)
C4	N1	1,370(5)	C3—C4—N1	107,15(33)
C1	C5	1,529(4)	C1—C5—C12	111,31(23)
			N1—C1—C5	110,76(23)
C1	N1	1,468(4)	C4—C3—N2	107,20(33)
			C4—N1—C1	125,81(25)
C5	C6	1,514(5)	C6—C5—C1	113,39(22)
C5	C12	1,531(5)	C6—C5—C12	111,51(24)
C6	C7	1,377(4)	C7—C6—C5	122,93(25)
C6	C11	1,386(5)	C7—C6—C11	117,84(29)
			C11—C6—C5	119,21(24)
C7	C8	1,388(6)	C6—C7—C8	121,15(29)
C8	C9	1,374(6)	C9—C8—C7	119,37(35)
C9	C10	1,368(5)	C10—C9—C8	120,05(36)
C10	C11	1,364(6)	C11—C10—C9	120,23(35)
			C10—C11—C6	121,34(28)
C12	C13	1,358(5)	C12—C13—C14	120,68(39)
			C13—C12—C17	118,55(33)
C12	C17	1,372(5)	C17—C12—C5	122,55(29)
C13	C14	1,394(7)	C15—C14—C13	119,50(51)
C14	C15	1,346(9)	C13—C12—C5	118,89(29)
C15	C16	1,341(9)	C16—C15—C14	120,95(63)
			C15—C16—C17	119,89(45)

C16	C17	1,387(6)	C12—C17—C16	120,42(36)
C20	N2	1,470(5)	C2—N2—C20	126,33(30)
C18	F1	1,341(9)	F3—C18—F1	107,25(52)
C18	F2	1,263(11)	F3—C18—F2	108,58(65)
			F2—C18—S1	111,43(48)
C18	F3	1,255(9)	F2—C18—F1	108,05(73)
C18	S1	1,817(7)	F3—C18—S1	112,27(45)
			F1—C18—S1	109,09(42)
N3	S1	1,572(4)	N3—S1—C18	102,12(26)
			S1—N3—S2A	124,47(26)
			S1—N3—O21B	144,48(87)
			S1—N3—S2B	109,97(33)
N3	S2A	1,573(4)	S2A—N3—S2B	57,12(30)
			S2A—N3—O21B	66,37(99)
			N3—S2A—C19A	103,56(40)
O11	S1	1,364(3)	O11—S1—N3	120,9(2)
			O11—S1—O12	118,99(21)
			O11—S1—C18	104,70(25)
O12	S1	1,402(4)	O12—S1—N3	104,75(21)
			O12—S1—C18	102,51(31)
S2A	O21A	1,427(4)	O21A—S2A—C19A	103,18(37)
			O21A—S2A—N3	115,02(23)
S2B	O21B	1,347(27)	O21B—N3—S2B	43,05(132)
			S2B—O21B—N3	70,06(189)
			O21B—S2B—C19B	106,60(178)
			O21B—S2B—N3	66,89(158)
S2B	O22B	1,225(18)	O22B—S2B—O21B	112,11(199)
			O22B—S2B—C19B	114,49(260)
			O22B—S2B—N3	132,92(93)
S2A	O22A	1,408(4)	O22A—S2A—C19A	104,01(37)
			O22A—S2A—O21A	120,49(24)

			O22A—S2A—N3	108,38(25)
S2A	C19A	1,830(9)	F6A—C19A—S2A	109,34(63)
S2B	C19B	1,799(60)	C19B—S2B—N3	110,11(224)
			F6B—C19B—S2B	115,71(442)
C19A	F4A	1,340(15)	F4A—C19A—S2A	107,89(77)
C19A	F5A	1,281(12)	F5A—C19A—F6A	109,75(80)
			F5A—C19A—S2A	111,82(63)
			F5A—C19A—F4A	111,4(10)
C19A	F6A	1,318(12)	F6A—C19A—F4A	106,47(99)
C19B	F6B	1,286(84)	F6B—C19B—F4B	136,39(462)
C19B	F5B	1,545(84)	F6B—C19B—F5B	112,21(584)
			F5B—C19B—S2B	93,34(372)
C19B	F4B	1,375(72)	F4B—C19B—F5B	83,29(247)
			F4B—C19B—S2B	103,05(291)

