

**Complexos de metais de transição com oxiimino-  
dicarboxilatos –  
caracterização e aplicação potencial para o  
armazenamento de energia**

**Glória Estrela Rego Toste**

Dissertação para obtenção de grau de Mestre em  
**Química**

Orientador: Prof. José Armando Luísa da Silva

**Júri**

Presidente: Prof. Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos

Orientador: Prof. José Armando Luísa da Silva

Vogal: Prof. Alda Maria Pereira Simões

**Novembro 2019**



## Agradecimentos

Agradeço ao meu Orientador, Professor José Armando da Silva por toda a ajuda, atenção, dedicação demonstrada ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Professor Adelino Galvão por toda a ajuda e disponibilidade na realização dos estudos de raios X de cristal único.

Agradeço à minha mãe, que me deu a possibilidade de continuar com os estudos, e deu me muita força e motivação ao longo destes anos.

Por fim, agradeço ao meu irmão, família e amigos que me rodearam nestes últimos anos, que tornaram esta jornada tão mais agradável.

## Resumo

O grande objetivo desta tese é o desenvolvimento de células que possam otimizar o recurso às fontes de energia renováveis.

Após a confirmação da estabilidade em meio aquoso de um composto análogo à amavadina com o centro metálico de molibdénio, um novo conceito de baterias foi desenvolvido, em que um dos eletrólitos é um complexo de vanádio ( $V_{4+}$ ) e o outro, o complexo correspondente de molibdénio ( $Mo_{5+}$ ). Efetuou-se a caracterização de raios X de cristal único de dois compostos de molibdénio modelos da amavadina. Estes compostos são estáveis numa gama de pH limitada, em meio moderadamente ácido. Em paralelo caracterizou-se um composto análogo com o tungsténio. Apesar de não ter incorporado nas células tem interesse do ponto de vista da química de coordenação, pois ainda não era conhecido.

Estudos espectroscópicos com o complexo de vanádio foram realizados, concluindo-se que a radiação tem efeito na reação de oxidação-redução do complexo, e a radiação na região do verde [500-560 nm] acelera o processo.

Na conceção das células com solvente aquoso, improvisaram-se membranas à base de sílica. Testaram-se vários eletrólitos de suporte, concluindo que o mais apropriado para as soluções eletrolíticas do complexo de vanádio é o  $NaHSO_4$ , pois mantém o pH da solução aproximadamente 2, e para as soluções eletrolíticas de molibdénio é o  $H_2PO_4K$ , pois mantém o pH das soluções aproximadamente a 5.

Outro conceito inovador desenvolvido foi criar células sem membrana pela utilização de solventes imiscíveis com a água.

**Palavras Chave: Energia; Bateria de fluxo redox; Vanádio; Molibdénio; Tungsténio; Difração de raios X; espectroscopia de visível;**

## Abstract

The main objective of this thesis is the development of batteries that can optimize the use of renewable energy sources.

After confirming the stability of aqueous amavadinine-analogous compound with molybdenum centre, a new battery concept was developed, in which one electrolyte is a vanadium ( $V^{4+}$ ) complex and the other one the corresponding complex of molybdenum ( $Mo^{5+}$ ). Single crystal X-ray characterization was performed on the molybdenum compounds. It turned out that these molybdenum compounds are stable at a limited pH range, that is mildly acidic. In parallel, an analogous compound with tungsten centre was characterized. Although not incorporated in the cells, has interest from the point of view of coordination chemistry, because this compound was not yet known.

Spectroscopic studies of the vanadium complex were performed, concluding that radiation has an effect on the oxidation-reduction reaction of the complex, and that the radiation that increase by radiation range [500-560 nm], corresponding to green radiation.

In the design of the cells, silica-based membranes were improvised. Several support electrolytes were tested, concluding that the most suitable for vanadium complex electrolyte solutions is  $Na_2SO_4$ , as it maintains the pH of the solution approximately 2 and for molybdenum electrolyte solutions that maintains pH at approximately 2 and for molybdenum electrolyte solutions  $H_2PO_4K$ , that maintains pH of at approximately 5.

An innovative concept developed was membraneless batteries using water-immiscible liquids.

**Keywords: Energy; Redox flow battery; Vanadium; Molybdenum; Tungsten; X-ray diffraction; visible spectroscopy;**

<b>Índice</b>	<b>Pág.</b>
Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Índice	VI
Índice Geral	VI
Índice Figuras	IX
Índice Tabelas	XI
Abreviaturas	XII

## **Índice Geral**

<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1-Definição do problema</b>	<b>1</b>
<b>1.2-Objetivo da tese</b>	<b>1</b>
<b>1.3-Estrutura da tese</b>	<b>2</b>
<b>1.4-Considerações</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2: INTRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
<b>2.1- Proligandos dos ácidos <i>N</i>-oxiiminodiacético e <i>N</i>-oxiimino-(2,2')-dipropiónico</b>	<b>3</b>
<b>2.2- Metais de transição</b>	<b>4</b>
2.2.1-Vanádio	4
2.2.1.1-Complexo de vanádio com oxiiimino-dicarboxilatos	4
2.2.2-Molibdénio	5
2.2.2.1-Complexos de molibdénio com oxiiimino-dicarboxilatos	5
2.2.3-Tungsténio	6
2.2.3.1-Complexo de tungsténio com oxiiimino-dicarboxilatos	6
<b>2.3-Células</b>	<b>6</b>
2.3.1-Células galvânicas	6
2.3.2-Baterias de fluxo redox	7
2.3.2.1-Baterias de fluxo de vanádio	8
2.3.2.2-Membranas:	9
	VI

2.3.3- Leis de Ohm	9
<b>CAPÍTULO 3: TRABALHO EXPERIMENTAL</b>	<b>10</b>
<b>3.1-Materiais e Instrumentos</b>	<b>10</b>
<b>3.2- Síntese dos prolíngandos</b>	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO 4: COMPLEXOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO COM OXIIMINO-DICARBOXILATOS</b>	<b>13</b>
<b>4.1-Parte Experimental</b>	<b>13</b>
4.1.1- Preparação dos complexos de molibdênio, MoHiDA/MoHiDPA	13
4.1.2- Preparação do complexo de tungstênio WHiDA	14
<b>4.2-Resultados</b>	<b>14</b>
4.2.1- Resultados e caracterização dos complexos de molibdênio, MoHiDA/MoHiDPA	14
4.2.2- Resultado e caracterização dos complexos de tungstênio, WHiDA	20
<b>4.3-Conclusões</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO 5- COMPLEXOS DE VANÁDIO COM OXIIMINO-DICARBOXILATOS</b>	<b>25</b>
<b>5.1-Parte Experimental</b>	<b>25</b>
5.1.1- Influência a radiação na reação de oxidação/redução do complexo VHiDPA	26
5.1.2- Influência de determinados comprimentos de onda na reação de oxidação/redução do complexo VHiDPA	26
5.1.3- Efeito inibidor do solvente na velocidade da reação de redução do complexo VHiDPA	27
5.1.4- Teste com sais passíveis de serem eletrólitos de suporte relativos à solução do complexo VHiDPA	27
<b>5.2-Resultados</b>	<b>29</b>
5.2.1- Influência da região do espectro de visível na reação de oxidação/redução do complexo VHiDPA	30
5.2.2-Influência de comprimentos de onda específicos na reação de oxidação/redução do complexo VHiDPA	33
5.2.3- Efeito inibidor do solvente na velocidade da reação de redução do complexo VHiDPA	37
5.2.4- Teste a sais como eletrólitos de suporte à solução do complexo VHiDPA	37
<b>5.3-Conclusões</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 6- CÉLULA</b>	<b>42</b>

<b>6.1-Preparação das células</b>	<b>43</b>
<b>6.1.1-Preparação das membranas</b>	<b>43</b>
6.1.1.1-Silicato pH≈9	44
6.1.1.2-Silicato pH≈6	44
6.1.1.3-Sílica ácida, pH≈3	44
6.1.1.4-Argilas	44
<b>6.1.2-Preparação das soluções eletrolíticas</b>	<b>45</b>
6.1.2.1-Soluções eletrolíticas de molibdênio	45
6.1.2.1-Soluções eletrolíticas de vanádio	46
<b>6.1.3-Montagem das células</b>	<b>47</b>
6.1.3.1-Célula com solvente aquoso	47
6.1.3.2-Células com solvente apróticos miscíveis com água	50
6.1.3.3-Célula com solvente apróticos imiscíveis em água:	51
<b>6.2-Resultados:</b>	<b>52</b>
6.2.1-Células com solvente aquoso	53
6.2.2-Células com solventes apróticos:	57
<b>6.3-Conclusões:</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO 7 - TRABALHO FUTURO</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>65</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>69</b>



## Índice das figuras

Figura 1- Representação do proligando H <sub>3</sub> HiDPA (correspondente à mistura racêmica, contendo o estereoisômero natural)(esquerda) e H <sub>3</sub> HiDA (direita)	3
Figura 2-Representação do complexo da amavadina, VHiDPA, adaptado de [10]	5
Figura 3-Ilustração de uma célula galvânica de ferro/cobre, adaptado de [25]	7
Figura 4-Esquema de uma BFR de ferro, adaptado de [29]	8
Figura 5- Ilustração gerada pelo ORTEP das amostras Hi3 (esquerda) e PA3 (direita)	19
Figura 6-Ilustração gerada pelo ORTEP das amostras W4i3	22
Figura 7-Espectro de absorção [450-800 nm] do ião oxovanádio em solução aquosa (7,11 mM) com uma célula com o percurso ótico de 1 cm	29
Figura 8-Espectro de absorção [450-800 nm] do complexo de vanádio V <sup>(IV)</sup> HiDPA, em solução aquosa (7,11 mM) com uma célula com percurso ótico de 1 cm	29
Figura 9-Espectro de absorção [450-800 nm] do complexo de vanádio V <sup>(V)</sup> HiDPA, em solução aquosa (7,11 mM) com uma célula com percurso ótico igual a 1 cm	30
Figura 10-Espectro de absorção [450-800nm] VPA1, VPA1.1 e VPA1.2 240 min após a adição do oxidante, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	31
Figura 11-Espectro de absorção [450-800 nm] VPA1, VPA1.1 e VPA1.2 após dois dias de adição do oxidante, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	31
Figura 12-Espectro de absorção [450-800 nm] VPA1, VPA1.1 e VPA1.2 após três dias de adição do oxidante, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	32
Figura 13-Espectro de absorção [450-800 nm] do filtro verde	34
Figura 14-Espectro de absorção [450-800 nm] do filtro vermelho	34
Figura 15-Espectro de absorção [450-800 nm] do filtro vermelho+azul	34
Figura 16-Espectro de absorção [450-800nm] VPAG, VPAR e VPAR+B após o primeiro ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	35
Figura 17-Espectro de absorção [450-800 nm] VPAG, VPAR e VPAR+B após o segundo ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	36
Figura 18-Espectro de absorção [450-800 nm] VPAG, VPAR e VPAR+B após o terceiro ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	36
Figura 19-Espectro de absorção [450-800nm] inicial, VPAb, VPAS e VPA2S após o primeiro ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm	38
Figura 20-Fotografias das amostras VPAb, VPAS, VPA2S após a adição do oxidante (à esquerda) e algumas horas depois (à direita)	38
Figura 21-Fotografia das amostras VPAb, VPAS eVPA2S ao fim do segundo ciclo de oxidação.	39
Figura 22-Espectro de absorção [450-800nm] das amostras inicial, VPAb, VPAS e VPA2S após o segundo ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico igual a 1 cm	39
Figura 23-Fotografia das amostras VPAb, VPAS, VPA2S após a terceira adição do oxidante	40
Figura 24-Fotografia de soluções de complexo MoHiDA(pH≈5) (esquerda) e MoHiDA(pH≈2) (direita)	45

<b>Figura 25-Fotografia a exemplificar a montagem das pilhas 1 e 2</b>	<b>48</b>
<b>Figura 26-Esquema de montagem de célula nos tubos em forma de U</b>	<b>48</b>
<b>Figura 27-Montagem da célula com dois solventes (água e cetona imiscível); Célula com 0,5 cm de diâmetro à esquerda e célula com 0,8 cm de diâmetro (à direita)</b>	<b>52</b>
<b>Figura 28-Fotografia das soluções 2-PVP, 3-PVP e 3-PVHi, respetivamente</b>	<b>59</b>
<b>Figura 29-Hipótese de sistema reacional para pilhas com solvente aquoso</b>	<b>60</b>
<b>Figura 30-Hipótese de sistema reacional para pilhas com solvente aquoso e solvente aprótico</b>	<b>61</b>

## Índice de tabelas

Tabela 1-Nome, formula, fabricante, pureza e massa molar dos reagentes usados	10
Tabela 2-Nome, ponto de ebulição (°C), densidade relativa e solubilidade em água (M) dos solventes utilizados [37]	11
Tabela 3-Proporção [proligando:metal], quantidade de reagentes e volume de água destilada nas amostras Hi1, Hi2, Hi3, PA1, PA2, PA3	13
Tabela 4-Proporção [proligando:metal], quantidade de reagentes e volume de água destilada nas amostras Wi1, W4i1, W4i2, W4i3	14
Tabela 5- Amostras, e contra ião adicionado, observações, técnica de cristalização obtenção de cristais e seu aspecto para as amostras Hi1, Hi2 e Hi3	16
Tabela 6-Amostras, e contra ião adicionado, observações, técnica de cristalização obtenção de cristais e seu aspecto para as amostras PA1, PA2 e PA3	18
Tabela 7-Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento das amostras Hi3 e PA3	19
Tabela 8-Comparação das distancias interatômicas (Å) e de ângulos (°) selecionados para Hi3, PA3 , [PPh][Mo(R,R- HiDPA) <sub>2</sub> ][14] e [PPh <sub>4</sub> ][-Mo(R,R- HiDPA)(R,S- HiDPA)][21]	20
Tabela 9-Amostras, e contra ião adicionado, observações, técnica de cristalização obtenção de cristais e seu aspecto para as amostras Wi1, W4i1, W4i2, W4i3	21
Tabela 10-Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da amostra W4i3	22
Tabela 11-Comparação das distâncias interatômicas (Å) e de ângulos (°) selecionados para Hi3 e W4i3	23
Tabela 12-Quantidade de reagentes utilizadas na preparação da solução VPA	26
Tabela 13-Resumo da preparação das amostras para teste da influência da radiação luminosa: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado	26
Tabela 14-Resumo da preparação das amostras para teste da influência de determinados comprimentos de onda: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado	27
Tabela 15-Resumo da preparação das amostras para teste do efeito inibidor do solvente: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado	27
Tabela 16-Resumo da preparação das amostras para teste de eletrólitos de suporte: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado	28
Tabela 17-Informação das amostras VPA1, VPA1.1, VPA1.2, preparadas para teste da influência da radiação, oxidante utilizado, condição do teste e as cores que as soluções apresentavam ao fim de 240min, 2 dias e 3 dias após a adição do oxidante	30
Tabela 18-Amostras VPAG, VPAR, VPAR+B, preparadas para testes à influência de comprimentos de onda específicos na reação, oxidante utilizado, condição do teste e a duração do 1,2 e 3 ciclo de oxidação	33
Tabela 19-Quantidades molares dos reagentes em 2 mL de água para preparação das amostras HMo1, HMo2, PMo1, PMo2, PMo3 e PMo4	46
Tabela 20-Quantidades molares dos reagentes em 2 mL de água para preparação das amostras VHi, 3-PVHi, VP1, VP2, VP3, VDMSO, VDMF, 2-PVP, 3-PVP1, 3-PVP2, 2-OVP	47

Tabela 21-Componentes utilizados nas montagens das células de 1 a 12; Ponte salina ou membrana, solução eletrolítica 1, solução eletrolítica 2 e elétrodo	50
Tabela 22-Componentes utilizados nas montagens das células de 13, 14 e 15; Ponte salina ou membrana, solução eletrolítica 1, solução eletrolítica 2 e elétrodo	51
Tabela 23-Componentes utilizados nas montagens das células de 16 e 17; Solução eletrolítica 1, solução eletrolítica 2	52
Tabela 24-Valores de ddp, R e i medidos após a montagem das células 3 e 4, e a i calculada pela lei de Ohm	54
Tabela 25-Valores de ddp, R e i medidos após a montagem das células 4 a 7, e a i calculada pela lei de Ohm	54
Tabela 26-Valores de ddp, R e i medidos na montagem, 24 h e 72h a após montagem das células 8, 9 e 10, e a i calculada pela lei de Ohm	56
Tabela 27-Valores de ddp, R e i medidos após, 24h e 48h a montagem das células 11 e 12, e a i calculada pela lei de Oh	57
Tabela 28-Valores de ddp, R e i medidos após, 24h e 48h a montagem das células 13 a 15, e a i calculada pela lei de Ohm	58
Tabela 29-Valores de ddp, R e i medidos após e 30min após a montagem das células 16 e 17, e a i calculada pela lei de Ohm	59

## Abreviaturas

BFV- Bateria de fluxo de vanádio

BFR- Bateria de fluxo redox

DMF- Dimetilformamida

ddp- diferença de potencial

DMSO- Dimetilsulfóxido

H<sub>3</sub>HiDA- ácido *N*-oxiiminodiacético

H<sub>3</sub>HiDPA- ácido - *N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico

*i*-intensidade de corrente elétrica

MoHiDA- complexo bis-(*N*-oxiiminodiacético)molibdato

MoHiDPA- complexo bis-( *N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico)molibdato

Mo<sub>(V)</sub>HiDPA- complexo bis-( *N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico)molibdato(V)

R- Resistência elétrica

$\rho$ - resistividade do condutor

[V(S,S)HiDPA<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-complexo amavadina

TMA Cl- Cloreto de tetrametilamônio

TPA Cl- Hidrato de cloreto de tetrafenilarsônio(V)

TPh Br- Brometo de tetrafenilfosfônio

VHiDPA- complexo bis-(*N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico)vanadato

V<sub>(IV)</sub>HiDPA- complexo bis-(*N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico)vanadato(IV)

V<sub>(V)</sub>HiDPA- complexo bis-(*N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico)vanadato(V)

WHiDA- complexo bis-(*N*-oxiiminodiacético)tungstato

Nota: Seguiu-se o programa Mendeley para introduzir as referências bibliográficas; todavia, esse sistema limita algumas situações, como escrever palavras em português.

## **Capítulo 1- Introdução**

### **1.1-Definição do problema**

As alterações climáticas são uma das grandes preocupações da atualidade e uma das medidas referidas que está a ser tomada para mitigar essa situação é o controlo das emissões de CO<sub>2</sub> a nível mundial (Acordo de Paris[1]), as quais estão associadas a vários sectores da atividade humana, sendo as mais relevantes a produção de energia a partir de combustíveis fósseis, depois os transportes, a indústria e a agricultura (dados relativos à União Europeia, em 2017, recolhidos da Eurostat[2]).

Para substituir a energia fósseis pelas originadas de fontes renováveis é necessário arranjar formas de armazenar energia, pois a gerada a partir de fontes renováveis não é constante e certa ao longo do tempo, pois depende de fatores externos ao humano. Uma forma simples de solucionar este problema, seria armazenar, em baterias, a energia produzida em excesso por sistemas com atividade irregular (por exemplo a de proveniência eólica). Estas baterias carregariam quando a demanda é mais baixa que a produção e forneceriam energia quando esta fosse necessária.

Atualmente, as baterias de lítio são muito utilizadas para pequenos dispositivos como telemóveis, computadores portáteis e até em casa[3]. Contudo não são viáveis para alimentação energética de uma cidade inteira. O lítio não é um elemento abundante no planeta, por isso a sua aplicação em grande escala para este objetivo não é sustentável. Além disso, apresentam um impacto ambiental negativo pois, após a degradação da bateria, não é possível reciclar produzindo lixo tóxico[4]. Daí, é importante diversificar alternativas.

### **1.2-Objetivo da tese**

O grande objetivo desta tese é o desenvolvimento de pilhas/baterias que possam otimizar o recurso a fontes de energia renováveis.

As pilhas/baterias concebidas, embora ainda estejam numa fase de modelos testados numa pequena escala ao nível laboratorial, foram inspiradas no sistema natural da amavadina, um complexo de vanádio com propriedades redox, juntamente com as baterias de fluxo redox, pois as que estão a ter melhores desempenhos e conseqüente mais aplicação, são as de vanádio. Nos estudos efetuados deu-se prioridade em ter os eletrólitos em meio aquoso, por ser menos nocivo ao ambiente e por diminuir os custos.

Nesta tese, após a confirmação da estabilidade em meio aquoso de um composto análogo à amavadina com o centro metálico de molibdénio, um dos objetivos foi desenvolver células, em que um dos eletrólitos é um complexo de vanádio (V<sub>4+</sub>) e o outro, o complexo correspondente de molibdénio (Mo<sub>5+</sub>).

