

Estudo do comportamento eletroquímico de íons ferro em líquido iônico

Renato I. Ferreira(IC)*¹, Tânia M. Benedetti(PG)¹, Fernanda F.C. Bazito(PQ)², Tiago, L. Ferreira(PG)¹, Mauro Bertotti(PQ)¹ e Roberto M. Torresi(PQ)¹

¹Laboratório de Materiais Eletroativos - Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo - SP – Brasil;

²Universidade Federal de São Paulo, Diadema – SP - Brasil

*renato.iwamoto@poli.usp.br

Palavras Chave: eletrodeposição em líquido iônico, coeficiente de difusão

Introdução

As eletrodeposições em solução aquosa são restritas a potenciais onde a água não se reduz; assim, apenas os elementos mais nobres que o hidrogênio podem ser eletrodepositados com alta eficiência^[1].

Os líquidos iônicos apresentam-se como uma alternativa, uma vez que apresentam alta estabilidade eletroquímica – o que permite eletrodepositar metais menos nobres, como o ferro, evitando reações indesejáveis - e alta condutividade - que elimina os problemas relacionados à queda ôhmica sem a necessidade de adição de um eletrólito suporte^[2].

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento eletroquímico do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em um líquido iônico, o bis(trifluórmecanos- sulfonil)imidato de 1-butil-2,3dimetilimidazólio (BMMITFSI), para estabelecer a cinética da reação nesse meio completamente diferente.

Resultados e Discussão

O voltamograma cíclico do BMMITFSI puro, mostra que este líquido iônico é estável numa janela de potencial maior que 4V, permitindo o seu uso como meio para eletrodeposição de ferro e outros metais.

A fim de verificar a influência da presença da água no líquido iônico, pequenas quantidades de água foram adicionadas ao BMMITFSI e os voltamogramas cíclicos obtidos das diferentes misturas mostram que em potenciais mais negativos que -1,5V (vs. Pt), a corrente aumenta com a quantidade de água adicionada. Quantidades maiores de água causam separação de fase, uma vez que esse líquido iônico é hidrofóbico. A figura 1 apresenta a variação da corrente em -2,3V (potencial onde a variação de corrente é maior) com a porcentagem de água adicionada.

O coeficiente de difusão de íons Fe^{+3} em BMMITFSI foi obtido a partir das correntes de pico obtidas em voltamogramas cíclicos realizados em diferentes velocidades de varredura, por meio da equação de Randles-Sevcik. Para isso, foi preparada uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em BMMITFSI, e foram utilizados eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho e fio de platina como eletrodo de referência e contra-eletrodo.

A figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos. A variação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura é linear (passando pela origem) e o coeficiente de difusão obtido foi de $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, cerca de 5000 vezes menor que o coeficiente de difusão dessa espécie em água ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Isso se deve principalmente ao fato de, uma vez que o líquido iônico é constituído exclusivamente de íons, a interação com os íons Fe^{+3} ser diferente que com a água, o que muda as suas propriedades de transporte; outro fator é a alta viscosidade do líquido iônico (93 mPa s^{-1}). Para um estudo mais detalhado à cerca da difusão, foram feitos experimentos utilizando-se microeletrodos.

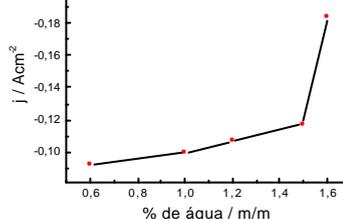


Figura 1. Variação da densidade de corrente com a porcentagem em massa de água em BMMITFSI.

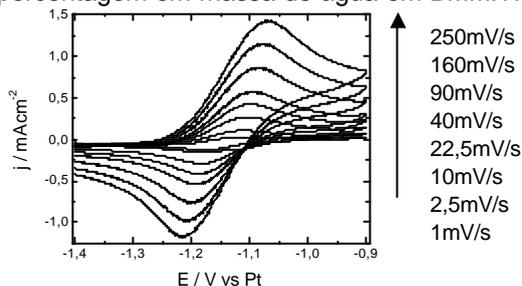


Figura 2. Voltamogramas da mistura $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em BMMITFSI em diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de trabalho = Au, Ref. E.C.E. = fio de Pt.

Conclusões

O coeficiente de difusão da espécie Fe^{3+} no líquido iônico é cerca de 5000 vezes menor que em solução aquosa. O principal fator para essa diferença é a natureza iônica do eletrólito.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Os autores agradecem à Fapesp (proc. 05/59135-6 e 03/10015-3) e ao CNPq.

¹ C.L. Aravinda; W. Freyland; *Chem. Commun.*, **2004**, 2754.

² F.F.C.Bazito; Y. Kawano, R.M.Torresi, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52,6427.