**Tabela 21.** Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  **3f**.

D	A	Comprimento da ligação D-A [Å]	Ligação	Ângulo(°)
C2	N1	1,327(6)	C2—N1—C5	108,14(36)
			N3—C2—N1	109,38(39)
C2	N3	1,307(5)	C2—N3—C4	108,18(37)
C4	C5	1,342(6)	C4—C5—N1	107,66(41)
C4	N3	1,380(6)	C4—N3—C7	125,57(35)
			C5—C4—N3	106,64(39)
C5	N1	1,357(6)	C5—N1—C6	125,38(40)
C6	N1	1,462(6)	C2—N1—C6	126,48(41)
C7	N3	1,462(5)	C2—N3—C7	126,21(37)

C7	C8	1,511(7)	C7—C8—C9	111,41(38)
			N3—C7—C8	112,06(36)
C8	C9	1,520(6)	C10—C9—C8	113,01(38)
C9	C10	1,502(7)	C11—C10—C9	121,58(43)
C10	C11	1,382(6)	C10—C11—C12	120,56(48)
C10	C15	1,375(6)	C15—C10—C11	117,75(45)
			C15—C10—C9	120,63(42)
C11	C12	1,381(9)	C13—C12—C11	120,05(63)
C12	C13	1,368(10)	C14—C13—C12	119,47(77)
C13	C14	1,351(12)	C13—C14—C15	120,97(66)
C14	C15	1,361(9)	C14—C15—C10	121,20(47)
C20	F23	1,309(9)	F23—C20—F21	107,90(55)
			F23—C20—S17	112,81(51)
C20	F22	1,309(8)	F23—C20—F22	107,64(59)
			F22—C20—S17	111,26(51)
C20	F21	1,313(7)	F22—C20—F21	108,35(58)
			F21—C20—S17	108,75(45)
C20	S17	1,802(8)	N16—S17—C20	102,18(29)
C27	F30B	1,286(10)	F30B—C27—F28A	109,05(63)
			F30B—C27—F30A	100,62(69)
			F30B—C27—F29B	99,32(110)
			F30B—C27—F28B	127,84(144)
			F30B—C27—S24	115,18(59)
			F30B—C27—F29A	23,10(143)
			F28B—C27—S24	116,95(144)
C27	F28A	1,292(9)	F28A—C27—F30A	110,91(66)
			F28A—C27—F28B	51,62(129)
			F28A—C27—F29A	103,87(134)
C27	F30A	1,330(9)	F30A—C27—F29B	150,34(132)
			F30A—C27—S24	109,29(51)
C27	F29A	1,396(32)	F29A—C27—F28B	142,03(190)



			F29A—C27—F29B	81,34(175)
			F29A—C27—S24	98,16(152)
C27	F28B	1,397(32)	F28B—C27—F29B	89,71(207)
			F30A—C27—F28B	60,68(166)
			F30A—C27—F29A	122,53(153)
S24	O25	1,498(5)	O25—S24—C27	100,74(33)
			O25—S24—N16	113,86(32)
O26	S24	1,402(5)	O26—S24—N16	116,30(28)
			O26—S24—O25	114,85(36)
			O26—S24—C27	105,52(32)
O19	S17	1,413(4)	O19—S17—N16	120,55(32)
			O19—S17—O18	120,70(33)
			O19—S17—C20	102,33(32)
O18	S17	1,437(6)	O18—S17—N16	104,70(32)
			O18—S17—C20	103,29(34)
C27	F29B	1,637(34)	F28A—C27—F29B	41,05(117)
			F29B—C27—S24	81,30(101)
C27	S24	1,802(8)	F28A—C27—S24	111,31(49)
N16	S24	1,547(5)	N16—S24—C27	103,02(29)
N16	S17	1,554(5)	S24—N16—S17	126,72(31)