Outro objetivo foi uma célula sem membrana, em que os dois eletrólitos são de vanádio, um em meio aquoso e outro em uma cetona imiscível com a água.

### 1.3-Estrutura da tese

Esta tese inicia-se com uma breve introdução aos proligandos usados. Um dos proligandos, o ácido-*N*-oxiimino-(2,2')-dipropiônico, H<sub>3</sub>HIDPA, está presente num complexo existente na natureza com capacidade redox, a amavadina.

Como primeiro ponto, o vanádio será referido por ser o metal presente no complexo, enunciado anteriormente, que ocorre na Natureza. Como segundo ponto, abordar-se-á o molibdênio pois encontra-se numa posição diagonal ao vanádio na tabela periódica e por terem, em comum, algumas características químicas semelhantes. Por último, tratar-se-á do tungstênio, do mesmo grupo da tabela periódica do molibdênio, pois obteve-se um complexo análogo à amavadina com este metal.

Na sequência, esta tese expõe três partes próprias, todavia, complementares. No capítulo 4, comprova-se a estabilidade do complexo de molibdênio em meio aquoso para valores de pH moderadamente ácidos, o que não estava descrito na literatura, com a obtenção de cristais de dois complexos e a sua caracterização por difração de raios X de cristal único. Cristais de tungstênio do complexo análogo à amavadina também foram obtidos e determinada a sua estrutura, algo que é novidade. No capítulo 5, estuda-se a reação de oxidação/redução do complexo de vanádio por espectroscopia de absorção no visível. Estudou-se a influência da radiação visível na reação, assim como o seu comportamento na presença de sais, com o intuito de servirem como eletrólitos de suporte para as células. No capítulo 6, foram aproveitadas as conclusões tiradas nos dois capítulos anteriores para fundamentar a concepção e estudos preliminares para a montagem de células, daí se criando um novo conceito para baterias contendo vanádio. Foram usados vários solventes, contudo enfatizando a água, para permitir tornar estas baterias o menos poluentes possível. Sendo assim, cada um destes capítulos contém uma breve introdução ao tema, a parte experimental e resultados e discussão.

Esta tese conclui-se com referências a trabalho futuro, para ser possível aperfeiçoar o conceito proposto.

### 1.4-Considerações

Esta tese dá continuidade a Teses de Mestrado anteriormente realizados no laboratório, supervisionados pelo Professor José Armando Luísa da Silva. Em 2014, Magdalena Domarus efetuou estudos com amavadina e compostos relacionados, para a tese "*Studies with Amavadin and related complexes*"[5]. Teve como objetivo testar a capacidade da oxidação da água e seu mecanismo mediado com modelos da amavadina.

Em 2016, Lúcia Dias defendeu a tese "*Amavadina e homólogos como promotores de aplicações tecnológicas*"[6], cujo objetivo foi o estudo de aplicações do ião complexo amavadina, examinando a cinética e o efeito da radiação luminosa de dois homólogos da referida metalobiomolécula com os seus complexos modelos formados com os proligandos *N*-oxiiminodiacético, H<sub>3</sub>HIDA, e H<sub>3</sub>HIDPA, com vários oxidantes.

## Capítulo 2: Introdução bibliográfica

### 2.1- Proligandos dos ácidos *N*-oxiiminodiacético e *N*-oxiimino-(2,2')-dipropiônico

O proligando da amavadina, ácido - (*S,S*)-*N*-oxiimino-(2,2')-dipropiônico, na forma protonada, (*S,S*)H<sub>3</sub>HIDPA, foi sintetizado pela primeira vez em 1973[7] com o intuito de o comparar com o da amavadina natural, complexo de vanádio existente nos fungos *Amanita muscaria* (discutido na próxima seção 2.2.1.1). Esta síntese foi inspirada em procedimentos sintéticos desenvolvidos em 1954[8], antes de se ter identificado a amavadina. Vários proligandos foram sintetizados por esta técnica[9], nomeadamente o ácido *N*-oxiiminodiacético (H<sub>3</sub>HiDA), que vez de ter dois grupos metilo, têm átomos de hidrogénios ligados aos de carbono 1 e 2, ver figura 1.

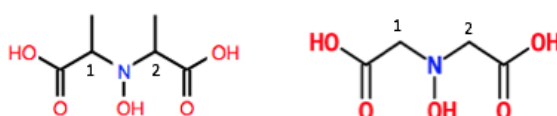


Figura 1- Representação do proligando H<sub>3</sub>HiDPA (correspondente à mistura racémica, contendo o estereoisómero natural)(esquerda) e H<sub>3</sub>HiDA (direita)

A síntese de 1973[7] consiste em fazer reagir a *N*-hidroxilamina com o ácido 2-bromopropiônico ou ácido bromoacético, para preparar H<sub>3</sub>HiDPA ou H<sub>3</sub>HiDA, respetivamente. Treze anos mais tarde[9] uma reação alternativa foi sugerida, em pH neutro, sendo a obtenção do composto efetuada pela adição de acetato de zinco, fazendo precipitar o sal de zinco das espécies acima referidas. Após a separação, por filtração e secagem, o sólido é dissolvido em meio relativamente ácido (por adição de umas gotas de ácido clorídrico) e a sua purificação é obtida por cromatografia de permuta catiónica. Deste processo resulta uma mistura de isómeros no caso do proligando H<sub>3</sub>HiDPA. A separação e purificação para ser obtido o proligando natural envolvem vários passos, incluindo técnicas cromatográficas[10].

A síntese do complexo de V<sub>(IV)</sub>HiDPA, foi feita em meio aquoso pela mistura de 2:1 de proligando e vanádio na forma de sulfato de oxovanádio, VO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[11].

Os proligando H<sub>3</sub>HiDPA e H<sub>3</sub>HiDA contêm átomos de oxigénio e nitrogénio doadores, podendo formar anéis de coordenação, que conferem estabilidade termodinâmica e cinética aos complexos de alguns metais de transição, e definem a geometria de coordenação e proteção estérica dos centros metálicos[12].

Entretanto, a síntese e caracterização de complexos de vários metais de transição com estes proligandos já foram reportados, nomeadamente de titânio(IV), tântalo(V), zircónio(IV)[10], níbio(V)[13], molibdénio(V)[14]. Todos estes, têm oito átomos dos ligandos coordenados ao centro metálico, três átomos de oxigénio e um de nitrogénio de cada ligando com um total de 2 ligandos por



centro metálico; o grupo oximinato encontra-se desprotonado, e coordenado ao centro metálico pelos átomos de nitrogénio e de oxigénio.

## 2.2- Metais de transição

De acordo com a IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, metais de transição são definidos como “elementos que possuem as orbitais *d* incompletamente preenchidas ou que possam dar iões com as orbitais *d* incompletamente preenchidas”[15].

### 2.2.1-Vanádio

O vanádio foi originalmente descoberto, em 1801, por o mineralogista Andrés Manuel del Río (1764-1849) numa mina de chumbo no Norte do México, ao analisar uma amostra de “chumbo castanho”, hoje conhecido como vanadite,  $Pb(VO_4)_3Cl$ , e devido à cor vermelha dos sais obtidos por acidificação, nomeou-o de *erythronium* (derivado da palavra grega que significa, vermelho). O vanádio foi “redescoberto” em 1831 por um químico sueco, Nils Gabriel Sefström (1787-1845) a partir de restos de um minério de ferro, da mina Taberg na Suécia. O nome dado foi em homenagem à Deusa escandinava da beleza, do amor e da juventude[16].

Estima-se que a distribuição do vanádio na crosta terrestre ronde os 136 ppm, ou seja, 0,0136%. O que faz dele o décimo nono elemento mais abundante, sendo o quinto metal de transição, após, ferro, titânio, manganês, zircónio, pela respetiva ordem[17]. No Japão, a água mineral do Monte Fuji é conhecida como “Água de Vanádio” pois a concentração de vanádio atinge 50  $\mu g/L$ [16].

O vanádio pertence ao grupo 5 da tabela periódica, tem número atómico 23 e símbolo químico V. Apresenta uma configuração eletrónica de  $[Ar]4s^2 3d^3$ [16].

#### 2.2.1.1-Complexo de vanádio com oximinato-dicarboxilatos

Em 1931, o químico holandês Henri ter Meulen (1871 – 1942), detetou uma acumulação de vanádio nos fungos *Amanita muscaria* (cogumelos mata-moscas). Só em 1972, Kneifel e Bayer, isolaram o composto e chamaram-lhe de “amavadina”[17].

A estrutura da amavadina propriamente dita,  $[V(S,S)HIDPA_2]_2$ , foi determinada, em 1999, tendo como contra-íon o  $Ca^{2+}$ [16].

A amavadina é um complexo de vanádio de dianiónico natural com número de coordenação oito e que não apresenta uma ligação oxidovanádio ( $V=O$ ). A estrutura foi confirmada por raios X, figura 2. Apresenta simetria  $C_2$ , geometria dodecaédrica distorcida e cinco centros quirais, um no metal e dois em cada ligando. Os centros de quiralidade dos ligandos situam-se nos átomos de carbono ligados covalentemente aos de nitrogénio, representado um “\*” na figura 2.

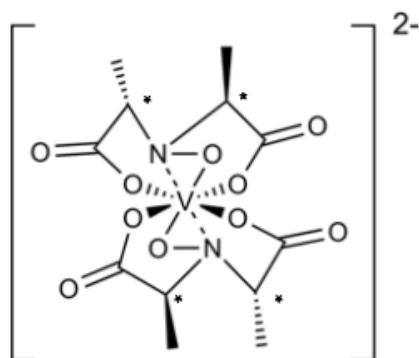


Figura 2-Representação do complexo da amavadina, VHiDPA, adaptado de [10]

Outros complexos de vanádio análogos à amavadina foram sintetizados por exemplo com hidrogénios ou grupos fenilo no lugar dos grupos metilo no átomo de carbono identificados com um “\*” (ver Figura 2)[10].

Estes complexos apresentam actividade redox em estudos de voltametria cíclica tendo um comportamento reversível entre  $V_{(IV)}$  e  $V_{(V)}$  tanto em solução aquosa, como em DMSO[18].

### 2.2.2-Molibdénio

Até ao século XIX, um mineral preto e macio, a molibdenite (dissulfureto de molibdénio), era confundido com a grafite. Só em 1778, o famoso químico sueco Carl W. Scheele (1742-1786) descobriu o molibdénio, produzindo o seu óxido a partir da molibdenite, após sucessivas evaporações do minério com ácido nítrico[19]. O metal foi isolado 4 anos depois pelo químico sueco Peter J. Hjelm (1746-1813), que aqueceu o óxido de molibdénio com carvão. O nome deste elemento químico é derivado da palavra grega para chumbo[17].

Estima-se que a distribuição do molibdénio na crosta terrestre ronde os 1,5 ppm ocupando assim o número 53 na lista dos elementos mais abundantes na Terra. A água do mar contém 0,01 ppm, sendo o mais abundante metal de transição nesse meio, e no sangue dos mamíferos 0,0041 ppm[19]. O molibdénio pertence ao grupo 6 da tabela periódica tem número atómico 42 e símbolo químico Mo. Apresenta uma configuração eletrónica de  $[Kr] 4d^5 5s^1$ [20].

#### 2.2.2.1-Complexos de molibdénio com oxiimino-dicarboxilatos

Como o vanádio e o molibdénio na tabela periódica ocupam uma posição diagonal adjacente, apresentam algumas propriedades químicas relacionáveis. Por isso, a síntese de complexos análogos à amavadina com o centro metálico molibdénio, MoHiDPA, já foi realizada[21]. Os complexos de MoHiDPA e MoHiDA foram obtidos a partir de uma solução aquosa de diacetilacetato de dioxidomolibdénio(VI) com a adição do proligando respetivo para cada caso, e extraídos com uma solução de tetrafenilfosfato em diclorometano,  $CH_2Cl_2$ . Posteriormente, a partir deste solvente foram obtidos cristais[14]. O Mo encontra-se no estado de oxidação 5, coordenado a oito átomos (quatro de cada ligando) [21].

Estes complexos apresentam atividade redox em estudos de voltametria cíclica em diclorometano tendo um comportamento reversível entre  $Mo_{IV}/Mo_V$  e  $Mo_V/Mo_{VI}$ [14].

### 2.2.3-Tungsténio

Há mais de 350 anos, na China, incorporavam um pigmento de tungsténio na porcelana que proporcionava uma cor única, isto é, a do pêssego[22]. Na Europa apenas em 1779, o químico irlandês Peter Woulfe (1727-1803), examinou um mineral da Suécia e concluiu que continha um novo metal, mas não o conseguiu isolar. Em 1781 o químico sueco Carl W. Scheele (1742-1786) isolou um óxido branco, e deduziu que continha um novo metal. Só em 1783, os irmãos Juane e Fausto Elhuyar, o isolaram pela primeira vez, ficando com o crédito da descoberta do tungsténio [19].

O nome, tungsténio é proveniente da palavra sueca *tungsten* que significa “pedra pesada”[23]. Uma vez que o tungsténio foi obtido através do mineral volframite, sugeriram que o seu nome deveria ser volfrâmio; ambos os nomes eram aceites até que a *Commission on Atomic Weights* recomendou abolir o nome de volfrâmio; contudo este nome ainda é muito utilizado na literatura alemã[24].

Estima-se que a distribuição do tungsténio na crosta terrestre ronde os 1,5 ppm ocupando assim a posição 54, posterior ao molibdénio. Maior parte dele encontra-se nos minerais scheelite e volframite. Os maiores depósitos ficam na China e na Europa, mais concretamente em Portugal[23].

Pertence ao grupo 6 da tabela periódica e tem o número atómico de 74 e símbolo químico W. Apresenta uma configuração eletrónica de  $[Xe]4f_{14} 5d_4 6s_2$ [22].

#### 2.2.3.1-Complexo de tungsténio com oxiiimino-dicarboxilatos

Como o tungsténio ocupa uma posição abaixo do molibdénio no grupo da tabela periódica, apresentando com este algumas propriedades químicas semelhantes.

Um complexo de tungsténio com o proligando  $H_3HiDPA$  foi sintetizado[5], contudo não apresenta a mesma configuração da amavadina. Em vez de ter os dois grupos (NO) coordenados ao centro metálico, tem apenas um. Além disso, o centro metálico encontra-se no estado de oxidação 6+ e tem uma ligação dupla com um átomo de oxigénio [5].

## 2.3-Células

### 2.3.1-Células galvânicas

Célula, célula galvânica ou célula voltaica é um dispositivo que através de reações de oxidação-redução permite a produção de energia elétrica.

As células são compostas por um ânodo e um cátodo, onde ocorre a oxidação e a redução, respetivamente. Com eletrólitos líquidos, para que haja fluxo de energia, estes, não podem estar em contacto direto. Estão em recipientes diferentes ou separados por uma membrana. No caso de

estarem em recipientes diferentes, é necessária uma ponte salina para fechar o circuito, a qual tem a função de manter a eletroneutralidade das soluções; se forem separados por uma membrana, esta também tem a função de ponte salina, permitindo a passagem de espécies com carga elétrica. Além destes componentes é necessária a passagem dos elétrons, gerando eletricidade, movendo-se sempre do ânodo para o cátodo.

Outro componente importante nas células, é o eletrólito de suporte. Este está dissolvido nas soluções e tem como função aumentar a condutividade elétrica destas.

A figura 3, abaixo apresentada, ilustra uma célula galvânica simplificada para melhor elucidação do tema.

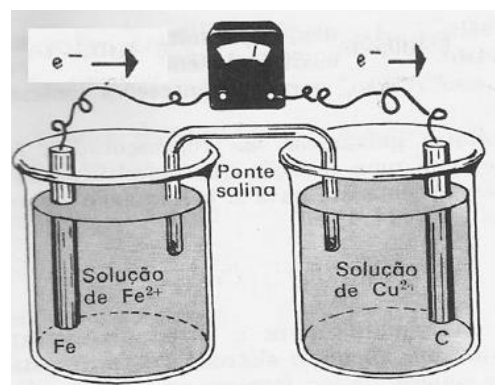


Figura 3-Illustração de uma célula galvânica de ferro/cobre, adaptado de [25]

### 2.3.2-Baterias de fluxo redox

Uma categoria de baterias que está a ser desenvolvida é a bateria de fluxo redox (BFR).

Uma BFR é uma bateria híbrida entre uma bateria e uma célula de combustível. As células de combustível, são células eletroquímicas em que o combustível é hidrogénio e o oxigénio atua como oxidante e o produto da reação de oxidação é água[26]. As BFR são compostas por três tanques. Dois deles contêm soluções eletrolíticas as duas soluções eletrolíticas são bombeadas, para o tanque reacional mantendo-se separadas por uma membrana. No tanque reacional estão dois elétrodos, cada um em contacto com uma solução. Este movimento dos elétrons produz corrente elétrica que pode ser utilizada. Ao mesmo tempo,  $H^+$  é difundido pela membrana entre as duas soluções, mantendo assim a carga global estabilizada[27]. No processo de armazenamento de energia, o processo é inverso ao descrito. Na figura 4 está representado um esquema de uma BFR.

Estas baterias devem ter alta eficiência, longa durabilidade, rapidez de resposta e reduzido impacto ambiental[28]. Este tipo de tecnologia tem sido usada em grandes instalações para estabilizar a produção intermitente de energia de fontes renováveis, como no caso da energia eólica e da solar[27].

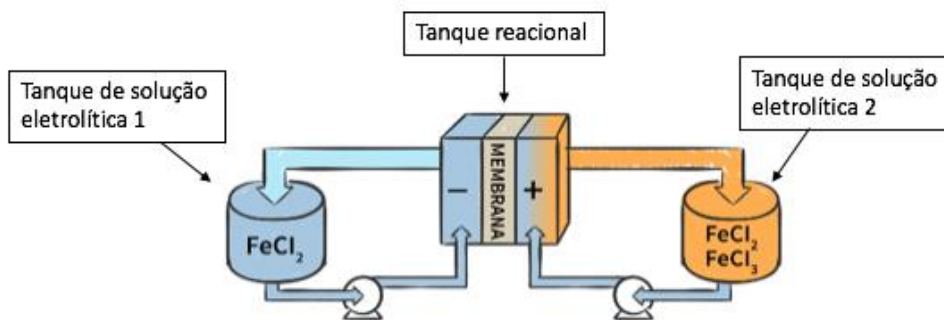


Figura 4-Esquema de uma BFR de ferro, adaptado de [29]

### 2.3.2.1-Baterias de fluxo de vanádio

As baterias de fluxo de vanádio (BFV) são as que estão na liderança nas BFR[30], sendo o seu funcionamento muito semelhante às BFR descrito anteriormente.

Ambas as soluções de eletrólito são de vanádio. Numa solução o vanádio encontra-se na forma de  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$  e na outra encontra-se na forma de  $\text{V}_3^+/\text{V}_2^+$ [30]. O uso de vanádio em ambas as células previne a deterioração das soluções por serem os mesmos íons metálicos nas soluções eletrolíticas, além de impedirem a formação do metal no estado de oxidação zero que leva à perda de eficiência do sistema [28]. O eletrólito de suporte usado nestas baterias é ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\approx 5\text{M}$ , [30], que apresenta solubilidade adequada para todos os estados de oxidação do vanádio. Aumenta também a condutividade das soluções e fornece íons (hidrogênio) para o processo reacional, assim como a estabilidade dos estados de oxidação mais baixos está dependente do pH da solução [30].

Uma grande vantagem das BFR é a capacidade de escala, ou seja, para uma maior acumulação de energia apenas é necessário aumentar o volume dos tanques de solução de eletrólitos. Outras vantagens destas baterias são os rápidos tempos de resposta, a indicação simples do tempo de vida da bateria, pois os eletrólitos terão cores diferentes ao atingir o equilíbrio e, além disso, baixa manutenção[27].

A desvantagem das BFV é o custo da membrana, atualmente o custo da membrana é 48% do preço das BRV[28]. Outra desvantagem é possuírem baixa densidade de energia, sendo necessário grandes tanques de eletrólito.

Atualmente já existem instalações destas baterias, sendo a maior instalação no Japão, *Minami Hayakita Substation*, em que a produção é de 15 MW de potência e 60 MWh de energia[31]. Segundo a imprensa[32], a maior instalação está em construção na China, que irá produzir 200 MW/ 800 MWh. Ambas estão associadas à utilização de energia solar e eólica.