**Tabela 21.** Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2 \mathbf{3e}$ .

D	A	Comprimento da ligação D-A [Å]	Ligação	Ângulo(°)
C14	C15	1.39(0)	C14—C15—C16	120.0(0)
C15	C16	1.390(1)	C11	120.0(0)
C16	C11	1.39(0)	C1	119.98(0)
C12	C11	1.39(0)	C16	120.0(0)

---

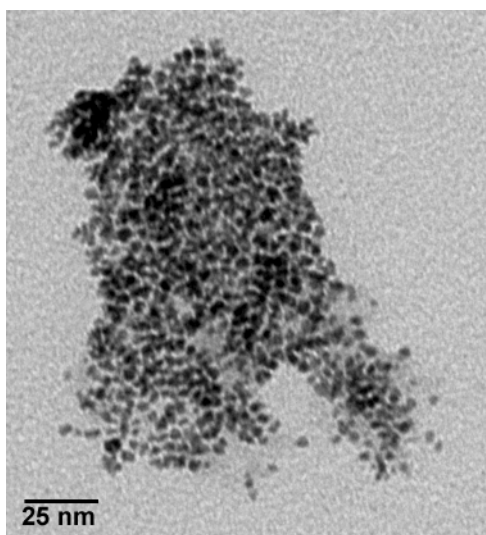
C12	C11	1.39(0)	C1	119.96(0)
C13	C12	1.390(1)	C11	120.0(0)
C14	C13	1.39(0)	C12	120.0(0)
C13	C14	1.390(1)	C15	120.0(0)
C2	C1	1.512(0)	C11	111.99(0)
C1	C2	1.512(0)	N1	111.49(0)
C2	N1	1.458(1)	C3	125.8(0)
C2	N1	1.458(1)	C6	126.28(0)
C5	C6	1.338(1)	N1	107.27(0)
C6	C5	1.338(1)	N2	107.6(0)
C5	N2	1.353(0)	C7	126.28(0)
C3	N2	1.329(1)	C5	108.1(0)
C7	N2	1.467(0)	C3	125.61(0)
N2	C3	1.329(1)	N1	109.16(0)
C3	N1	1.315(0)	C2	125.8(0)
C6	N1	1.37(0)	C3	107.85(0)
F21	C21	1.305(0)	F22	114.36(0)
F21	C21	1.305(0)	F23	105.06(0)
F21	C21	1.305(0)	S1	109.75(0)
C21	S1	1.801(0)	O11	102.0(0)
C21	S1	1.801(0)	O12	106.8(0)
N3	S1	1.477(0)	C21	104.69(0)
O11	S1	1.801(0)	N3	119.12(0)
O12	S1	1.801(0)	N3	111.07(0)
S1	N3	1.477(0)	S2	127.66(0)
N3	S2	1.607(0)	O21	116.61(0)
N3	S2	1.607(0)	O22	106.59(0)
C30	S2	1.855(1)	N3	97.18(0)
O21	S2	1.391(1)	C30	105.99(0)
O22	S2	1.382(0)	C30	105.39(0)
F33	C30	1.291(0)	S2	110.69(0)

---

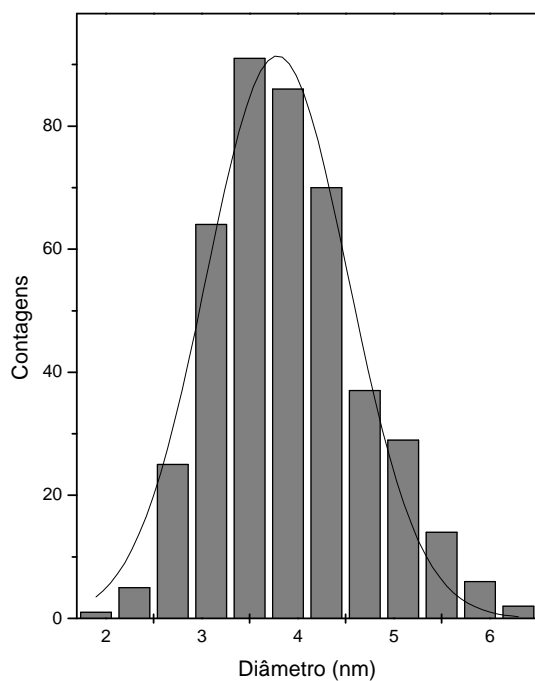
F32	C30	1.304(0)	S2	111.29(0)
F31	C30	1.24(0)	S2	110.5(0)

**Tabela 21.** Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do Ph(CH<sub>2</sub>)MI.BF<sub>4</sub> **3a**.

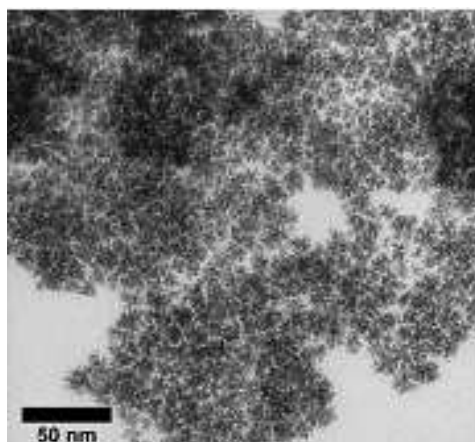
D	A	Comprimento da ligação D-A [Å]	Ligação	Ângulo(°)
C5	N1	1.510(1)	C5—N1—C1	122.37(0)
N1	C1	1.314(1)	N1—C1—N2	108.72(0)
C1	N2	1.323(2)	C1—N2—C3	108.32(0)
N2	C3	1.356(1)	N2—C3—C2	107.15(0)
C3	C2	1.323(0)	C3—C2—N1	107.99(0)
C2	N1	1.468(1)	C2—N1—C5	129.54(0)
C2	N1	1.468(1)	C2—N1—C1	107.78(0)
C1	N2	1.323(2)	C1—N2—C4	126.68(1)
C3	N2	1.356(1)	C3—N2—C4	124.98(0)
N2	C4	1.468(1)	N2—C4—C11	111.14(0)
C4	C11	1.532(3)	C4—C11—C12	120.4(0)
C4	C11	1.532(3)	C4—C11—C16	117.5(0)
C11	C16	1.349(1)	C11—C16—C15	121.11(0)
C16	C15	1.337(3)	C16—C15—C14	121.67(0)
C15	C14	1.267(0)	C15—C14—C13	120.94(0)
C14	C13	1.480(1)	C14—C13—C12	116.76(0)
C13	C12	1.403(3)	C13—C12—C11	117.26(0)
C12	C11	1.373(1)	C12—C11—C16	122.1(0)
F4	B1	1.290(2)	F4—B1—F3	107.69(0)
F1	B1	1.199(0)	F1—B1—F4	107.42(0)
F2	B1	1.317(0)	F2—B1—F4	101.2(0)
F3	B1	1.242(0)	F3—B1—F4	107.69(0)