Já foi relatado um estudo do complexo VHiDA, para possível uso em BFR, por apresentar alta estabilidade, inspirado pelo uso como eletrólito de um material biológico, análogo à amavadina[33]. É resistente, quando se faz estudos electroquímicos entre  $\text{V}_{(IV)}$  e  $\text{V}_{(V)}$  em célula estática relacionável com as BFV. O complexo foi testado num solvente aprótico, DMSO, com intuito de obter mais

energia, maior potencial e maior estabilidade térmica[33]. Neste último ponto não estudaram a estabilidade do complexo com a temperatura, mas apenas tomaram em conta o solvente.

### 2.3.2.2-Membranas

As BFR, por exemplo a de Fe/Cr, utilizam membranas à base de estireno[34], contudo estas membranas não podem ser usadas em BFV, pois o ião oxovanádio,  $VO_2^+$ , degrada-as, oxidando-as. Já o Nafion®, que é uma membrana perfluorada, apresenta resistência à oxidação, mas a eficiência à tensão diminui rapidamente com o tempo. Além disso, o custo desta membrana é muito elevado. Foi descoberta uma membrana de poliolefina clorossulfonada como elevada resistência à oxidação e características semelhantes à membrana Nafion®[34].

Dado que a membrana é o constituinte mais dispendioso das BFR, o aperfeiçoamento destas, é algo que está permanentemente a ser realizado.

### 2.3.3- Leis de Ohm

A primeira lei de Ohm indica que a intensidade de corrente elétrica ( $i$ ) é proporcional à diferença de potencial ( $ddp$ ), e a constante de proporcionalidade é a resistência ( $R$ ), sendo representada pela equação 3 (Eq.1). A diferença de potencial é medida em volts, a intensidade em amperes e a resistência em ohm.

$$ddp = R \times i \quad (Eq.1)$$

A segunda lei de Ohm (Eq. 2), enuncia que a resistência elétrica de um condutor homogêneo é diretamente proporcional ao seu comprimento ( $l$ ), unidade em m, e inversamente proporcional à sua área transversal ( $A$ ), unidade em  $m^2$ . Em que a resistividade ( $\rho$ ) é uma característica do material condutor, que indica a facilidade da corrente elétrica passar por ele, e a sua unidade é ohmm[35].

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (Eq.2)$$

## CAPÍTULO 3: TRABALHO EXPERIMENTAL

### 3.1-Materiais e Instrumentos

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem purificação adicional, estando apresentados nas tabelas 1 e 2, respetivamente.

*Tabela 1-Nome, formula, fabricante, pureza e massa molar dos reagentes usados*

Nome/Fórmula	Fabricante	Pureza	Massa Molar
Sulfato de oxovanádio penta hidratado / $\text{VO}_5\text{O}_{14}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,99	253,03
Trióxido de molibdénio / $\text{MoO}_3$	Sigma-Aldrich	99,97	143,94
Molibdato de sódio / $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Sigma-Aldrich	98	205,92
Trióxido de tungsténio / $\text{WO}_3$	Produzido no laboratório a partir de [36]	-	231,84
Tungstato de sódio dihidratado / $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Bayer	99	329,946
Cloreto de hidroxilamónio / $\text{HONH}_2\cdot \text{HCl}$	Merck		69,49
Ácido bromoacético / $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$	Sigma-Aldrich	97	138,948
Ácido 2-bromopropiónico / $\text{CH}_3\text{CHBrCOOH}$	Sigma-Aldrich	99	152,97
Acetato de zinco dihidratado / $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,99	219,48
Oximinodiacetato de zinco / $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_5)$	Produzido no laboratório a partir de [9]	-	212,48
Oxiiminodipropionato de zinco / $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6)$	Produzido no laboratório a partir de [9]	-	256,53
Hidróxido de sódio / $\text{NaOH}$	EKA Chemicals	98	39,997
Ácido clorídrico / $\text{HCl}$	Riedel de Haën	37%	36,46
Ácido sulfúrico / $\text{H}_2\text{SO}_4$			98,08
Cloreto de sódio / $\text{NaCl}$	Panreac	99,5	58,48
Bissulfato de sódio / $\text{NaHSO}_4$	Baker and Adamson	99	120,06
Sulfato de sódio / $\text{Na}_2\text{SO}_4$			142,06
Fosfato de potássio monobásico / $\text{H}_2\text{PO}_4\text{K}$	Sigma-Aldrich	99	136,09
Cloreto de tetrametilamónio [TMA Cl] / $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	Merck	97	109,61
Hidrato de cloreto de tetrafenilarsónio(V) [TPA Cl] / $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}(\text{Cl})$	Merck	97	418,79
Brometo de tetrafenilfosfónio [TPh Br] / $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}(\text{Br})$	Merck	97	419,29
Metasilicato de sódio / $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$			122,06
L-serina / $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	ReagentPlus	99	105,09
L-cisteína / $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	BioReagent	98	121,16
Argila verde			
Argila branca			

Tabela 2-Nome, ponto de ebulição (°C), densidade relativa e solubilidade em água (M) dos solventes utilizados [37]

	Ponto de ebulição (°C) a 1 atm	Densidade relativa	Solubilidade em água (M)
Água destilada	100	1	
Etanol	78,2	0,79	21,71
Acetona	56	0,8	17,22
2-Pentanona	102,2	0,8	0,50
3-Pentanona	101,9	0,81	0,56
2-Octanona	173,5	0,82	0,01
Tetrahidrofurano (TFH)	65	0,89	13,87
Dimetilformamida (DMF)	153	0,95	13,68
Dimetilsulfóxido (DMSO)	189	1,1	12,80

O pH das soluções foi medido à temperatura ambiente com um aparelho de pH Metrohm, modelo 827 pH Lab.

Os dados cristalográficos foram coletados no Instituto Superior Técnico pelo Prof. Adelino Galvão. Os dados de intensidade de raios X foram recolhidos por um difratômetro Bruker AXS-KAPPA APEX II com radiação Mo-K $\alpha$  monocromada com grafite. As intensidades foram corrigidas para os efeitos de polarização, de Lorentz e empiricamente para o efeito de absorção. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando o *software* SHELXS97[38] e refinada, com o mesmo *software*, por minimização dos desvios quadráticos de F<sup>2</sup>. O *software* WinGX v1.70.01 para Windows foi utilizado como interface gráfica. Os átomos pesados foram refinados anisotropicamente, enquanto os átomos de hidrogénio foram inseridos em posições idealizadas. A ilustração da estrutura molecular foi feita com o ORTEP3[39].

Os espectros de absorção foram coletados no Instituto Superior Técnico por um espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35, na gama de comprimento de onda de 450 a 800 nm. O material da célula utilizada era de quartzo e o percurso ótico de 1 cm. Os *softwares* de recolha de dados e visualização foram PerkinElmer UV WinLab e UV WinLab Data Processor and Viewer, respetivamente.

Foi utilizado um multímetro da marca Velleman, modelo DVM892N, para medir a diferença de potencial, resistência elétrica e intensidade de corrente nas células montadas.

### 3.2- Síntese dos prolíandos

Os prolíandos, H<sub>3</sub>HiDPA e H<sub>3</sub>HiDA, foram sintetizados de acordo com a técnica de Bayer e Kneife[9]; este procedimento consiste em duas partes, a primeira, a preparação do complexo com zinco e a segunda, a remoção do zinco do complexo para obtenção dos prolíandos.



Na síntese dos complexos de zinco começou-se por fazer reagir cloreto de hidroxilamónio com ácido bromoacético ou com ácido 2-bromopropiónico, em meio aquoso, para obtenção dos proligandos H<sub>3</sub>HiDA e H<sub>3</sub>HiDPA, respetivamente. A solução relativa ao proligando H<sub>3</sub>HiDA foi mantida a temperatura ambiente mantendo um pH=7 pela adição de uma solução de hidróxido de sódio 10%. Após 6 h de reação, a solução foi acidificada até pH=4 e de seguida adicionada acetato de zinco. Resultando um precipitado branco, que foi coletado por filtração a vácuo. A solução relativa ao proligando H<sub>3</sub>HiDPA, o procedimento é semelhante ao acima descrito, embora a reação ocorra a uma temperatura de 40°C e durante 24 h. Após a adição com acetato de zinco resulta um precipitado branco, que foi coletado por filtração a vácuo.

Na parte da remoção do zinco do complexo para obtenção dos proligandos, pesou-se 1 g dos complexos de zinco e adicionaram-se 20 mL de água destilada. Adicionou-se, gota a gota, uma solução de ácido clorídrico concentrado até dissolver os complexos, aproximadamente 1 mL. As soluções foram eluídas numa coluna de permuta catiónica, previamente lavada com água destilada, com uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M, sendo os efluentes recolhidos. A sua evaporação foi realizada num evaporador rotativo a uma temperatura inferior a 40 °C, para minimizar a decomposição dos compostos. Quando o volume se aproximou de 1 mL, foi colocado na linha de vácuo, daí resultando um produto sólido branco. Os dois proligandos foram armazenados no frigorífico.

## CAPÍTULO 4: Complexos de molibdênio e tungstênio com oxiimino-dicarboxilatos

Para estudar a estabilidade de complexos de molibdênio e tungstênio com oxiiminodicarboxilatos em água, foram preparadas soluções aquosas dos mesmos, com o objetivo da obtenção de cristais para a sua caracterização pela técnica de raios X de cristal único. Uma vez que as estruturas dos complexos de vanádio com oxiiminodicarboxilatos (quando preparadas em água) são conhecidas [9], não foram sintetizados para serem caracterizados por raios X de cristal único.

A obtenção de cristais com qualidade mostrou-se difícil. Foram utilizadas três técnicas de cristalização, arrefecimento, evaporação de solvente e evaporação por difusão com solventes externos (etanol e acetona), tendo para tal sido testados vários contra iões (TMA Cl; TPA Cl; TPh Br).

### 4.1-Parte Experimental

#### 4.1.1- Preparação dos complexos de molibdênio, MoHiDA/MoHiDPA

Para a obtenção de cristais adequados dos complexos de molibdênio para caracterização por raios X, foram preparadas seis soluções, resumidas na tabela 3, em que variaram as proporções proligando:metal e os materiais de partida. Tentou-se obter o complexo a partir do trióxido de molibdênio, amostra Hi1 e PA1, mas devido à elevada acidez da solução, as amostras (Hi2;Hi3;PA2;PA3) posteriormente preparadas foram a partir de uma mistura de 1/3 de trióxido de molibdênio e 2/3 de molibdato de sódio. Todas as soluções foram preparadas em soluções aquosas e à temperatura ambiente.

Tabela 3-Proporção [proligando:metal], quantidade de reagentes e volume de água destilada nas amostras Hi1, Hi2, Hi3, PA1, PA2, PA3

Amostra	Proporção [proligando:Metal]	n	n	n	n	V
		H <sub>3</sub> HiDA ( $\mu$ mol)	H <sub>3</sub> HiDPA ( $\mu$ mol)	MoO <sub>3</sub> ( $\mu$ mol)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ( $\mu$ mol)	H <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> )
Hi1	[2:1]	35,5	-	16,7	-	1,5
Hi2	[2:1]	6,70	-	1,10	2,20	5,0
Hi3	[2,5:1]	35,5	-	5,50	11,2	6,0
PA1	[2:1]	-	30,3	15,1	-	1,5
PA2	[2:1]	-	6,00	9,90	1,90	5,0
PA3	[2,5:1]	-	30,3	5,00	10,2	6,0

Dependendo das amostras, estas foram divididas em duas ou três partes para testar diversos contra iões (TMA Cl, TPA Cl, TPh Br) e técnicas de cristalização, as quais são explicadas mais abaixo, ver secção 4.2.1.

#### 4.1.2- Preparação do complexo de tungsténio WHiDA

Uma vez que na tabela periódica o tungsténio encontra-se apenas um período abaixo do molibdénio, tentou-se obter um complexo semelhante ao MoHiDA. Para tal foram preparadas quatro soluções, resumidas na tabela 4, em que se testaram várias proporções de proligando:metal.

A amostra Wi1 foi preparada com a proporção de proligando:metal de 3:1, resultando difícil dissolver, provavelmente devido à baixa reatividade do trióxido de tungsténio. Nas amostras posteriormente preparadas foi utilizada uma mistura de 1/3 de trióxido de tungsténio e 2/3 de tungstato de sódio, semelhante à preparação das soluções de molibdénio (ver secção 4.1.1). A proporção de proligando:metal foi alterada para 2,1:1 tendo por base o procedimento descrito [5]. Após alguns ensaios o proligando foi colocado em excesso, considerando os resultados de estudos prévios com o molibdénio, porque parte do proligando é sacrificado para a formação do complexo pois, como posteriormente se veio a confirmar, o estado de oxidação do tungsténio no(s) reagente(s) é superior ao seu estado de oxidação no complexo.

A diferença significativa de W4i2 para W4i3, foi o facto de, em W4i3, o WO<sub>3</sub> tinha acabado de ser preparado, e notou-se diferença significativa na reatividade deste composto. Ver resultados na secção 4.2.2.

Todas as soluções foram preparadas em meio aquoso e à temperatura ambiente.

*Tabela 4-Proporção [proligando:metal], quantidade de reagentes e volume de água destilada nas amostras Wi1, W4i1, W4i2, W4i3*

Amostra	Proporção [Proligando:Metal]	n	n	n	n	V
		H <sub>3</sub> HiDA ( $\mu$ mol)	H <sub>3</sub> HiDPA ( $\mu$ mol)	WO <sub>3</sub> ( $\mu$ mol)	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ( $\mu$ mol)	H <sub>2</sub> O (cm <sup>3</sup> )
Wi1	[3:1]	355	-	118,3	-	6,0
W4i1	[3:1]	355	-	39,0	77,8	6,0
W4i2	[2,1:1]	210	-	33,3	66,6	5,0
W4i3	[2,1:1]	105	-	16,6	33,3	2,0

Estas soluções foram submetidas a técnicas de cristalização como evaporação, difusão lenta com solvente externo (acetona e etanol) à temperatura ambiente e arrefecimento a 5 °C antes de se colocar a evaporar à temperatura ambiente. Por dificuldades em obter cristais, recorreu-se ao auxílio de contra iões, TMA Cl, TPA Cl e TPh Br. Ver resultados na secção 4.2.2.

#### 4.2-Resultados

##### 4.2.1- Resultados e caracterização dos complexos de molibdénio, MoHiDA/MoHiDPA

A amostra Hi1 preparada apenas a partir do metal na forma de MoO<sub>3</sub>, ficou azul, apresentando um pH muito baixo, pH $\approx$ 2. O que indica o molibdénio reage com o proligando a valores de pH muito baixos, devendo formar-se agregados de polioxomolibdatos[40] contendo Mo(V) e Mo(VI), com a consequente degradação do proligando, não se conseguindo obter o complexo pretendido. Partindo

desta situação testou-se, amostra Hi2, uma mistura de 1/3:2/3 de trióxido de molibdénio e de molibdato de sódio, respetivamente. O pH da solução manteve-se próximo de 5, não degradando o complexo e a solução em vez da cor azul adquiriu uma cor amarela. Contudo, não se conseguiu a sua dissolução completa. Apenas se obtiveram cristais da amostra Hi3, que foi preparada com excesso de proligando, na proporção de 2,5:1 de proligando:metal. O molibdénio, no material de partida, encontra-se no estado 6+ e no complexo, anteriormente obtido[14], encontra-se no estado 5+, por tal razão pensou se ser necessário colocar proligando em excesso, para parte ser sacrificado na redução do metal. Para corroborar este facto, a amostra Hi3 dissolveu-se completamente, o que indica que parte do metal na amostra Hi2 não reagiu.

Com o objetivo de se obterem cristais adequados para posterior caracterização por raios X as soluções foram divididas em várias alíquotas e testaram-se vários contra iões. Esse objetivo foi alcançado com o contra ião tetrafenilarsónio, como cloreto.

A parte da solução de Hi2 em que não foram adicionados contra iões, foi colocada a evaporar e não se obtiveram cristais.

Numa das partes da solução Hi2 foi adicionado TMA Cl e a solução ficou incolor, mas na possibilidade de corresponder ao complexo em um outro estado de oxidação, a amostra foi colocada a evaporar. Todavia, não se conseguiu obter cristais. Noutra parte desta solução, Hi2, foi adicionado TPA Cl e obteve-se apenas um precipitado branco e uma solução incolor.

A solução da amostra Hi3 foi dividida em várias alíquotas. Naquela em que se adicionou o contra ião TMA Cl foi submetida a evaporação e obtiveram-se cristais transparentes, que não eram de um complexo de molibdénio. Outra alíquota, com o mesmo contra ião, foi submetida à difusão lenta com acetona como solvente externo, e não foram obtidos cristais.

Em outras alíquotas desta amostra, Hi3, foi testado o contra ião TPA Cl e, quer a que foi submetida a arrefecimento a 5°C, antes da evaporação, quer a que foi diretamente a evaporação, obtiveram-se cristais dourados. Estes cristais foram lavados com água destilada gelada e de seguida foram caracterizados por raios X de cristal único, ver *secção 4.1.1*. Ao observar estes cristais no microscópio dos raios X, os cristais apresentam cor amarela.

Na tabela 5, abaixo apresentada, encontram-se resumidos os contra iões usados em cada amostra, a técnica de cristalização utilizada, a ocorrência de formação de cristais, e o aspeto dos cristais.

Tabela 5- Amostras, e contra ião adicionado, observações, técnica de cristalização obtenção de cristais e seu aspeto para as amostras Hi1, Hi2 e Hi3

Amostra	Especificações	Contra ião	Observação	Técnica de cristalização	Obtenção de cristais/ Aspeto cristalino
Hi1	2:1 [HiDA:MoO <sub>3</sub> ]	-	Solução azul	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		-		Difusão lenta com etanol (temperatura ambiente)	
Hi2	2:1 [HiDA:MoO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	-	Solução amarela	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TMA Cl	Solução virou incolor	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TPA Cl	Solução amarela após adição do contra ião obtendo-se um precipitado branco e a solução incolor	-	-
Hi3	2,5:1 [HiDA:MoO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	TMA Cl	Solução amarela	Evaporação (temperatura ambiente)	Cristais transparentes
		TMA Cl		Difusão lenta (acetona como solvente externo) (temperatura ambiente)	Não
		TPA		Evaporação (temperatura ambiente)	Cristais dourados
		TPA		Arrefecimento (5 °C) / Evaporação (temperatura ambiente)	Cristais dourados

A solução PA1, preparada apenas do metal na forma de MoO<sub>3</sub>, não dissolveu completamente e ficou ligeiramente cor de laranja, apresentando um pH≈2. Procedeu-se de forma semelhante à preparação do complexo com H<sub>3</sub>HiDA. Preparou-se uma solução, com o proligando H<sub>3</sub>HiDPA, PA2, com mistura

de reagente de molibdênio, 1/3 de  $\text{MoO}_3$ , e 2/3 de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , contudo na proporção de 2:1 (proligando:metal) os reagentes não se dissolveram completamente, indicando que reagiram parcialmente. Então, colocou-se proligando em excesso, preparando uma solução, PA3, com a proporção proligando:metal de 2,5:1. Como explicado no procedimento da amostra Hi3, é necessário colocar proligando em excesso, pois parte é usado para a redução dos estado de oxidação do metal, passo que parece necessário para a formação do complexo. Tal como anteriormente, as soluções foram divididas em várias alíquotas e testaram-se vários contra iões. O complexo de MoHiDPA foi conseguido com o contra ião TPh Br.

A solução PA1 foi dividida em duas alíquotas, em que uma foi colocada a evaporar e a outra foi submetida a difusão lenta com etanol como solvente externo. De nenhuma destas foram obtidos cristais.

A solução PA2 apresentou uma cor amarela e foi dividida em 3 alíquotas. Duas foram submetidas a evaporação, uma sem adição de contra ião e outra com adição de TMA Cl. Não foram obtidos cristais destas soluções. A outra parte em que foi adicionado TPA Cl, obteve-se um precipitado branco e uma solução incolor que se abandonou, pois, o complexo MoHiDPA apresenta cor.

A amostra PA3, em que a proporção de proligando:metal foi de 2,5:1, dissolveu completamente apresentando uma cor castanha. Esta foi dividida em várias partes em que se testaram os contra iões TMA Cl e TPh Br. De seguida, foram evaporadas a temperatura ambiente ou submetidas a difusão lenta com acetona como solvente externo. Apenas foram obtidos cristais, castanhos, nas amostras com adição de TPh Br. Após o corte estes cristais e da sua observação ao microscópio verificou-se que apresentavam uma cor amarela. Esta informação encontra-se resumida na tabela 6, abaixo apresentada.

Tabela 6-Amostras, e contra íão adicionado, observações, técnica de cristalização obtenção de cristais e seu aspecto para as amostras PA1, PA2 e PA3

Amostra	Especificações	Contra íão	Observação	Técnica de cristalização	Obtenção de cristais/ Aspecto cristalino
PA1	2:1 [H <sub>3</sub> HiDPA:MoO <sub>3</sub> ]		Solução ligeiramente cor de laranja	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
				Difusão (etanol como solvente externo) (temperatura ambiente)	
PA2	2:1 [H <sub>3</sub> HiDPA:MoO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]		Solução de cor amarela	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TMA Cl		Evaporação (temperatura ambiente)	
		TPA Cl	Solução de cor amarela, após adição de contra íão obtenção de precipitado branco e solução incolor	-	-
PA3	2,5:1 [H <sub>3</sub> HiDPA:MoO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	TMA Cl		Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TMA Cl		Difusão (acetona como solvente externo) (temperatura ambiente)	Não
		TPh Br		Evaporação (temperatura ambiente)	Cristais castanhos
		TPh Br		Arrefecimento (5 °C) /Evaporação (temperatura ambiente)	

Os cristais obtidos a partir das amostras, Hi3 e PA4, foram caracterizados por difração de raios X de cristal único.

Os dados cristalográficos estão apresentados na tabela 7. Nas ilustrações geradas pelo ORTEP, figura 5, nem todos os átomos estão identificados para uma melhor compreensão. Algumas das distâncias e ângulos vão ser comparadas com estruturas descritas [14], estão resumidas na tabela 8. As ilustrações com todos os átomos identificados, e todas as distâncias interatômicas estão presentes nos anexos A e B.

Tabela 7-Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento das amostras Hi3 e PA3

	Hi3	PA3
Fórmula empírica	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> As	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P
Massa molecular	769,2	711,4
Temperatura	Temperatura ambiente	150K
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômbico, Pna2(1)	Ortorrômbico, P212121
Dimensões célula unitária	a=7,9908(20) α=90,044(30) b=15,9644(30) β=90,074(30) c=25,7164(50) γ=90,044(30)	a=9,051(11) α=90,000 b=13,5408(16) β=90,000 c=29,2010(37) γ=90,000
Volume (Å <sup>3</sup> )	3280,59	3578,45(8)
F(000)	235,0	2096,0
Dimensões cristal (mm)	0,2 x 0,2 x 0,4	0,2 x 0,3 x 0,3
Índices limitantes	-9<h<9 -18<k<18 -30<l<30	-12 < h < 7 -15 < k < 17 -36 < l < 38
Reflexões coletadas/ reflexões únicas	154622/5783 (R(int)=0,1417)	17669/8096 (R(int) = 0,0805)

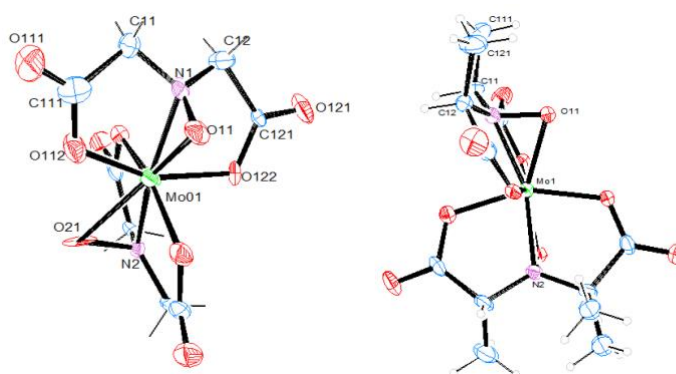


Figura 5- Ilustração gerada pelo ORTEP das amostras Hi3 (esquerda) e PA3 (direita)

Como se pode constatar pela ilustração gerada pelo ORTEP da caracterização de PA3, um dos ligandos encontra-se na forma (R,S) e no outro ligando não foi possível determinar a sua estereoquímica, pois provavelmente o cristal apresenta uma mistura racêmica ou mesmo por ser uma macla (caracterização feita a mais que um cristal, daí resultando que os sinais obtidos sejam ambíguos). Esta distribuição resulta de se ter usado a mistura racêmica do proligando na síntese. Através de cálculos teóricos poderá ser calculado qual está em maior quantidade relativamente a ser (R,R) ou (R,S). Outro estudo teórico que se poderia fazer é a estabilidade do complexo com o ligando (S,S).

As distâncias entre os átomos de Mo-N1; Mo-N2; Mo-O11; Mo-O21 e os ângulos entre N1-Mo-O11; N2-Mo-O21 foram comparados com de estruturas resolvidas na literatura[14][21], em que o complexo da referência [14] apresenta os dois ligandos na forma (R,R), e o complexo caracterizado na referência [21] apresenta um dos ligandos na forma (R,R) e o outro na forma (R,S). Para mais fácil compreensão são apresentados abaixo, na tabela 8, as distâncias e ângulos referidos anteriormente.



Tabela 8-Comparação das distâncias interatômicas (Å) e de ângulos (°) selecionados para Hi3, PA3, [PPh][Mo(R,R- HiDPA)<sub>2</sub>][14] e [PPh<sub>4</sub>][Mo(R,R- HiDPA)(R,S- HiDPA)][21]

	Hi3	PA3	[PPh <sub>4</sub> ] [Mo(R,R- HiDPA) <sub>2</sub> ][14]	[PPh <sub>4</sub> ] [Mo(R,R- HiDPA)(R,S- HiDPA)][21]
Mo1-N1	2,064	2,052	2,070	2,055
Mo1-O11	2,017	1,990	2,062	2,066
Mo1-N2	2,059	2,091	2,070	2,055
Mo1-O21	2,157	1,997	2,002	2,003
N1-O11	1,401	1,380	1,394	1,361
N2-O21	1,439	1,439	1,394	1,391
N1-Mo-O11	40,13	39,89	39,99	39,13
N2-Mo-O21	39,84	40,75	39,99	40,1

Tabelas com todas as distâncias interatômicas e os vários ângulos assim como mais ilustrações destes compostos, encontram-se nos anexos A e B.

#### 4.2.2- Resultado e caracterização dos complexos de tungstênio, WHiDA

Nas amostras Wi1, W4i1 e W4i2 os reagentes não dissolveram completamente. Apenas a amostra W4i3 em que o WO<sub>3</sub> foi preparado[36] imediatamente antes, houve dissolução completa. Comprovando que a reatividade deste composto se altera com o tempo.

Deixou-se nas soluções Wi1, W4i1 e W4i2 assentar o sólido e aproveitaram-se as soluções, incolores, para testar contra iões com o objetivo de obter cristais.

A amostra Wi1 foi dividida e testaram-se os sais TPA Cl, TMA Cl e TPh Br, com a adição destes dois últimos contra iões obteve-se um precipitado branco e uma solução incolor. Uma vez que não se sabia se o complexo de tungstênio apresentaria cor, colocou-se as soluções a evaporar. A parte em que não se adicionou contra ião e na qual se adicionou TPA Cl, foram colocadas a evaporar. Não foram obtidos cristais a partir de nenhuma destas soluções.

A amostra W4i1 teve um comportamento idêntico à amostra Wi1. Procedeu-se de igual forma e em nenhum dos casos foram obtidos cristais.

A amostra W4i2 apenas precipitou, branco, com a adição de TPA Cl, e a solução foi evaporada. Desta amostra também não foram obtidos cristais.

A amostra W4i3, em que foi utilizado WO<sub>3</sub>, acabado de preparar, teve um comportamento diferente. Os reagentes dissolveram-se completamente e a solução ficou verde. Esta solução foi dividida em várias alíquotas e foram obtidos cristais pela adição de TPA Cl. Pela adição de TPh a solução não precipitou, mas também não originou cristais. Esta informação encontra-se resumida na tabela 9 abaixo apresentada.

Tabela 9-Amostras, e contra ião adicionado, observações, técnica de cristalização obtenção de cristais e seu aspecto para as amostras W1, W4i1, W4i2, W4i3

Amostra	Especificações	Contra ião	Observações	Técnicas de cristalização	Obtenção de cristais/ Aspecto cristalino
W1	3:1 [H <sub>3</sub> HiDA:WO <sub>3</sub> ]	-	Após adição de contra ião, obteve-se um precipitado branco e uma solução incolor	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TPA CI		Evaporação (temperatura ambiente)	
		TMA CI		Evaporação (temperatura ambiente)	
		TPh Br		Evaporação (temperatura ambiente)	
W4i1	3:1 [H <sub>3</sub> HiDA:WO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ]	TPA CI	Após adição de contra ião, obteve-se um precipitado branco e uma solução incolor	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TMA CI		Evaporação (temperatura ambiente)	
		TPh Br		Evaporação (temperatura ambiente)	
W4i2	2,1:1 [H <sub>3</sub> HiDA:WO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ]	TPA CI	Após adição de contra ião, obteve-se um precipitado branco e uma solução incolor	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TMA CI		Evaporação (temperatura ambiente)	
		TMA CI		Difusão lenta (acetona como solvente externo) (temperatura ambiente)	
		TPA CI		Arrefecimento (5 °C) /Evaporação (temperatura ambiente)	
W4i3	2,1:1 [H <sub>3</sub> HiDA:WO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ]		WO <sub>3</sub> "fresco" Solução verde	Evaporação (temperatura ambiente)	Não
		TPA CI		Evaporação (temperatura ambiente)	Agulhas laranjas
		TPh Br		Arrefecimento (5 °C) /Evaporação (temperatura ambiente)	Não

Os cristais obtidos a partir da amostra, W4i3, foram caracterizados por difração de raios X de cristal único.

Os dados cristalográficos estão apresentados na tabela 10 e a ilustração geradas pelo ORTEP, figura 6, mais uma vez, nem todos os átomos estão identificados para uma melhor compreensão.

As ilustrações com todos os átomos identificados, e todas as distâncias interatômicas estão presentes no anexo C.

Tabela 10-Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da amostra W4i3

	W4i3
Formula empírica	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> WN <sub>2</sub> O <sub>10</sub> As
Massa molecular	857,16
Temperatura	Temperatura ambiente
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrômico, Pna2(1)
Dimensões célula unitária	a=8,0170(14) α=90,000 b=16,006(28) β=90,000 c=25,7534(48) γ=90,000
Volume (Å <sup>3</sup> )	3300,97
F(000)	1632,0
Dimensões cristal (mm)	0,1 x 0,2 x 0,5
Índices limitantes	-10 < h < 7 -20 < k < 20 -32 < l < 32
Reflexões coletadas/ reflexões únicas	32047/6704 (R(int)=0,2711)

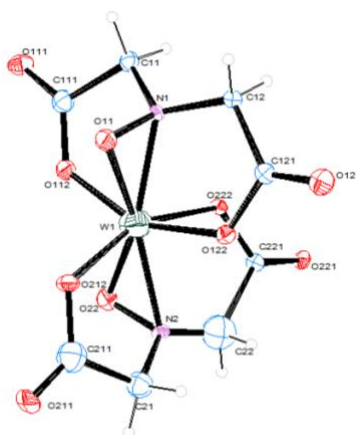


Figura 6-Illustração gerada pelo ORTEP das amostras W4i3

As distâncias entre os átomos de W-N1; W-N2; W-O11; W-O21 e os ângulos entre N1-W-O11; N2-W-O21 foram comparados com estruturas análogas obtidas anteriormente com o centro metálico de molibdénio, tabela 11. Na tabela o metal será representado com M, sendo o Mo para Hi3 e W para W4i3. De notar que o átomo de oxigénio identificado como O21 nas estruturas de molibdénio, no caso do tungsténio está identificado como O22.

*Tabela 11-Comparação das distâncias interatômicas (Å) e de ângulos (°) selecionados para Hi3 e W4i3*

	Hi3	W4i3
M-N1	2,064	2,075
M-O11	2,017	2,016
M-N2	2,059	2,114
M-O21(O22)	2,157	1,929
N1-O11	1,401	1,351
N2-O21	1,439	1,328
N1-M-O11	40,13	38,53
N2-M-O21	39,84	38,00

É de notar que apesar do ião tungsténio ter um raio superior ao de molibdénio, nem todas as distâncias metal-átomo doador são maiores para o ião mais pesado, embora os ângulos que o envolvem sejam menores do que os correspondentes com o molibdénio.

#### **4.3-Conclusões**

Neste capítulo demonstrou-se que os complexos de molibdénio se podem obter em solução aquosa, numa certa gama de pH, nomeadamente para valores moderadamente ácidos. A sua aplicação em solução aquosa, nesta gama de valores de pH, como eletrólitos das células surge como uma possibilidade a ser testada.

Por comparação dos valores apresentados na tabela 8, os valores obtidos para as distâncias entre o metal e os átomos de oxigénio e nitrogénio dos ligando têm diferenças, estas podem estar relacionadas com o método de obtenção dos cristais, que apesar que ser usado o mesmo contra ião, nas referências [14][21] utilizaram diclorometano para a sua extração e solvente para a obtenção de cristais, enquanto os PA3 foi obtido por apenas evaporação da solução aquosa.

Como referido anteriormente, 4.2.1, não foi possível determinar a estereoquímica dos dois ligandos do complexo PA3. Um dos ligando apresenta estereoquímica (*R,S*) e o outro apresenta uma mistura de (*R,R*) e (*R,S*), para determinar qual destes dois está em maior quantidade, poder-se-ia recorrer a cálculos teóricos para verificar qual apresenta uma energia menor. Uma justificação para este fenómeno é o facto do produto da síntese dos proligandos ser uma mistura racémica. O complexo com os dois ligandos na forma (*S,S*) parece apresentar menos probabilidade de se formar, por não se ter encontrado esta estrutura na literatura.

Relativamente ao complexo de tungsténio obtido, que é uma novidade, comprova-se que este metal também tem a capacidade de se coordenar sem apresentar uma ligação dupla ao oxigénio, contrariamente ao anteriormente obtido em [5] para o ligando HiDPA.

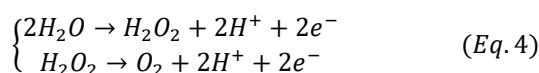
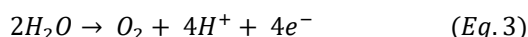
Pela comparação dos valores apresentados na tabela 11 pode-se constatar que as distâncias entre o metal e os átomos de oxigénio e nitrogénio dos dois ligandos apresentam uma diferença podendo significar que um dos ligando está mais tenso do que o outro. A distância de ligação M-O21(22) é maior no caso do tungsténio.

## Capítulo 5- Complexos de vanádio com oxiiimino-dicarboxilatos

O complexo VHiDPA na sua forma oxidada ( $V_{5+}$ ) não é estável em água[41] e reduz-se para a sua forma  $V_{4+}$ , estável em água, como foi demonstrado em [42], em que o oxidante utilizado foi o  $CeSO_4$ . Nestas condições experimentais provou-se ocorrer a oxidação da água por ação do complexo de VHiDPA na sua forma oxidada[42].

Não foram feitos estudos com os complexos VHiDA porque este se degrada rapidamente nos ciclos de oxidação-redução[41].

A reação de oxidação da água envolve quatro eletrões. A reação pode ocorrer num passo, Eq.3, ou parceladamente, Eq.4. Em que antes de haver a formação do oxigénio molecular, existe um passo intermédio é que ocorre a formação de peróxido de hidrogénio.



Estas reações geralmente ocorrem com complexos com 2 centros metálicos[43] ou com complexos em que o metal possa variar duas unidades no estado de oxidação[44].

A particularidade do complexo de vanádio, VHiDPA, apesar do vanádio variar apenas uma unidade no estado de oxidação, é que consegue oxidar a água, implicando isto, que o ligando seja designado na categoria dos não inocentes, participando também na reação, em que o grupo (NO) participa na reação com o outro eletrão que regenera através da oxidação da água[42].

Este complexo na forma reduzida ( $V_{4+}$ -HiDPA), apresenta uma cor lilás, e na forma oxidada ( $V_{5+}$ -HiDPA) uma cor vermelha.

Optou-se por utilizar espectroscopia de absorção na região do visível para o estudo do comportamento do complexo de VHiDPA e estabilidade em gamas diferentes da radiação visível, influência da adição de sais ou um solvente para estudar a eventual redução do efeito inibidor do solvente na reação de oxidação da água[45] e a sua potencial aplicação como eletrólitos de suporte às soluções posteriormente usadas nas células, ver Capítulo 6.

Este estudo teve como objetivo testar a estabilidade do complexo de vanádio, que será utilizado como eletrólito na conceção das células. Realizaram-se estudos para verificar a influência da radiação luminosa no complexo para otimizar a sua aplicação nas condições das células. Na tentativa de acelerar a velocidade de redução do complexo foram feitos testes para minimizar o efeito inibidor do solvente na oxidação da água[45], assim como verificada a estabilidade do complexo pela adição de sais que pudessem ser eletrólitos de suporte nas células.

### 5.1-Parte Experimental

Para o estudo espectroscópico do complexo VHiDPA, preparam-se soluções na proporção de 2:1 de proligando:metal. As quantidades estão apresentadas na tabela 12. Todas as amostras foram preparadas em meio aquoso e à temperatura ambiente. As soluções preparadas de acordo com estas

quantidades foram identificadas como VPA e apresentavam cor lilás, indicando que o complexo se encontra na forma reduzida,  $V_4+HIDPA$ . Foram efetuados vários ciclos de oxidação do complexo. Considerámos um ciclo completo de oxidação, após a adição de oxidante à amostra com o complexo a oxidar-se e voltar, mais ou menos parcialmente, à sua forma reduzida.

*Tabela 12-Quantidade de reagentes utilizadas na preparação da solução VPA*

VPA	Concentração (mM)	mmol	mg
$VOSO_4$	7,11	0,032	8,05
$H_3HIDPA$	14,2	0,064	11,33
$H_2O$	-	-	4,5

### 5.1.1- Influência da radiação na reação de redução do complexo $VHIDPA$

Para a preparação das soluções para o teste da influência da radiação na reação de oxidação foi colocado 1,5 mL da solução VPA em três frascos de vidro transparentes à radiação visível. Um ficou em agitação na placa em cima da bancada do laboratório, sujeita a radiação, mas não de uma fonte incidente direta, (VPA1), outro permaneceu todo o tempo sendo irradiado com uma lâmpada do tipo incandescente (espectro de emissão de radiação máxima na região do vermelho[46]) (VPA1.1) e o outro foi coberto com folha de alumínio para testar o comportamento na ausência de radiação luminosa (VPA1.2). De seguida, adicionou-se o oxidante,  $KClO_3$ , em quantidades iguais, 0,016 mmol (metade da quantidade moles em metal), em todas as amostras. Informação resumida na tabela 13.

Efetuar-se espectros de absorção na gama do visível para monitorizar a reação.

Neste estudo o oxidante utilizado foi o clorato de potássio,  $KClO_3$ , pois é um sistema em que a reação de oxidação do complexo é lenta, ao contrário de outros oxidantes cujo estudo já está publicado, nitrito de sódio[6], do sulfato de cério(IV)[42] e peróxido de hidrogénio[10], em que a oxidação é demasiado rápida para ser estudada por espectroscopia do visível convencional.

*Tabela 13-Resumo da preparação das amostras para teste da influência da radiação luminosa: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado*

Estudo	Amostras	Especificações	Oxidante utilizado
Influência da radiação	VPA1	1,5 mL VPA + Luz indireta	$KClO_3$
	VPA1.1	1,5 mL VPA + Luz direta	
	VPA1.2	1,5 mL VPA + Ausência de luz	

### 5.1.2- Influência de determinados comprimentos de onda na reação de redução do complexo $VHIDPA$

Para a preparação das soluções para o teste da influência de determinados comprimentos de onda na reação de oxidação foi colocado 1,5 mL da solução VPA em três frascos de vidro transparentes à radiação visível. Um dos frascos foi coberto com um filtro verde (VPAG), outro com um filtro vermelho

(VPAR) e o outro com um filtro vermelho+azul (VPAR+B). De seguida, adicionou-se o oxidante,  $\text{KClO}_3$ , em quantidades iguais, 0,016 mmol (metade da quantidade moles em metal), em todas as amostras. Estas amostras foram submetidas a três ciclos de oxidação do complexo, efetuando espectros de absorção na gama do visível ao fim de cada ciclo. Informação resumida na tabela 14. Fizeram-se os espectros de absorção na região do visível (450-800 nm) para cada um dos filtros, para verificar a que comprimentos de onda absorviam a radiação, ver secção 5.2.2.

*Tabela 14-Resumo da preparação das amostras para teste da influência de determinados comprimentos de onda: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado*

Estudo	Amostras	Especificações	Oxidante utilizado
Influência do comprimento de onda	VPAG	1,5 mL VPA + Filtro verde (Green)	$\text{KClO}_3$
	VPAR	1,5 mL VPA + Filtro vermelho (Red)	
	VPAR+B	1,5 mL VPA + Filtro vermelho+azul (Red+Blue)	

### 5.1.3- Efeito inibidor do solvente na velocidade da reação de redução do complexo VHiDPA

Para a preparação das soluções para testes de efeito inibidor do solvente foi colocado 1,5 mL da solução VPA em três frascos de vidro transparentes à radiação visível. Foi adicionado o oxidante,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , em quantidades iguais, 0,0090 mmol, em duas das amostras. No que não foi adicionado mais nada, serviu como referência (VPAb), noutra 9,3 mmol NaCl, (VPANa) e num terceiro 0,50 mL THF (VPATHF). Esta informação está resumida na tabela 15.