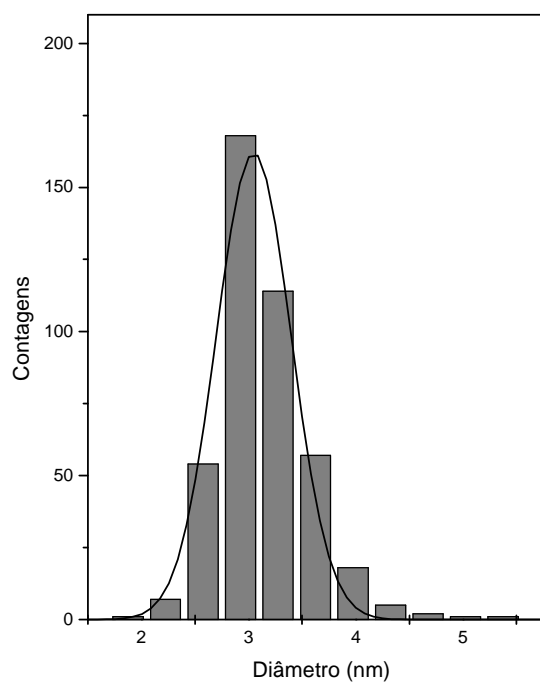
**Figura 71.** Nanopartículas de Ir (0) caracterizadas por MET depois da reação de hidrogenação do líquido iônico **3f** a 75°C.



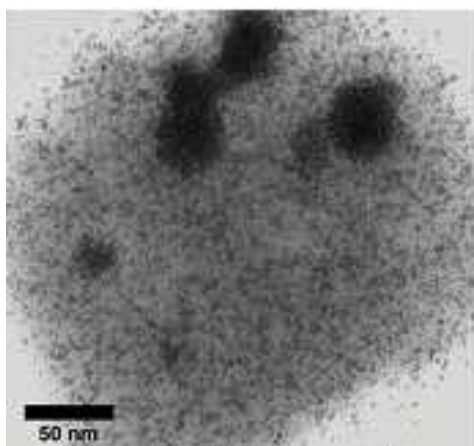
**Figura 72.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,2 \pm 0,7$  nm (430 contagens) das nanopartículas de Ir (0).



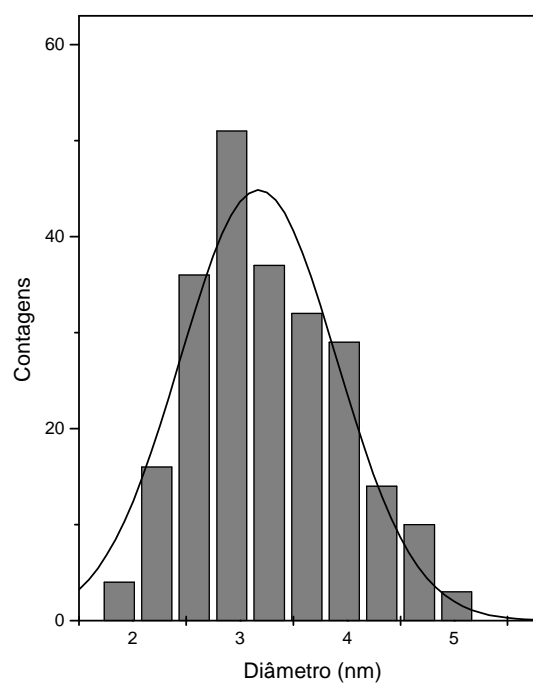
**Figura 73.** MET das Nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3e** a 100°C.



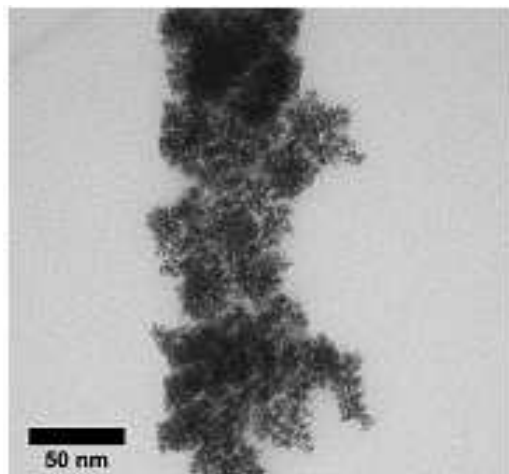
**Figura 74.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,4$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3e** a 100°C.