O oxidante utilizado neste teste foi o sulfato de cério(IV),  $\text{Ce}(\text{IV})(\text{SO}_4)_2$  para se ter achado que seria o mais adequado no sentido de evitar a formação de peróxidos na presença de THF.

Estes estudos poderiam favorecer a eficiência das célula, pois aumentando a velocidade de retorno do complexo de vanádio ao estado de oxidação quatro a intensidade da corrente deveria aumentar.

*Tabela 15-Resumo da preparação das amostras para teste do efeito inibidor do solvente: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado*

Estudo	Amostras	Especificações	Oxidante utilizado
Efeito inibidor do solvente	VPAb	1,5 mL VPA	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
	VPANa	1,5 mL VPA + 4,8 mmol NaCl	
	VPATHF	1,5 mL VPA + 0,5 ml THF	

### 5.1.4- Teste com sais passíveis de serem eletrólitos de suporte relativos à solução do complexo VHiDPA



Para preparação das soluções para testes de eletrólitos de suporte adequados, foi colocado 1,5 mL da solução VPA em três frascos de vidro transparente à radiação visível. Um ficou como referência ao teste, sendo o branco (VPAb), a outro adicionou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4,5 mmol, (VPAS) e ao terceiro NaHSO<sub>4</sub>, 4 mmol, (VPA2S). De seguida, acrescentou-se o oxidante, nitrito de sódio, NaNO<sub>2</sub> em quantidades iguais, 0,0156 mmoles, em todas as amostras, informação resumida na tabela 15. Este oxidante foi escolhido por realizar o ciclo de oxidação mais rápido do que o clorato de potássio, KClO<sub>3</sub> e relativamente ao sulfato de cério(IV) não precipita, mesmo para valores de pH de acidez moderada. A adição do NaNO<sub>2</sub>, transforma a solução da cor lilás para vermelha em cerca de 45 min.

Efetuarão-se espectros de absorção na gama do visível.

Estes foram utilizados tendo em conta a verificação por cálculos teóricos que o sulfato (ou bissulfato) mediam a oxidação da água por este complexo, O oxidante utilizado neste teste foi o NaNO<sub>2</sub>, dado que essa conclusão foi tirada com esse substrato[42].

*Tabela 16-Resumo da preparação das amostras para teste de eletrólitos de suporte: estudo realizado, amostra, especificação e oxidante utilizado*

Estudo	Amostras	Especificações	Oxidante utilizado
Eletrólitos de suporte	VPAb	1,5 mL VPA	NaNO <sub>2</sub>
	VPAS	1,5 mL VPA + 4,5 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	VPA2S	1,5 mL VPA + 4 mmol NaHSO <sub>4</sub>	

Preparou-se uma solução com apenas sulfato de oxovanádio com uma concentração de (7,11 mM), para verificar a absorvência máxima do ião oxovanádio(2+), VO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Esta amostra ficou identificada como VO.

## 5.2-Resultados

Na figura 7 encontra-se o espectro de absorção na região do [450-800 nm] da amostra VO.

O comprimento de onda da absorção máxima desta solução é aos 762 nm.

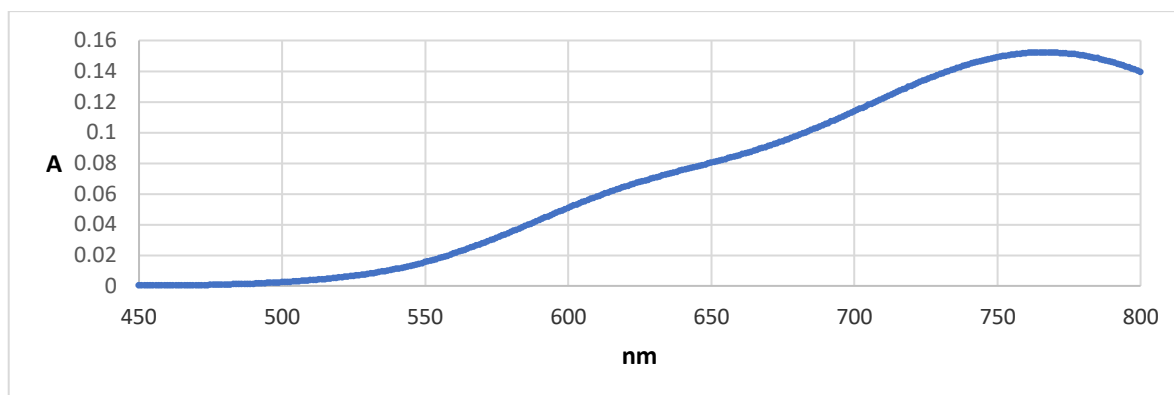


Figura 7-Espectro de absorção [450-800 nm] do ião oxovanádio em solução aquosa (7,11 mM) com uma célula com o percurso ótico de 1 cm

Antes de serem começarem a estudar variantes, isto é, a influência da radiação e de sais, realizaram-se espectros de absorção do complexo na forma reduzida e a forma oxidada, sendo o primeiro considerado como referência.

Ao preparar esta solução o complexo encontra-se na forma reduzida ( $V_{4+}$ ) apresentando uma cor lilás. O espectro de absorção deste composto encontra-se apresentado na figura 8.

Ao adicionar o oxidante, o complexo passa para a forma oxidada ( $V_{5+}$ ) apresentando uma cor vermelha. O espectro de absorção deste composto encontra-se apresentado na figura 9.

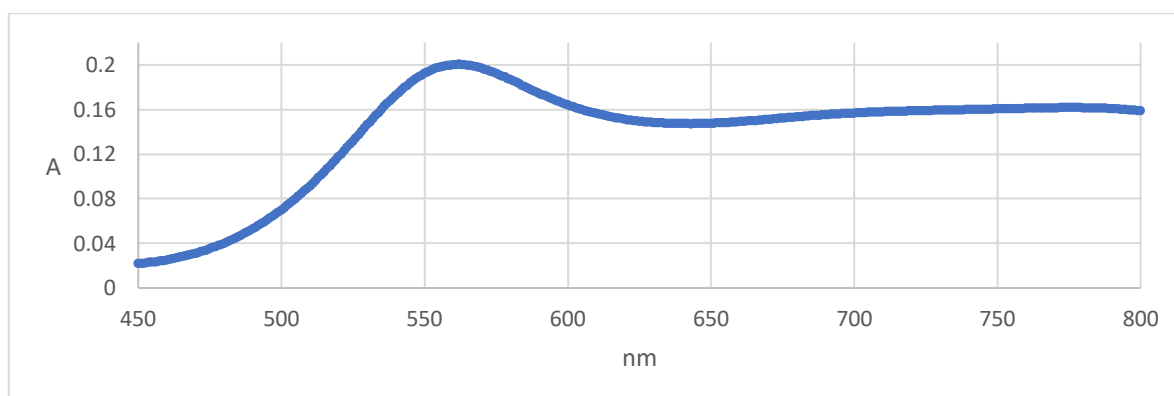


Figura 8-Espectro de absorção [450-800 nm] do complexo de vanádio  $V_{(IV)}$ HiDPA, em solução aquosa (7,11 mM) com uma célula com percurso ótico de 1 cm

O comprimento máximo de absorção é a 563 nm.

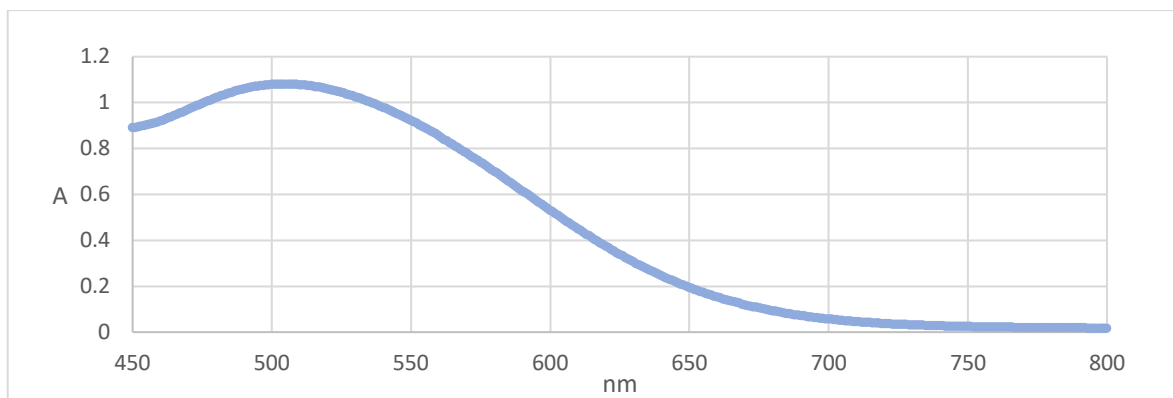


Figura 9-Espectro de absorção [450-800 nm] do complexo de vanádio  $V(V)HiDPA$ , em solução aquosa (7,11 mM) com uma célula com percurso óptico igual a 1 cm

O comprimento de onda máximo é a 505 nm

### 5.2.1- Influência da região do espectro de visível na reação de oxidação/redução do complexo VHiDPA

As amostras previamente preparadas, ver secção 5.1.1, foram estudadas por espectroscopia de absorção de [450-800 nm]. Os resultados dos testes à influência da radiação estão resumidos na tabela 16 abaixo apresentada e detalhadamente analisados nesta secção.

Tabela 17- Informação das amostras VPA1, VPA1.1, VPA1.2, preparadas para teste da influência da radiação, oxidante utilizado, condição do teste e as cores que as soluções apresentavam ao fim de 240min, 2 dias e 3 dias após a adição do oxidante

	Oxidante utilizado	Condições	Cor da solução 240 min	Cor da solução 2 dias	Cor da solução 3 dias
VPA1	$KClO_3$	Radiação indireta	Vermelha	Vermelha	Lilás
VPA1.1		Radiação direta	Vermelha	Lilás/azul	Lilás/azul
VPA1.2		Ausência de radiação	Rosa	Rosa	Lilás

Após a adição de oxidante, foram realizados espectros de absorção na região do visível para as várias amostras para monitorização do comprimento de onda máximo de absorção, indicando assim se, o complexo se encontra na forma reduzida,  $V(IV)HiDPA$ , cujo comprimento de onda de absorção máximo é a 563 nm. Já na forma oxidada,  $V(V)HiDPA$ , o comprimento de onda de absorção máximo é de 505 nm.

Ao fim de 240 min, a amostra VPA1 e VPA1.1 ficaram com a cor vermelha, o que indica que o complexo encontrava-se na forma oxidada, como se pode comprovar pelo espectro de absorção visível, figura 10. A amostra VPA1.2 encontrava-se avermelhada/rosa, sendo uma mistura do

complexo na forma reduzida e oxidada. É possível confirmar estas observações pelos espectros de absorção apresentados na figura 10.

O espectro de absorção da solução VPA, antes de sofrer oxidação, está representado em todos os gráficos para termos de referência, legendado como inicial.

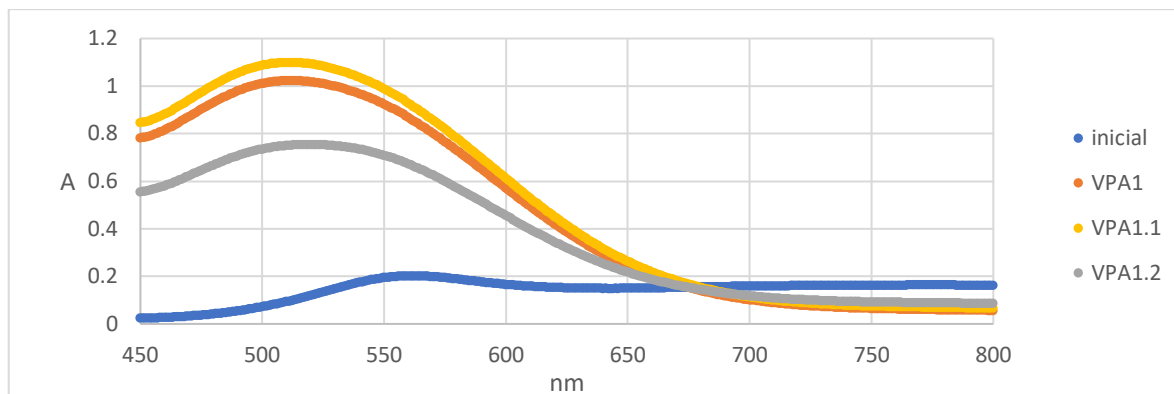


Figura 10-Espectro de absorção [450-800nm] VPA1, VPA1.1 e VPA1.2 240 min após a adição do oxidante, com uma célula com percurso óptico de 1 cm

A amostra VPA1.1, foi luz irradiada permanentemente, atingiu valores de absorção na banda dos 505 nm mais altos, mostrando que a transformação do complexo foi mais rápida com luz incidente. A amostra VPA1 teve um comportamento semelhante à da amostra VPA1.1, contudo apresentando valores de absorvência mais baixos para o mesmo comprimento de onda. A amostra VPA1.2, que esteve na ausência de radiação luminosa, foi a que apresentou valores de absorção mais baixo no comprimento de onda relativo à forma oxidada, 505 nm.

Ao fim de dois dias, a amostra VPA1 mantinha uma cor vermelha indicando que o complexo estava na forma oxidada, enquanto a amostra VPA1.1 encontrava-se lilás com um tom azul e a VPA1.2 encontrava-se com uma cor rosa, mistura de vermelho com lilás, significando que a solução continha uma mistura de espécies na forma oxidada e na reduzida. Efetuaram-se espectros de visível para observar o comprimento de onda de absorção máximo de cada amostra, que está apresentado na figura 11.

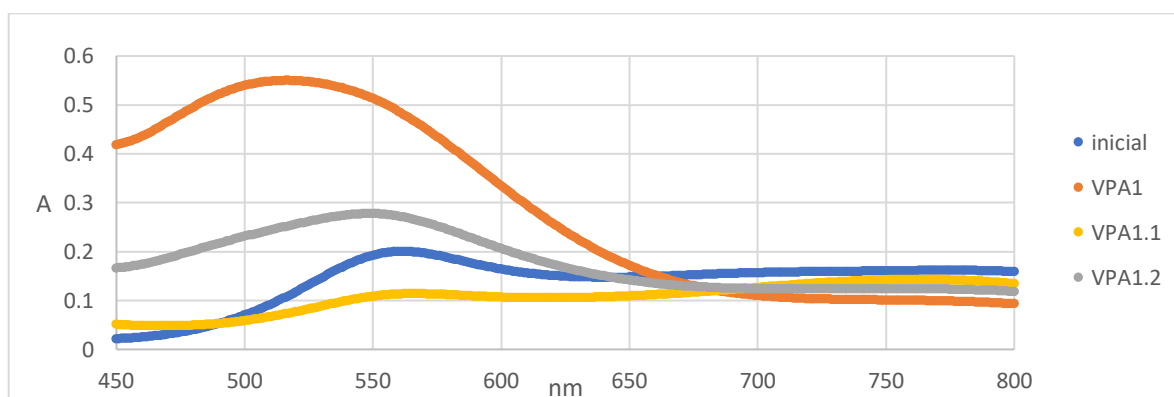


Figura 11-Espectro de absorção [450-800 nm] VPA1, VPA1.1 e VPA1.2 após dois dias de adição do oxidante, com uma célula com percurso óptico de 1 cm

Como esperado, a amostra VPA1 apresentou o máximo de absorção na zona referente ao comprimento de onda máximo do complexo na forma oxidada. Contudo o valor de absorvência é mais baixo do que o valor de absorvência da mesma solução ao fim de 240 min após a adição de oxidante, figura 10, o que indica que parte do complexo já regressou à forma reduzida, havendo uma menor concentração de complexo na forma oxidada em solução.

Relativamente à amostra VPA1.1, que se encontra lilás com um tom azul, segundo o espectro de absorção no visível, o seu máximo de absorção já não se encontra aos 563 nm, banda referente ao complexo  $V_{(IV)}\text{HiDPA}$ , mas sim aos 761 nm, banda característica do  $\text{VO}_2^+$ , figura 7, o que indica que a concentração do  $\text{VO}_2^+$  aumentou na solução, indicando a degradação parcial do complexo de  $\text{VHiDPA}$ .

A amostra VPA1.2, que esteve sempre com ausência de luz, tinha uma cor rosa, possível mistura de lilás com vermelho, apresentou o comprimento de onda de absorção máximo (550 nm) entre o comprimento de onda característico do complexo na forma reduzida (563 nm) e oxidada (505 nm) ainda na zona do complexo de forma oxidada.

Ao fim de três dias todas as amostras apresentavam a cor de lilás, sendo que a VPA1.1 apresentava um tom azulado. Novamente foram realizados espectros de absorção visível para determinar o espectro ao fim deste período, figura 12.

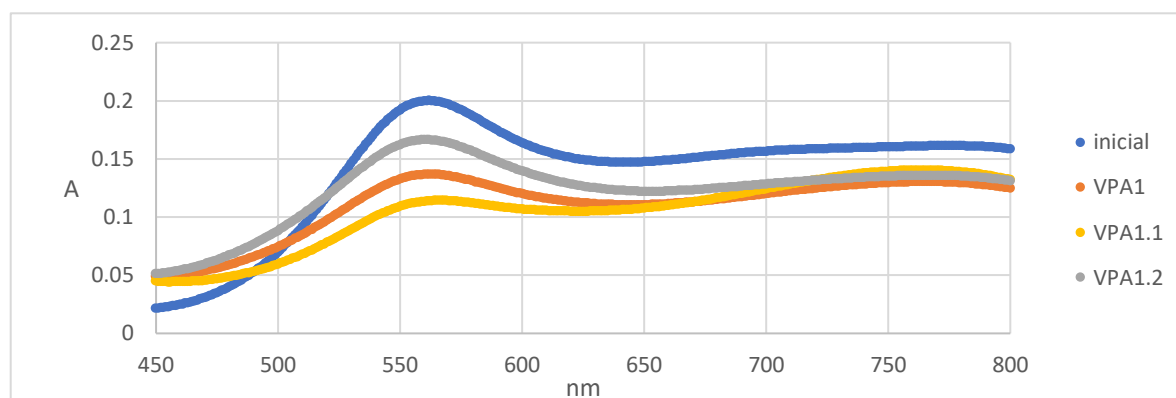


Figura 12-Espectro de absorção [450-800 nm] VPA1, VPA1.1 e VPA1.2 após três dias de adição do oxidante, com uma célula com percurso ótico de 1 cm

Em primeiro lugar, pode ser observado que todas as soluções apresentaram valores de absorvência menores ao valor inicial, o que indica degradação parcial do complexo e a provável formação de espécies secundárias.

Em segundo lugar pode-se observar que a amostra VPA1.2 foi a que manteve o espectro mais parecido ao espectro inicial sendo pois, a que menos se degradou.

A amostra VPA1 apesar de ter apresentado um aumento da absorção no comprimento de onda de 763 nm, a sua maior banda absorção continuou a ser no comprimento de onda de 563 nm.

A amostra VPA1.1 apresentou a sua maior banda de absorção aos 763 nm, podendo-se concluir que esta amostra continha maior concentração de  $\text{VO}_2^+$  entre as apresentadas.

Pode-se concluir que a incidência de toda a gama espectral do visível acelera a reação redox, tanto na oxidação do complexo, como na sua redução, embora favorecendo uma maior degradação do mesmo.

Após tirar estas conclusões, a amostra VPA1 foi colocada no exterior sob radiação solar direta e instantaneamente passou a ter a cor amarela, indicando a degradação do complexo. Isto corrobora que todo espectro visível faz aumentar a degradação do complexo. Esta solução foi colocada a evaporar e ocorreu a formação de um sólido laranja, que indica ser um sal de decavanadato, como o mencionado em [47]. Este facto, sugere a degradação do ligando por efeito da radiação e como este não estava presente em solução levou a que o ião metálico, oxidasse ao estado de oxidação cinco, contrariamente ao que foi observado nas figuras 12, em que o ião  $VO_2^+$  permanecia em solução no caso de uma menor exposição à radiação luminosa.

### 5.2.2-Influência de comprimentos de onda específicos na reação de oxidação/redução do complexo VHiDPA

Uma vez que pelos ensaios anteriores, comprovou-se que a radiação influencia a reação redox do complexo de VHiDPA e que toda a gama do espectro visível degrada mais rapidamente o complexo, neste ensaio, o principal propósito era avaliar a influência de determinados comprimentos de onda na reação. Para tal, utilizou-se filtros coloridos, seletivos a certas gamas de radiação no visível.

As amostras previamente preparadas para testar a influência de determinados comprimentos de onda na reação, ver secção 5.1.2, foram estudadas por espectroscopia de absorção de [450-800 nm], que estão resumidos na tabela 17 abaixo apresentada e detalhadamente analisados nesta secção.

*Tabela 18-Amostras VPAG, VPAR, VPAR+B, preparadas para testes à influência de comprimentos de onda específicos na reação, oxidante utilizado, condição do teste e a duração do 1,2 e 3 ciclo de oxidação*

	Oxidante utilizado	Condições	Duração para 1 ciclo completo	Duração para 2 ciclo completo	Duração para 3ciclo completo
VPAG	KClO <sub>3</sub>	Filtro verde	6 dias	5 dias	5 dias
VPAR		Filtro vermelho	6 dias	5 dias	7 dias
VPAR+B		Filtro vermelho+azul	7 dias	7 dias	7 dias

Os espectros de absorção dos filtros verde, vermelho e vermelho+azul encontram-se apresentados nas figuras 13, 14 e 15, respetivamente.

A região de máxima absorção do filtro verde encontra-se entre os [600-700 nm], referente à radiação vermelha, cor complementar do verde. Permitindo que a radiação que o atravessa seja principalmente na gama do [500-570 nm] e [730nm-800 nm].

A região de máxima absorção do filtro vermelho encontra-se entre os [450-580 nm], referente à radiação verde, cor complementar do vermelho. Permitindo ser a radiação que o atravessa seja principalmente na gama [630-800nm].

A região de máxima absorção do filtro vermelho+azul encontra-se entre os [450-600 nm], referente à radiação verde. Permitindo que a radiação que os atravessa seja principalmente na gama dos [730-800 nm].

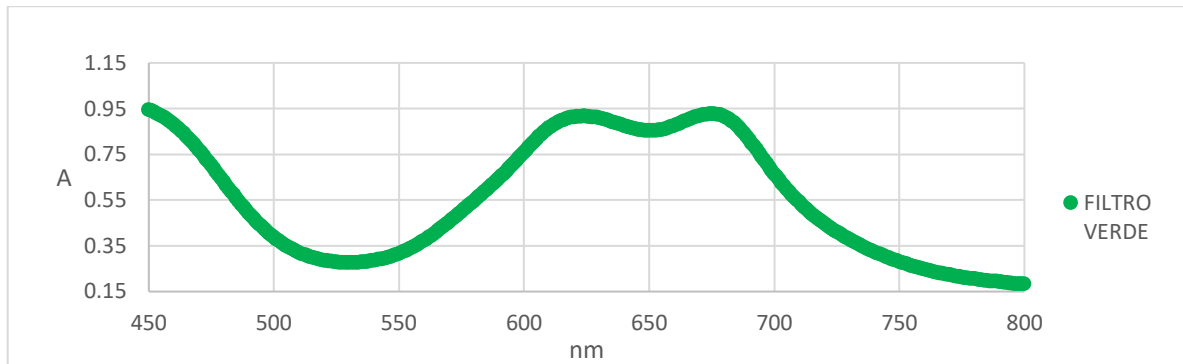


Figura 13-Espectro de absorção [450-800 nm] do filtro verde

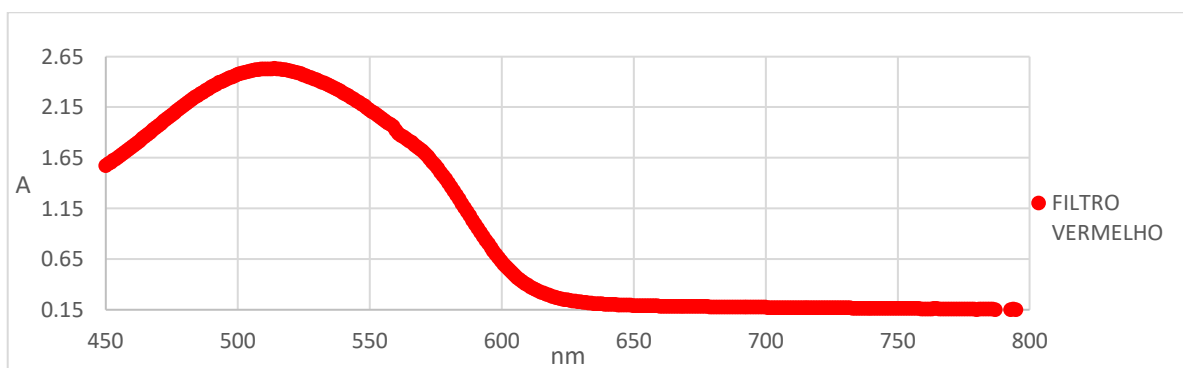


Figura 14-Espectro de absorção [450-800 nm] do filtro vermelho

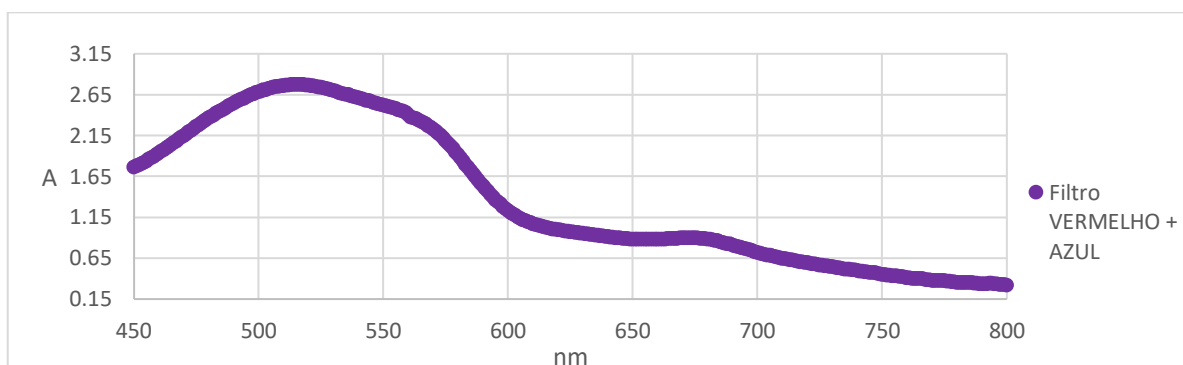


Figura 15-Espectro de absorção [450-800 nm] do filtro vermelho+azul

De notar que as absorvências dos filtros apresentam valores superiores a 1 nas regiões para que foram utilizados para reduzir a radiação, evidenciando a sua eficiência como filtro.

Neste teste as soluções tiveram comportamento semelhante ao descrito anteriormente, isto é, inicialmente as soluções apresentam uma cor lilás, característica do complexo na forma reduzida, e algumas horas após a adição de oxidante viravam vermelhas, característica do complexo na forma oxidada. Contudo vamos dar ênfase ao espectro após a conclusão dos ciclos, de modo a perceber a influência de determinados comprimentos de onda velocidade de reação e na degradação do complexo após um ciclo completo.

O espectro de absorção da solução VPA, antes de sofrer oxidação, está representado em todos os gráficos para termos de referência, legendado como inicial.

Quatro horas após adicionar o oxidante às soluções, estas ficaram vermelhas, característica do complexo na forma oxidada, somente 6 dias depois, a amostra VPAG e VPAR, regressaram à cor lilás, característica do complexo na forma reduzida. A amostra VPAR+B demorou 7 dias. O que vem salientar a conclusão tirada nos testes anteriormente realizados, que a radiação visível influencia a reação, e que quanto maior a gama espectral incidente nas amostras, maior a velocidade de reação. Neste estudo a gama espectral incidente nas amostras foi menor do que no teste anterior e a reação demorou mais tempo a completar-se. O objetivo desta experiência seria perceber qual a melhor gama de radiação para que a reação de degradação do complexo seja mínima.

Realizaram-se espectros de absorção a todas as amostras após 7 dias da adição do oxidante, o espectro está apresentado na figura 16.

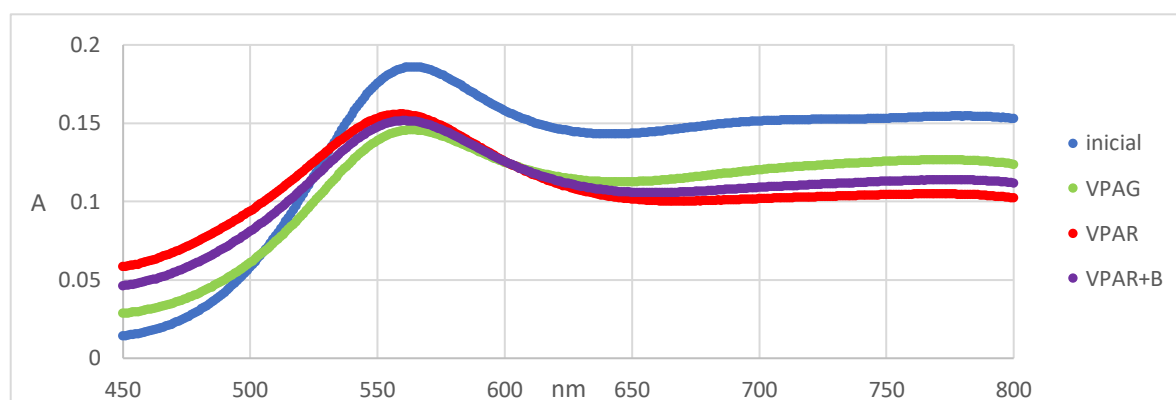


Figura 16-Espectro de absorção [450-800nm] VPAG, VPAR e VPAR+B após o primeiro ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm

A partir dos espectros realizados pode se observar que todas as amostras baixaram o valor de absorvência comparando com a amostra inicial, o que demonstra que se podem ter formado espécies secundárias resultantes da degradação do complexo.

A amostra VPAG apresentou um aumento de absorção no comprimento de onda dos 774 nm podendo indicar um aumento da concentração da espécie  $VO_{2+}$ .

Foi novamente adicionado oxidante para a realização do segundo ciclo de oxidação do complexo, em que quantidades iguais de  $KClO_3$ , 1,185 mmol, foram adicionadas às três amostras.



A amostra VPAG e VPAR demoram 5 dias a completar o segundo ciclo enquanto a amostra VPAR+B precisou de 7 dias. Mais uma vez, comprova-se que a radiação incidente nas soluções tem influência na velocidade de reação. A amostra VPAR+B em que o intervalo de radiação incidente era menor, [730-800 nm] a reação foi mais lenta.

Os espectros realizados no fim do segundo ciclo, em que todas as amostras regressaram à sua forma reduzida, estão apresentados abaixo na figura 17.

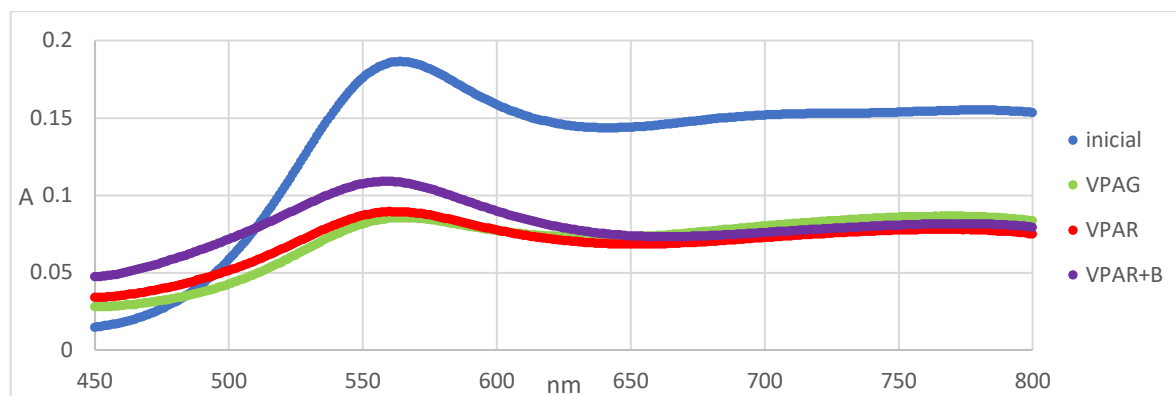


Figura 17-Espectro de absorção [450-800 nm] VPAG, VPAR e VPAR+B após o segundo ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm

A absorvência de todas as amostras foi diminuindo relativamente ao ciclo anterior após a concretização do novo ciclo. Por exemplo, a absorvência máxima da amostra VPAR+B no fim do primeiro ciclo encontra-se por volta dos 0,15 e no fim do segundo ciclo encontra-se por volta dos 0,1.

Foi novamente adicionado oxidante ( $\text{KClO}_3$ , 1,185 mmol) às três amostras para a realização do terceiro ciclo de oxidação do complexo.

A amostra VPAG demorou 5 dias a completar o terceiro ciclo, enquanto as amostras VPAR e VPAR+B demoraram 7 dias. Os espectros realizados no fim do terceiro ciclo, após todas as amostras regressarem à sua forma reduzida, estão apresentados abaixo na figura 18.

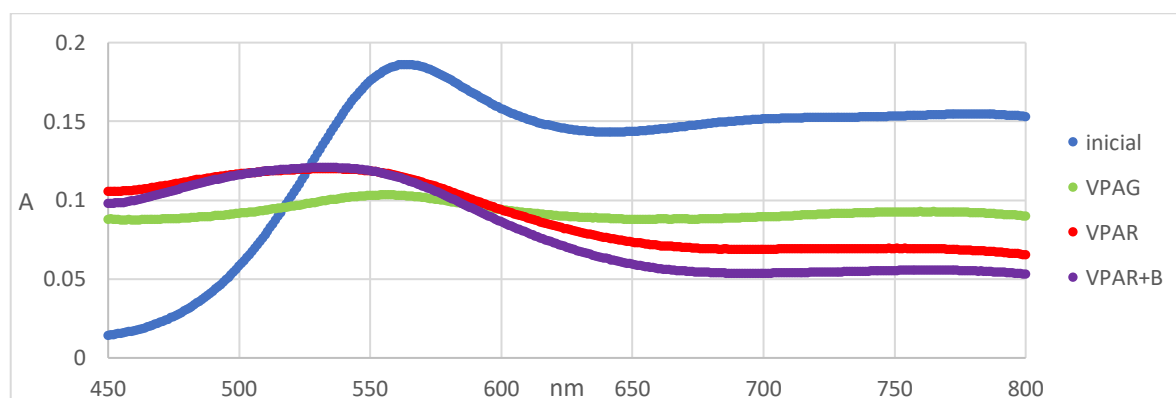


Figura 18-Espectro de absorção [450-800 nm] VPAG, VPAR e VPAR+B após o terceiro ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm

Ao fim do terceiro ciclo pode observar-se que as formas dos espectros não coincidem com a forma do espectro inicial, evidenciando a degradação do complexo. A amostra VPAG não apresenta a banda

próprio do complexo, a 563 nm, assim como as amostras VPAR e VPAR+B; contudo, estas duas últimas, apresentam uma maior absorvência a 530 nm, podendo indicar uma mistura de espécies do complexo VHiPDA na forma reduzida, com espécies do complexo na forma oxidada e espécies secundárias formadas na reação redox.

### **5.2.3- Efeito inibidor do solvente na velocidade da reação de redução do complexo VHiDPA**

Como referido anteriormente, a quantidade de solvente nas amostras é muito superior à quantidade de substrato, por isso, o solvente pode ter efeito inibidor da reação de oxidação da água, como foi indicado por [45].

Os resultados da amostra VPANa não foram conclusivos, pois a única observação feita nos espectros de absorção realizados, apenas a absorvência manteve-se em valores mais baixos que o VPAb. Não foi observada um aumento da velocidade da reação de redução do complexo. Como a concentração de água baixou cerca de 6%, talvez não tenha sido o suficiente para se notar um efeito significativo.

Após a adição do THF à solução, a solução (VPATHF) ficou turva e foi obtido um precipitado vermelho. Não foram testados outros oxidantes nesta amostra, pois o THF, por ser um éter, pode reagir violentamente com  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Uma forma alternativa de testar a capacidade do THF reduzir o efeito inibidor do solvente, seria oxidar o complexo por via eletroquímica, a potencial constante, e posteriormente, uma vez oxidado, adicionar o THF e verificar se a velocidade da reação de redução do complexo se alteraria.

Estudos complementares para tentar acelerar a oxidação da água, assim como o evitar reações fotoquímicas que possam acelerar a degradação dos complexos, serão necessários para que se possa conseguir que este complexo de vanádio seja um eletrólito mais eficiente para as células propostas nesta tese.

### **5.2.4- Teste a sais como eletrólitos de suporte à solução do complexo VHiDPA**

Como referido anteriormente o eletrólito de suporte é um componente importante nas células, pois aumenta a condutividade do solvente.

As amostras previamente preparadas para testar o comportamento do complexo com a adição de eletrólitos de suporte, ver *secção 5.1.4*, foram estudadas por espectroscopia de absorção visível de [450-800 nm].

Após a adição do oxidante,  $\text{NaNO}_2$ , às soluções, o complexo ficou na forma oxidada apresentando uma cor vermelha. Dois dias depois regressou à forma reduzida, apresentando cor lilás. Fizeram-se espectros de absorção, que estão apresentados na figura 19. O espectro de absorção da solução

VPA, antes de sofrer oxidação, está representado em todos os gráficos para termos de referência, legendado como inicial.

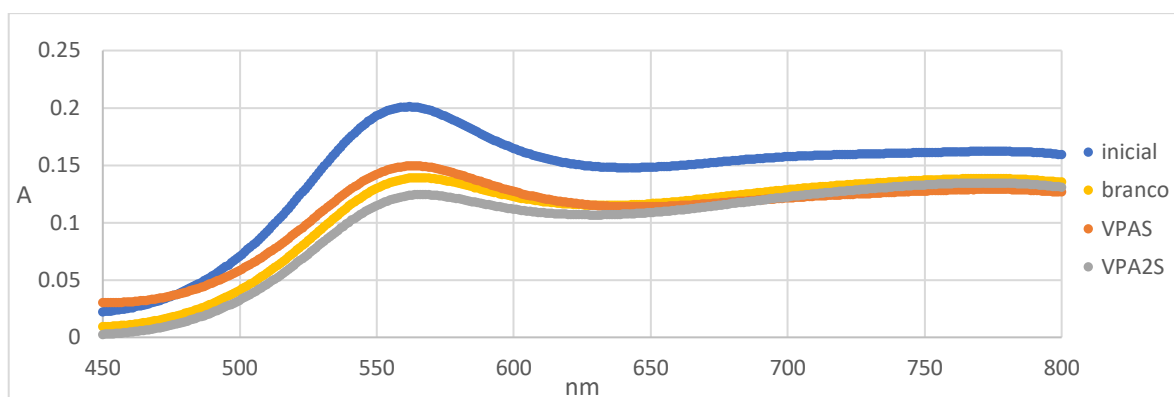


Figura 19-Espectro de absorção [450-800nm] inicial, VPAb, VPAS e VPA2S após o primeiro ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico de 1 cm

A absorvência das soluções é inferior à inicial. Devido à adição dos sais, o volume das soluções aumentou, variando assim a concentração do complexo. Conseqüentemente as absorvências foram mais baixas.

Um segundo ciclo foi feito para testar o comportamento com complexo na presença dos diferentes eletrólitos e foi adicionada a mesma quantidade de oxidante, nitrito de sódio,  $\text{NaNO}_2$ , 0,0156 mmol, a cada uma das três amostras.

A amostra VPA2S ficou instantaneamente vermelha enquanto a amostra “branco” ficou bege e a amostra VPAS ficou transparente. Algumas horas depois, a solução VPA2S manteve-se vermelha enquanto a amostra “branco” ficou cor de laranja e a VPAS ficou cor salmão. A figura 20, abaixo apresentada mostra este fenômeno.



Figura 20-Fotografias das amostras VPAb, VPAS, VPA2S após a adição do oxidante (à esquerda) e algumas horas depois (à direita)

Ao fim de dois dias a amostra VPA2S regressou à forma reduzida, apresentando uma cor lilás, enquanto as outras duas amostras não. A “branco” manteve-se laranja e a VPAS ficou amarela. A figura 21 mostra o descrito.