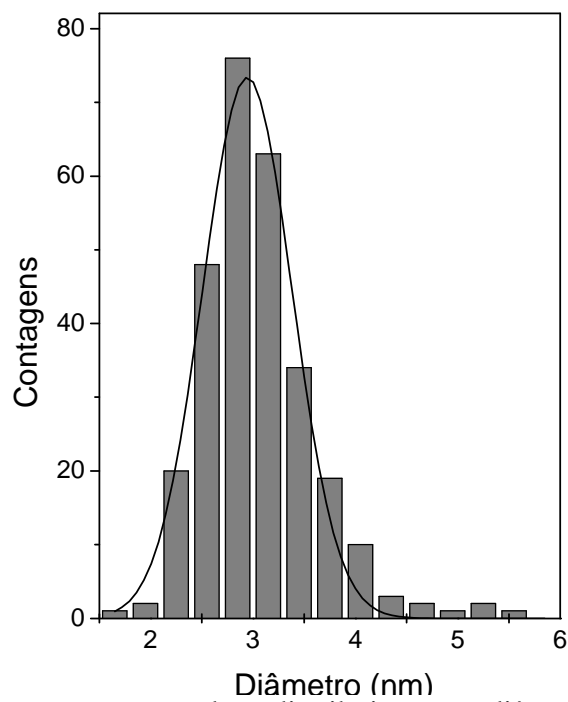
**Figura 75.** MET das Nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3e** a 100°C.



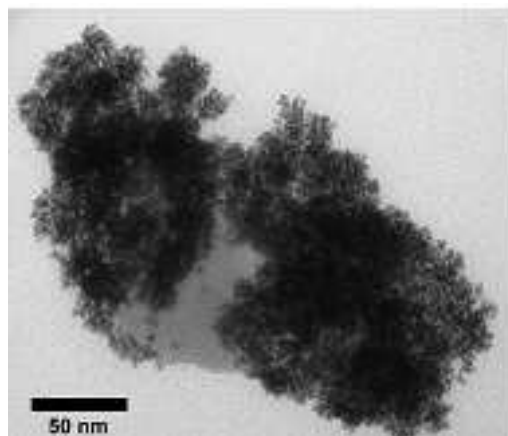
**Figura 76.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,2 \pm 0,7$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3e** a 100°C.



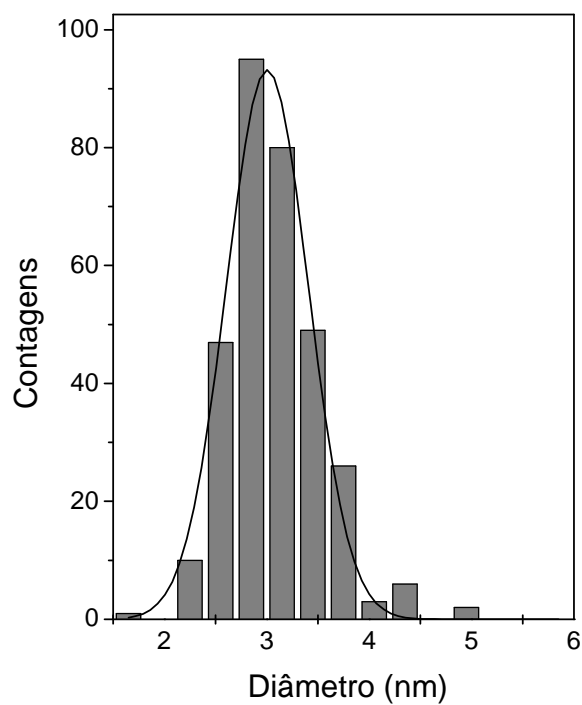
**Figura 77.** MET das Nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3g** a 100°C.



**Figura 78.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,6$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) antes da reação de hidrogenação do LI **3g** a 100°C.