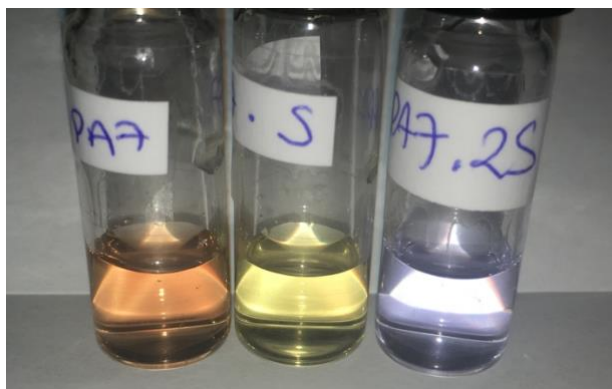


Figura 21-Fotografia das amostras VPAb, VPAS eVPA2S ao fim do segundo ciclo de oxidação.

Foram realizados espectros de absorção de visível que estão apresentados na figura 22.

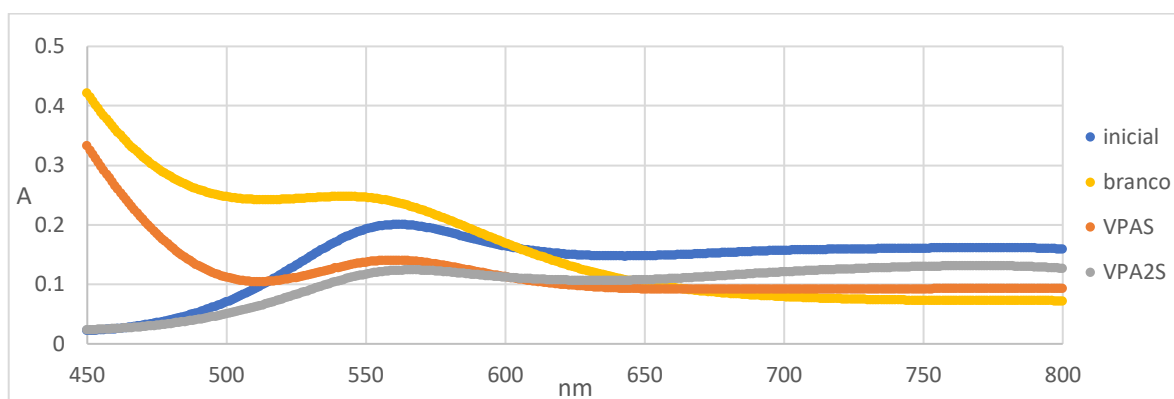


Figura 22-Espectro de absorção [450-800nm] das amostras inicial, VPAb, VPAS e VPA2S após o segundo ciclo de oxidação completo, com uma célula com percurso ótico igual a 1 cm

Como esperado, os espectros da amostra “branco” e VPAS diferem bastante do inicial. Continuam a ter uma banda a 560 nm relativo ao complexo, mas parecem ter uma banda na região de UV. Foi realizado um espectro na região do UV a estas amostras, mas não foi detetada nenhuma banda, estando saturados os valores de absorvência a partir dos 400 nm. As soluções foram diluídas com o intuito de diminuir a saturação (Lei de Lambert Beer, Anexo D), contudo não foi possível obter um espectro na região do UV conclusivo.

A amostra VPA2S em que o eletrólito de suporte usado foi o bissulfato de sódio, apresenta um espectro semelhante ao inicial sugerindo que este eletrólito contribui para a estabilidade do complexo após vários ciclos de oxidação, sendo o menor valor de absorvência devido à diluição provocada pela adição do bissulfato de sódio.

Foi adicionado mais uma vez oxidante as soluções para testar o seu comportamento, e a amostra VPA2S, voltou à forma oxidada mais uma vez, embora não tenha ficado vermelha, como nos casos anteriores, mas sim, rosa. Enquanto a solução da amostra “branco” virou castanha e precipitou e a amostra VPAS manteve-se amarela, como ilustrado na figura 23.

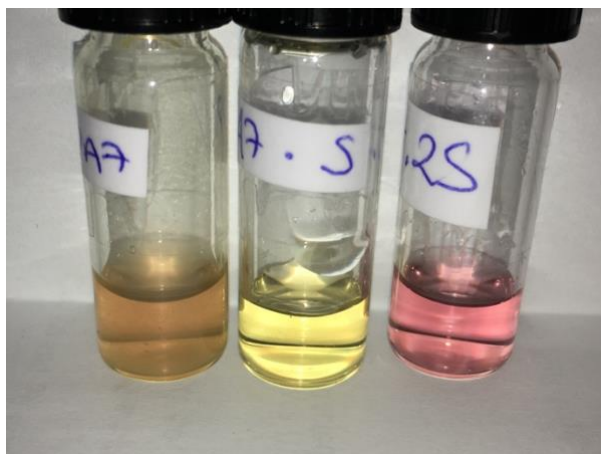


Figura 23-Fotografia das amostras VPAb, VPAS, VPA2S após a terceira adição do oxidante

Destes testes pode-se concluir que o eletrólito de suporte mais adequado para a solução de VHiDPA usado nas células (ver seção 5.2.4) será o bissulfato de sódio, pois protege mais eficientemente a degradação do complexo. Deste modo, verifica-se que o contributo do bissulfato na redução do complexo é preferencial ao do sulfato.

### 5.3-Conclusões

A estabilidade do complexo é uma garantia para que as células não percam eficiência e, por isso, julgou-se importante o estudo com um oxidante, verificando se a radiação luminosa afeta a velocidade de oxidação e redução do complexo, assim como a estabilidade do complexo ao longo do tempo. Demonstrou-se que a radiação é importante, pois favorece o início da reação, contudo, a exposição do complexo a toda a gama espectral da radiação leva a uma degradação do complexo, no caso do oxidante usado. A gama de radiação que mais favorece a reação é compreendida entre os 500-565 nm correspondente à radiação na região da verde. Em estudos posteriores, ver capítulo 7, seria de testar o comportamento das células sob diferentes gamas de radiação.

Os testes ao efeito inibidor do solvente não foram conclusivos. Provavelmente a diminuição de 6% na concentração de solvente (caso da adição de NaCl à solução) não foi suficiente para verificar a aceleração da reação. Em relação ao THF, também não foi possível provar o aumento da velocidade de reação.

No teste de eletrólitos de suporte conclui-se que o mais adequado é o  $\text{NaHSO}_4$ , contudo nesta experiência deveria fazer-se um estudo complementar utilizando o oxidante Ce(IV), pois o  $\text{NaNO}_2$ , o oxidante utilizado, degrada o complexo na presença de radiação luminosa[42] e deste modo, o número de variáveis a estudar simultaneamente ficaria reduzido.

Uma vez que a reação de formação do complexo provoca uma acidificação da solução, na presença de sulfato o valor de pH da solução não fica tamponado. Na reação de oxidação da água,  $\text{H}^+$  são consumidos, provocando uma subida do pH porque a concentração de  $\text{H}^+$  na solução diminui. Desta forma, o pH sobe lentamente e ao mesmo tempo o complexo começa a degradar-se e a concentração de oxovanádio livre na solução começa a aumentar. Segundo [48], quando o pH se

aproxima de 4 e se o vanádio se mantiver no estado de oxidação 4, formam-se espécies de hidróxido de oxovanádio, que precipitam. O íon bissulfato ajuda a manter o pH ácido. Funciona como tampão para valores de pH a cerca de 2, como consequência do valor do  $pK_{a2}$  do ácido sulfúrico.

Com base nestes resultados é possível pressupor que o bissulfato de sódio pode ter 2 papéis nas células, atuando como eletrólito de suporte, porque transporta carga e funciona também como tampão e que é preciso para prologar a estabilidade ao longo do tempo do complexo de vanádio.

A reação feita em meio ácido, foi sugerido que o sulfato participava na reação de protonação e desprotonação, tendo em conta o pH da solução e os resultados obtidos nesta tese, sugere-se que não é o íon sulfato que participa no processo de oxidação da água (como indica [42]), mas sim o íon bissulfato.

## Capítulo 6- Célula

Nesta tese efetuaram-se estudos preliminares que vão servir de base aos estudos deste capítulo.

Esta tese teve como objetivo desenvolver um novo conceito célula utilizando os complexos MoHiDA, MoHiDPA, VHiDA e VHiDPA, alguns dos quais foram estudados anteriormente nesta tese, em solução aquosa, outros com os solventes DMSO e DMF abordados anteriormente [49] e ainda com cetonas como solvente (2-pentanona, 3-pentanona e 2-octanona) ainda não referidos na literatura.

A grande vantagem de utilizar estes complexos nas soluções eletrolíticas de células é que devido à estabilidade fornecida pelo par ligando/ião metálico impede a formação de metal no estado de oxidação zero, situação que leva à redução da eficiência do sistema. Uma vez que o estado de oxidação do vanádio presente no ânodo e no cátodo é diferente, permitiria gerar energia com a passagem dos eletrões de uma solução para a outra. A mesma situação ocorre usando dois metais diferentes em solução aquosa.

Uma vez que se conseguiu demonstrar nesta tese que o complexo de molibdénio é estável em água, a primeira opção foi utilizar água como solvente nos dois eletrólitos, um com o complexo deste metal e outro com o vanádio. Como o molibdénio está no estado de oxidação cinco pode ser reduzido e o vanádio no quatro pode ser oxidado; estes fatores permitiriam conceber uma célula. Desta forma os produtos das reações de oxidação e redução poderiam ser regenerados pela oxidação e redução do solvente.

Além disso, como se sabe o complexo de VHiDPA em solventes alguns apróticos fica na sua forma oxidada[49] e, para alargar o estudo, outros solventes foram testados, sendo pela primeira vez verificado que o complexo VHiDPA em cetonas imiscíveis em água fica na sua forma oxidada. Desta forma também foram testadas células em que um eletrólito é o complexo de VHiDPA em meio aquoso, centro metálico está no estado de oxidação 4, e outro eletrólito em solventes apróticos (DMSO, DMF, cetonas) em que o complexo de VHiDPA encontra-se no estado de oxidação 5, podendo assim os eletrões ser transferidos de uma solução para a outra. Diferentemente desta, o uso de dois solventes distintos (ou metais diferentes) leva a que as diferenças de potencial sejam mais significativas entre o ânodo e o cátodo. De acordo com [12] os valores de voltametria cíclica que os complexos de VHiDA e VHiDPA são diferentes em água (0,738 V para VHiDA e 0,768V para VHiDPA) e em DMSO (0,308 V para VHiDA e 0,418 V para VHiDPA), apresentando comportamento reversível, estes dados foram inspiração para testar a célula com estes dois solventes. Não foram feitos estudos com o diclorometano, apesar de se conhecer que o complexo de molibdénio tem um comportamento reversível por voltametria cíclica[14], por ser um solvente muito poluente e muito volátil (ponto de ebulição à pressão de uma atmosfera 39,6 °C). Este último aspeto tornaria difícil manter a estabilidade das células.

No caso das células em que se usaram cetonas, optou-se por cetonas muito pouco miscíveis em água para criar um novo conceito de células sem membranas. Um conceito equivalente foi proposto recentemente em que utilizam sistemas capilares em vez de membranas[50].

## 6.1-Preparação das células

Inicialmente os recipientes das soluções eletrolíticas eram transparentes à radiação (vidro) e a partir de certa altura os recipientes usados eram translúcidos à radiação, desta forma reduziu-se a possibilidade de degradação do complexo durante os seus processos redox.

### 6.1.1-Preparação das membranas

Como descrito anteriormente, a ponte salina/membrana é um componente importante das células pois fecha o circuito e permite garantir a eletroneutralidade das soluções.

Um dos grandes desafios desta tese foi a utilização de uma membrana adequada ao sistema. Não se optou por encomendar algo que ainda não conseguimos definir como imprescindível e que tem um custo muito elevado. Por isso, a descoberta de alternativas às membranas comercializadas foi um dos pontos desta tese.

Uma perspetiva de material a ser usado nestas células é um material microporoso, que permita a difusão de cargas, também conhecidos como separadores [51].

Inicialmente tentou-se fazer pontes salinas de agar-agar, em que se testou o sulfato de sódio e noutras o bissulfato de sódio. Mais uma vez, as pontes salinas seriam feitas com os eletrólitos de suporte já existentes nas células, assim como materiais que se pressupunha inertes, para minimizar reações secundárias. A estabilidade deste gel é influenciada pela concentração agar-agar, o valor de pH da solução e período de tempo desde a sua preparação. O decréscimo do pH diminui a estabilidade do gel. Sendo pH abaixo de 6 muito baixo para a formação do gel de agar-agar[52]. Estas pontes não foram possíveis de realizar devido à dificuldade, nomeadamente, o baixo pH devido ao bissulfato (pH cerca de 2) e o facto de no caso do uso de sulfato, a interação deste com o agar-agar impedir a gelificação.

Um das membranas utilizadas nas BFR são materiais ricos em silício[53], por esta razão foram preparadas membranas ricas neste elemento químico. Utilizou-se um gel produzido a partir de silicatos [54] e argilas por terem uma composição elevada destes compostos químicos. Segundo [54] os silicatos gelificam por adição de fosfatos e sulfatos numa intervalo de pH entre 6 e 9. Foram preparadas membranas com gel de silicato com pH perto de 9, ver *6.1.2.1-silicato pH≈9* e outras com o pH mais perto de 6, ver *6.1.2.2-silicato pH≈6*. Uma vez que não é possível obter estes géis a pH inferiores a 6 foi desenvolvido um método de preparar uma membrana a partir de silicatos a pH≈3, ver *6.1.2.3-silica ácida*. Para conjugar com as células de solvente aquoso/aprótico, tentaram-se criar membranas de silicato com DMSO e DMF, contudo a dissolução do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  não foi possível, pelo que não se obteve uma membrana para o fim em vista.

Como materiais porosos, como argilas, são usados em membranas de BFR[51], também foram testadas como membranas, ver sua preparação em *6.2.1.4-Argilas*. As argilas contêm teores significativos de silicatos.



#### **6.1.1.1-Silicato pH≈9**

Partiu-se uma solução concentrada de metasilicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , (pH≈14) e foi acidificada até atingir pH≈9 por uma solução concentrada de bissulfato de sódio,  $\text{NaHSO}_4$ , com uma agitação muito ténue. A inserção da solução num tubo em forma de U com 5 cm de comprimento é o processo complexo, pois a solução passa de líquido a gel em cerca de 10 s.

#### **6.1.1.2-Silicato pH≈6**

Partiu-se de uma solução concentrada de  $\text{NaHSO}_4$ , (pH≈2) perto da saturação e adicionou-se uma solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , com agitação ténue. A solução gelifica por volta de pH≈6 e demora cerca de 10 s a passar de líquida para gel, é nesse pequeno intervalo de tempo que se injeta a solução num tubo em forma de U, com diâmetro de 0,5 cm. Com esta solução realizam-se pontes salinas, em que a totalidade de um tubo (5 cm) era enchida com a solução/gel, e no caso das membranas, era apenas ocupado 1 cm do tubo.

#### **6.1.1.3-Sílica ácida, pH≈3**

Para preparação destas membranas partiu-se de 0,1 mL de ácido sulfúrico concentrado e adicionando solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Ocorre uma reação exotérmica libertando muito calor. Por isso, foi feito com um banho em água à temperatura ambiente. O pH foi acertado até pH≈3. De seguida esta solução foi aquecida a 60 °C para que parte da água evapora-se e a viscosidade da solução aumentasse bastante. A solução foi deixada a evaporar e dentro do frasco criou-se uma espécie de teia branca cristalina muito volumosa. Para realização da membrana, esta teia foi compactada ao máximo dentro do tubo em forma de U, perfazendo cerca de 1 cm. O momento de utilização a membrana foi humedecida com as solução dos electrólitos de suporte e umas pequenas bolas de algodão embebida nas mesmas soluções, as quais foram colocadas de ambos os lados da membrana para impedir o contacto direto das soluções eletrolíticas com a membrana.

#### **6.1.1.4-Argilas**

Na tentativa de criar membranas semelhantes a separadores microporosos, utilizaram-se argilas. Uma das argilas utilizadas, foi a argila verde, que foi misturada com uma solução de  $\text{NaHSO}_4$ , para criar uma pasta. A pasta obtida pela adição de uma solução aquosa de bissulfato de sódio 2,25 M ao pó da argila, foi inserida nos tubos e pressionada de ambos os lados. Também foi colocado algodão embebido na solução de eletrólito de ambos os lados para não haver contacto direto entre as soluções e a argila.

A preparação da membrana de argila branca foi semelhante à da argila verde. A solução foi deixada a secar até se formar uma pasta. De seguida, a pasta foi inserida nos tubos e pressionada de ambos os

lados, para remover o ar. Colocou-se algodão embebido na solução de eletrólito de suporte em ambos os lados da ponte para que a solução não entrasse em contacto direto com a membrana.

### 6.1.2-Preparação das soluções eletrolíticas

Preparação das soluções:

Foram preparadas as soluções de eletrólitos do complexo de VHiDPA; VHiDA; MoHiDPA; MoHiDA

#### 6.1.2.1-Soluções eletrolíticas de molibdénio

Todas as soluções dos complexos de molibdénio foram preparadas em meio aquoso, num volume de 2 mL e concentração de 0,05 M de utilizando uma razão de proligando:metal de 2,5:1 e uma mistura de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  de 50:50. Foram preparadas soluções com ambos os proligandos  $\text{H}_3\text{HiDA}$  e  $\text{H}_3\text{HiDPA}$ . Pela formação do complexo não ser imediata, estas soluções ficam 48 h em agitação, até a adquirirem uma cor castanha para o complexo MoHiDPA e cor amarela para o MoHiDA quando a solução foi tamponada a  $\text{pH}\approx 5$ , pois quando a solução não foi tamponada obteve-se uma solução de cor azul de  $\text{pH}\approx 2$ , a solução HMo1 ( $\text{pH}\approx 2$ ). Ver figura 24.

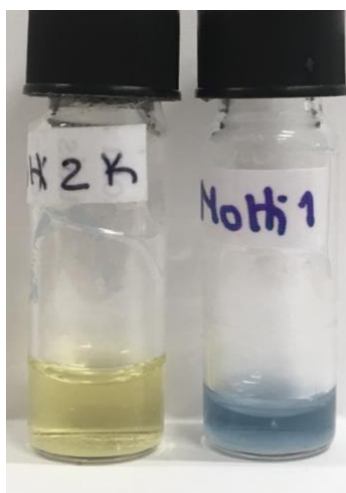


Figura 24-Fotografia de soluções de complexo MoHiDA( $\text{pH}\approx 5$ ) (esquerda) e MoHiDA( $\text{pH}\approx 2$ ) (direita)

Foi adicionado 0,0019 mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a determinadas soluções (HMo1 e PMo2) para testar a capacidade de eletrólito de suporte. A quantidade adicionada ronda os 50% da sua solubilidade em água (28,1 g/100 mL a 25°C)[55]. A outras soluções foi adicionado 0,4 mmol de  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{K}$ , (HMo2, PMo3 e PMo4), para testar a sua capacidade de eletrólito de suporte com a vantagem de que também tampona as soluções a  $\text{pH}\approx 5$ .

À outra solução preparada (PMo4), foi adicionado 10% das moles do metal de um aminoácido, L-serina, com o intuito de funcionar como supressor e reagir com o hidrogénio molecular[56].

Para melhor compreensão, ver as quantidades utilizadas para a preparação destas soluções, na tabela 19.

Tabela 19-Quantidades molares dos reagentes em 2 mL de água para preparação das amostras HMo1, HMo2, PMo1, PMo2, PMo3 e PMo4

	MoO <sub>3</sub> (mmol)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (mmol)	H <sub>3</sub> HiDA (mmol)	H <sub>3</sub> HiDPA (mmol)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mmol)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> K (mmol)	L-serina (mmol)
HMo1	0,050	0,050	0,25	-	1,9	-	-
HMo2	0,050	0,050	0,25	-	-	0,40	-
PMo1	0,050	0,050	-	0,25	-	-	-
PMo2	0,050	0,050	-	0,25	1,9	-	-
PMo3	0,050	0,050	-	0,25	-	0,40	-
PMo4	0,050	0,050	-	0,25	-	0,40	0,010

### 6.1.2.1-Soluções eletrolíticas de vanádio

Foram preparadas soluções do complexo de vanádio em vários solventes: água, DMSO, DMF, 2-pentanona, 3-pentanona e 2-octanona. Em meio aquoso, e utilizando 3-pentanona, foram preparadas soluções dos complexos com os dois prolígandos, H<sub>3</sub>HiDA e H<sub>3</sub>HiDPA. Nos restantes solventes apenas se preparam soluções com o prolígando H<sub>3</sub>HiDPA.

As soluções foram preparadas com uma concentração de 0,05 M utilizando uma razão prolígando:metal de 2:1, num volume de 2 mL.