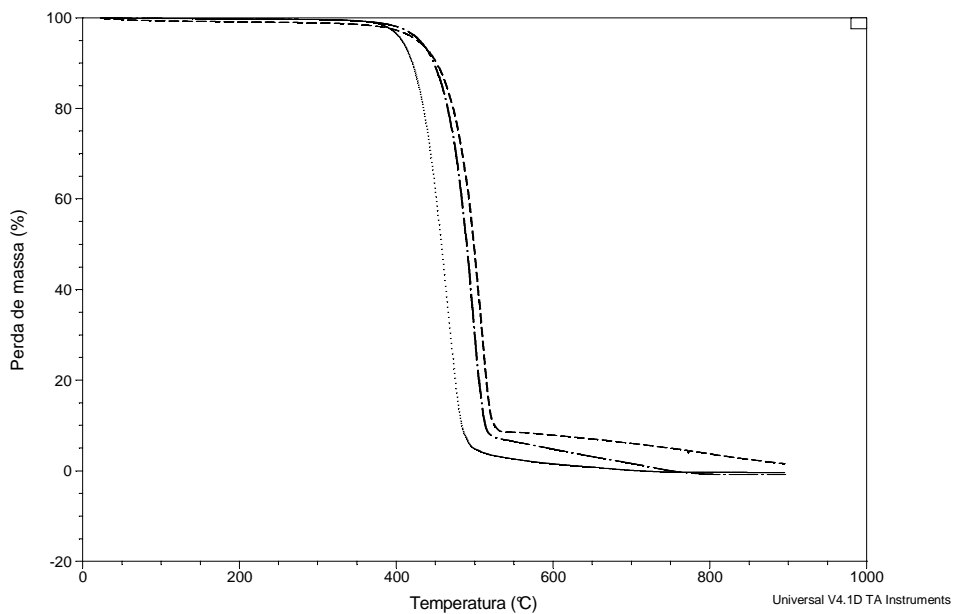


**Figura 79.** MET das Nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3g** a 100°C.

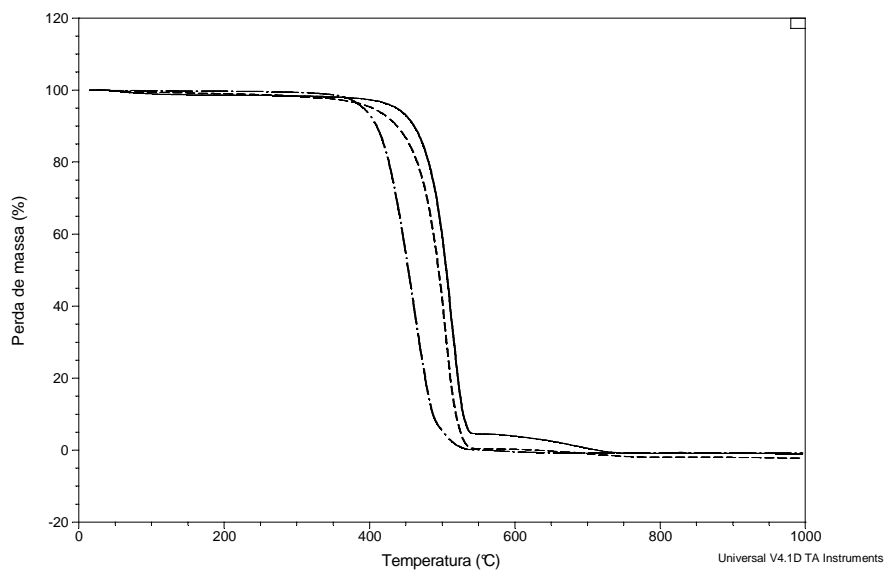


**Figura 80.** Histograma mostrando a distribuição e o diâmetro médio de  $3,0 \pm 0,6$  nm (contagens) das nanopartículas de Ir (0) depois da reação de hidrogenação do LI **3g** a 100°C.

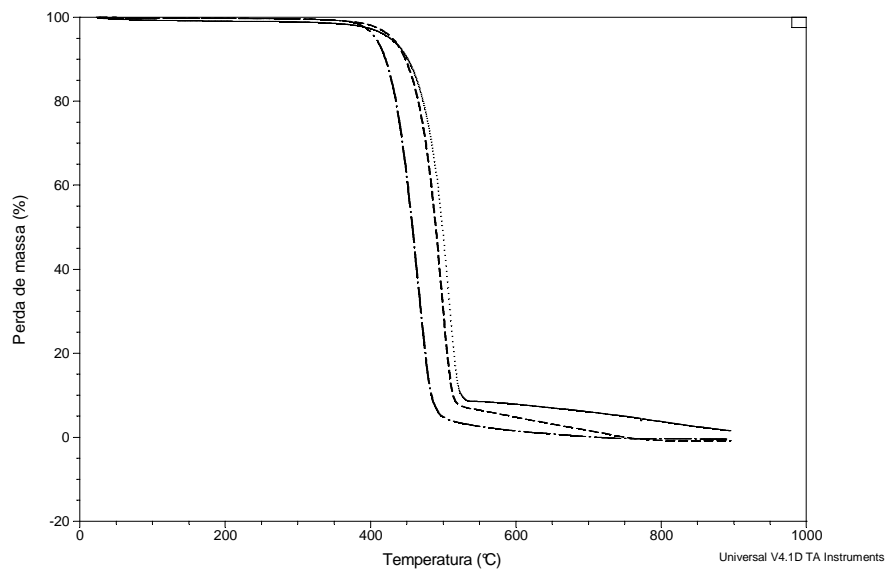




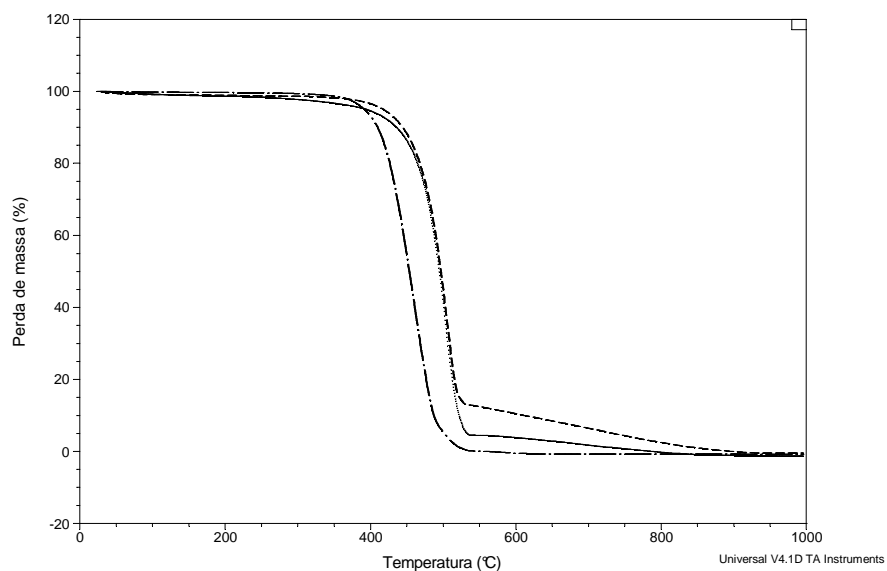
**Figura 81.** Análise de ATG dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (---) e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (···).



**Figura 82.** Análise de ATG dos líquidos iônicos  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (—);  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (---) e  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·).



**Figura 83.** Análise de ATG dos líquidos iônicos  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ (---);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$ (···) e  $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$ (— ·) na presença do catalisador de Pd/C (5%).



**Figura 84.** Análise de ATG dos LIs  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (---);  $\text{Cy}(\text{CH}_2)_3\text{MI.NTf}_2$  (···) e  $\text{Cy}_2(\text{CH}_2)_2\text{MI.NTf}_2$  (— ·) na presença do catalisador de Pd/C (5%).