Foi adicionado 0,0024 mol de NaHSO<sub>4</sub>, a determinadas soluções (VHi, VP2, VP3, VDMSO, VDMF) para testar a capacidade de eletrólito de suporte. A quantidade adicionada ronda os 50% da sua solubilidade em água (28,5 g/100 mL a 25°C)[57]. Nas soluções com solventes apróticos a quantidade adicionada foi diferente, tendo em conta que a solubilidade nesses solventes é mais baixa. Nas soluções com solventes cetona, 2-pentanona, 3-pentanona e 2-octanona, foram adicionados contra iões (TMA Cl, TPh Br e TPA Cl) como agentes de transferência de fase para promover a solubilidade do complexo nestes solventes, tendo sido a proporção adicionada igual ao número de moles de metal (0,1 mmol). Estas soluções ficaram em agitação vigorosa durante 72 h. Nas soluções aquosas ainda foi testado a adição (10% do número de moles de vanádio) de um aminoácido, L-cisteína, para reagir com o peróxido[58], produto intermediário na oxidação da água, de forma a impedir a formação de oxigénio molecular que ao cobrir o eléctrodo reduz o contacto com a solução e consequentemente a eficiência da célula. Esta situação foi concretizada no caso VP3.

Na tabela 20 a baixo apresentada, encontra-se as quantidades utilizadas para a preparação as soluções.

Tabela 20-Quantidades molares dos reagentes em 2 mL de água para preparação das amostras VHi, 3-PVHi, VP1, VP2, VP3, VDMSO, VDMF, 2-PVP, 3-PVP1, 3-PVP2, 2-OVP

	Solvente/ volume de solvente (mL)	VOSO <sub>4</sub> (mmol)	H <sub>3</sub> HiDA (mmol)	H <sub>3</sub> HiDPA (mmol)	NaHSO <sub>4</sub> (mmol)	L-cisteína (mmol)	Agente de transferência, TPA Cl (mmol)
VHi	Água/ 2mL	0,1	0,2	-	2,4	-	-
3-PVHi	3-pentanona / 2mL	0,1	0,2	-	-	-	0,1
VP1	Água/ 2mL	0,1	-	0,2	-	-	-
VP2	Água/ 2mL	0,1	-	0,2	2,4	-	-
VP3	Água/ 2mL	0,1	-	0,2	2,4	0,01	-
VDMSO	DMSO/ 2mL	0,1	-	0,2	1,2	-	-
VDMF	DMF/ 2 mL	0,1	-	0,2	1,2	-	-
2-PVP	2-pentanona/ 2 mL	0,1	-	0,2	-	-	0,1
3-PVP1	3-pentanona/ 2 mL	0,1	-	0,2	-	-	0,1
2-OVP	2-octanona / 2 mL	0,1	-	0,2	-	-	0,1

### 6.1.3-Montagem das células

A montagem das células é feita com os elementos acima preparados, em que se escolhe, uma ponte salina ou membrana, e duas soluções eletrólitos. Como antes referido, se ambas as soluções forem aquosas, o centro metálico dos complexos são diferentes, se for com uma solução aquosa e outra com um solvente aprótico, utilizam-se complexos de vanádio.

#### 6.1.3.1-Célula com solvente aquoso

As duas primeiras células foram montadas de acordo com a montagem de uma célula galvânica tradicional, ver figura 25, as soluções encontram-se em dois frascos, unidos por uma ponte salina e por um fio condutor.

A célula 1 e célula 2 foram montadas, de acordo figura 25, com as soluções PMo1 e VP1 unidas pela ponte salina 1 e ponte salina 2, respetivamente, utilizando um elétrodo de platina.



Figura 25-Fotografia a exemplificar a montagem das células 1 e 2

As restantes células forma montadas num tubo cilíndrico em forma de U com diâmetro de 0,5 cm. Desta forma em vez de usar uma ponte salina, passaria-se a utilizar uma membrana, formada no meio do tubo, por vezes colocando bolas de algodão para impedir contato direto entre as soluções eletrolíticas e a membrana, ver figura 26.

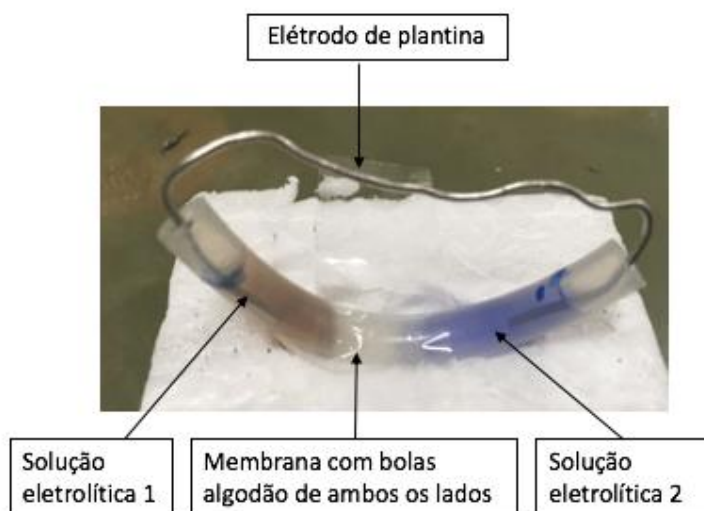


Figura 26-Esquema de montagem de célula nos tubos em forma de U

Para a preparação da célula 3, foi necessário começar pela preparação da membrana. A membrana utilizada foi a membrana de silicato pH $\approx$ 6. Após esta gelificar, colocaram-se cerca de 0,5 mL das soluções em cada um dos lados. A solução PMo1 de um dos lados e VP1 do outro. Estas foram conectadas por um fio de platina. Nesta célula, não foi adicionada eletrólito de suporte às soluções para possível comparação com células em que os eletrólitos de suporte foram adicionados.

A preparação da célula 4, foi semelhante à da célula 3 contudo, eletrólitos de suporte foram usados nas duas soluções (PMo2 e VP2), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a solução com molibdénio e NaHSO<sub>4</sub> para a solução de vanádio.

Nas células 5 e 6, foram usadas soluções iguais à da célula 4 (PMo2 e VP2), contudo, variaram as membranas, membrana de argila verde na célula 5 e membrana de argila branca na célula 6.

Nas células 7, 8 e 9 o efeito da adição do aminoácido foi a base do estudo. A membrana utilizada nestas células foi com sílica ácida. Na célula 7 (PMo4 e VP2), apenas a solução de molibdênio continha o aminoácido (L-serina). Na célula 8 (PMo3 e VP3) apenas a solução de vanádio continha o aminoácido (L-cisteína). Na célula 9 (PMo4 e VP3), ambas as soluções continham os aminoácidos referidos para cada caso.

Nas células 11 e 12 os complexos utilizados foram o MoHiDA e VHiDA, com o intuito de testar se a velocidade de reação, utilizando o proligando H<sub>3</sub>HIDA, aumenta e conseqüente a intensidade de corrente. O eletrólito de suporte utilizado nas soluções eletrolíticas do complexo de vanádio foi o NaHSO<sub>4</sub>, pois por estudos anteriores, provou-se ser o mais adequado, por tamponar a solução a pH $\approx$ 2 e o eletrólito de suporte da solução com complexo de molibdênio foi o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na célula 11 e o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>K na célula 12. Em ambas as células a membrana utilizada foi sílica ácida a pH $\approx$ 3. Nas soluções eletrolíticas de molibdênio não foi testado a capacidade do NaHSO<sub>4</sub> como eletrólito de suporte, pois por estudo anteriores, *secção 4.2.1*, os complexos MoHiDA e MoHiDPA apenas apresentam estabilidade para valores de pH de aproximadamente 5.

Para melhor compreensão, todos estes dados estão apresentados na tabela 21.

Tabela 21-Componentes utilizados nas montagens das células de 1 a 12; Ponte salina ou membrana, solução eletrolítica 1, solução eletrolítica 2 e eletrodo

Designação	Ponte salinas/ Membranas	Soluções eletrolíticas 1	Soluções eletrolíticas 2	elétrodo
Célula 1	Ponte salina Silicato pH≈9	PMo1	VP1	platina
Célula 2	Ponte salina Silicato pH≈6	PMo1	VP1	platina
Célula 3	Membrana Silicato pH≈6	PMo1	VP1	platina
Célula 4	Membrana Silicato pH≈6	PMo2	VP2	platina
Célula 5	Membrana Argila verde	PMo2	VP2	platina
Célula 6	Membrana Argila branca	PMo2	VP2	platina
Célula 7	Membrana Sílica ácida	PMo2	VP2	platina
Célula 8	Membrana Sílica ácida	PMo3	VP3	platina
Célula 9	Membrana Sílica ácida	PMo4	VP2	platina
Célula 10	Membrana Sílica ácida	PMo4	VP3	platina
Célula 11	Membrana Sílica ácida	HMo1	VHi	platina
Célula 12	Membrana Sílica ácida	HMo2	VHi	platina

### 6.1.3.2-Células com solvente apróticos miscíveis com água

Na montagem das células com mistura de solvente, foram usados os solventes DMSO e DMF. Apenas se utilizaram os complexos de vanádio com o proligando HiDPA. Nestes solventes o centro metálico do complexo encontra-se no estado de oxidação 5. Assim, a montagem destas células é feita com soluções de um destes solventes num dos lados e do outro uma solução aquosa do complexo. A diferença no estado de oxidação dos complexos irá criar uma diferença de potencial e consequentemente gerar energia.

A membrana utilizada na célula 13 foi de silicato pH≈6. De um dos lados foi colocado a solução VDMSO, do complexo em DMSO e do outro VP2, do complexo de vanádio em solução aquosa. Foi utilizado um fio de platina como elétrodo. A membrana utilizada na célula 14 foi a de sílica ácida e o elétrodo e as soluções foram idênticas à célula 13.

A membrana utilizada na célula 15 foi de sílica ácida. De um dos lados foi colocado a solução VDMF, do complexo de vanádio em DMF e do outro lado, VP2, solução do complexo de vanádio em solução aquosa. Também foi utilizado um fio de platina como elétrodo.

Esta informação encontra-se resumida na tabela 22.

*Tabela 22-Componentes utilizados nas montagens das células de 13, 14 e 15; Ponte salina ou membrana, solução eletrolítica 1, solução eletrolítica 2 e elétrodo*

Designação	Membranas	Eletrólitos 1	Eletrólito 2	Elétrodo
Célula 13	Silicato	VDMSO	VP2	Platina
Célula 14	Sílica ácida	VDMSO	VP2	Platina
Célula 15	Sílica ácida	VDMF	VP2	Platina

### **6.1.3.3-Célula com solvente apróticos imiscíveis em água:**

Como as cetonas têm diferente densidade da água a injeção das soluções cetona/água foi realizada nos tubos em forma de U simultaneamente, contudo não resultou, pois, as soluções ficaram divididas, em que a solução aquosa ficou por baixo e a solução de 3-pentanona ficou parte de cada lado do tubo, sendo impossível a montagem dos elérodos. Então realizam-se duas células em que o variou foi o diâmetro do tubo, um com 0,5 cm e outro com 0,8 cm, com o intuito de verificar se a área transversal de contacto influencia a resistência. Um dos elérodos é inserido por baixo e fica em contacto apenas com a solução aquosa e o outro é inserido por cima ficando em contacto apenas com a solução da cetona, ver figura 27. Na figura os componentes apenas estão identificados na célula com diâmetro de 0,5 cm (à esquerda), os componentes são os mesmo para a célula com diâmetro 0,8 cm apresentada à direita. Esta célula é inovadora pois ainda não existem estudos feitos com este conceito. A grande vantagem desta montagem é a ausência de membrana. Como a água e as cetonas estudadas são muito pouco miscíveis, existe uma interfase entre os dois eletrólitos que permite a difusão de protões, e possivelmente apresentando uma resistência menor do que as células montadas com membrana.





Figura 27-Montagem da célula com dois solventes (água e cetona imiscível); Célula com 0,5 cm de diâmetro à esquerda e célula com 0,8 cm de diâmetro (à direita)

O solvente aprótico das células 16 e 17 foi a 3-pentanona e ambas as soluções foram elaboradas com o complexo VHiDPA.

Tabela 23-Componentes utilizados nas montagens das células de 16 e 17; Solução eletrolítica 1, solução eletrolítica 2

Designação	Solução eletrolítica 1	Solução eletrolítica 2
Célula 16	3-PVP1	VP2
Célula 17	3-PVP1	VP2

## 6.2-Resultados:

Para monitorizar as eficiências das células montadas, foi ligado um multímetro aos eléttodos de cada extremidade, mediu-se sempre a  $ddp$  a  $R$  e a  $i$ . A  $i$  também foi calculada a partir da lei de Ohm (Eq. 1).

As células cujas se obtiveram valores  $ddp$  mais elevados foram deixadas durante alguns dias montadas e mediram-se os valores de  $ddp$ ,  $R$  e  $i$  ao longo desses dias. Houve uma diminuição de volume das soluções eletrolíticas o que sugere ser o solvente consumido. Esta diminuição de volume vai ser referida a cada grupo de células mais baixo.

Conseguiram-se obter valores de  $ddp$  entre 3 e 249 mV. Num caso obteve um valor de  $ddp$  na ordem dos 800 mV, contudo o valor não foi reprodutível.

Os resultados vão ser apresentados em “grupos” para que se possam tirar conclusões tendo em linha de conta as variáveis que foram testadas.

No primeiro grupo comparase os valores de  $ddp$  e  $R$  das células 1 e 2 em que o diferiu foi o pH das pontes salinas;

No segundo grupo a comparação vai ser entre a célula 3 e 4, que o que diferiu foi a adição de eletrólito de suporte às soluções eletrolíticas da célula 4;

No grupo 3 o que diferiu foi o material usado nas membranas das células 4, 5, 6 e 7;

No grupo 4 testou-se o efeito da adição de aminoácidos às soluções eletrolíticas nas células 8, 9 e 10;

No grupo 5 foi a utilização do proligando HiDA em vez do HiDPA para testar se a velocidade de reação aumentaria nos complexos derivados do primeiro, relativamente ao segundo, e consequentemente a intensidade de corrente;

No grupo 6 testou-se a utilização de complexos com o mesmo centro metálico (vanádio) em diferentes solventes, solvente aquoso/ solvente apróticos miscíveis em água (DMSO; DMF);

No grupo 7 testou-se a utilização de complexos com o mesmo centro metálico (vanádio) em diferentes solventes, solvente aquoso/ solvente apróticos imiscíveis em água (cetonas).

Testou-se o cobre como eléctrodo. Como este ficou mais delgado na zona mergulhada na solução, tentou-se improvisar eléctrodos constituídos por grafite, mas que como os resultados não eram reprodutíveis, optou-se pela platina como eléctrodo.

### **6.2.1-Células com solvente aquoso**

Nesta secção vão ser apresentados os resultados dos grupos 1 a 5.

#### **Grupo 1: pH das pontes salinas**

A célula 1 apresentou ddp de 3,6 mV e valores de resistência superior a 2 M $\Omega$ , enquanto a célula 2 apresentou valores de ddp 43 mV e valores de resistência de 1,5 M $\Omega$ .

De certa forma estes resultados eram esperados pois a ponte salina tem que ter carácter ácido para ser garantida a estabilidade dos complexos e a sua participação nas reações redox em que participam. No caso do complexo de vanádio verificou-se na *secção 5.2.4* que o ião bissulfato é mais eficaz do que o sulfato, portanto implica uma maior concentração hidrogeniónica no meio, o que precisa ser compensado pelo deslocamento de carga pela ponte salina

Após a obtenção destes resultados as pontes com valores de pH mais elevado foram descartadas.

#### **Grupo 2: adição de eletrólito de suporte às soluções**

Neste grupo pretendeu-se verificar a necessidade de adicionar o eletrólito de suporte às soluções, pelo que as soluções eletrolíticas da célula 3 não continham eletrólito de suporte, enquanto as soluções da célula 4 continham.

Os valores de ddp e R da célula 3 eram muitos instáveis, enquanto que os da célula 4 não. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 24.

Tabela 24-Valores de ddp, R e i medidos após a montagem das células 3 e 4, e a i calculada pela lei de Ohm

Designação	Após montagem			
	ddp (mV)	R (k $\Omega$ )	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 3	Instável 18-60	Instável 200- 1700	0,000	-
Célula 4	183	440	0,000	0,0004

Destes resultados comprovou-se que a adição de eletrólito de suporte às soluções é um passo importante e necessário.

### Grupo3: material da membrana

Neste grupo o eletrólito de suporte foi adicionado a todas as soluções o que variou foi o material das membranas.

Em que a célula 4 a membrana foi feita com silicato pH $\approx$ 6, na célula 5 com argila verde, na célula 6 com argila branca e a célula 8 com sílica ácida pH $\approx$ 3. As condições na preparação destas membranas foram apresentadas anteriormente na secção 6.1.1.

As células que apresentaram melhores valores de ddp foram as células 4 e 7, contudo a célula 7 apresentou valores de resistência muito menores que a célula 4.

Todos os valores obtidos para as quatro células estão apresentados na tabela 25.

Tabela 25-Valores de ddp, R e i medidos após a montagem das células 4 a 7, e a i calculada pela lei de Ohm

Designação	Após montagem			
	ddp (mV)	R (k $\Omega$ )	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 4	183	440	0,000	0,0004
Célula 5	41	360	0,000	0,00011
Célula 6	20	600	0,000	0,00033
Célula 7	193	77	0,001	0,0025

Os resultados deste grupo indicam mais uma vez que a membrana tem que ter capacidade de transporte de carga, e para a gama testada quanto mais ácida menor o valor da resistência, pois o valor de R obtido com a célula 7 foi muito mais baixo do que qualquer uma das outras.

O valor de intensidade de corrente obtido na célula 7 estranhamente não coincide com o valor calculado não se sabe bem a razão. Estas condições experimentais deverão ser repetidas.

As células 4 e 7 por terem apresentado valores mais elevados de ddp ficaram montadas por 72 h. Nestas o volume das soluções eletrolíticas diminuiu consideravelmente. Inicialmente cada solução tinha o volume de 0,5 mL e 72 h após a montagem as células já só continham 0,15 mL. Os valores de ddp da célula 4 mantiveram-se na mesma ordem (150 mV) contudo a R aumentou para o triplo (1200 k $\Omega$ ). Na célula 7 o valor de ddp baixou para 33,6 mV e a R conservou-se pelos 60 k $\Omega$ . Adicionou-se água a ambas as soluções eletrolíticas da célula 7 e 24 h após (o volume das soluções voltou a diminuir) voltou-se a medir os valores em que a ddp apresentou 39 mV e R 19,8 k $\Omega$ . É uma indicação que as células poderão funcionar pela adição de água as soluções eletrolíticas, grande vantagem para instalações a grande escala. Os resultados da célula 7 também corrobora o facto de que a água a reagir.

#### **Grupo 4: Adição de aminoácidos**

Neste grupo, o eletrólito de suporte das soluções de vanádio foi o NaHSO<sub>4</sub> e das soluções de molibdénio o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>K, pois para além de serem eletrólitos de suporte tamponam as soluções em valores de pH mais adequados à estabilidade e reatividade de cada complexo (pH $\approx$ 2 na solução do complexo de vanádio e pH $\approx$ 5 na solução do complexo de molibdénio)

Foram montadas 3 células para testar a influência da adição de aminoácidos às soluções eletrolíticas. Na célula 8 apenas a solução do complexo de vanádio continha o aminoácido (L-cisteína), na célula 9 somente a solução com o complexo de molibdénio continha o aminoácido (L-serina) e na célula 10, ambas as soluções contêm os aminoácidos respetivos.

Após a montagem das três células, todas apresentavam valores de ddp e resistência semelhantes ( $\approx$ 140 mV) contudo após 24 h após a montagem, os valores referentes as células 8 e 9 diminuíram cerca de 40%, enquanto a célula 10 manteve os valores. Os valores de ddp, R e i destas três células após a montagem, 24 h e 72 h após a sua montagem estão apresentados na tabela 26.

A células deste grupo foram as que tiveram tempo de estabilidade nos valores medidos maior, em que 5 dias após a montagem ainda tinha soluções eletrolíticas e valores de ddp, R, e i mensuráveis.

Tabela 26-Valores de ddp, R e i medidos na montagem, 24 h e 72h a após montagem das células 8, 9 e 10, e a i calculada pela lei de Ohm

	Após montagem				24 h depois da montagem			
	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 8	149	98,6	0,001	0,0015	54,4	96,5	0,000	0,00056
Célula 9	117	98,7	0,001/0,000	0,0012	86,0	89,0	0,001/0,000	0,00096
Célula 10	132	90,0	0,000	0,0014	128	68,0	0,002/0,001	0,0018

	72 h após montagem			
	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 8	30	87,5	0,000	0,00056
Célula 9	24	83,2	0,001/0,000	0,00096
Célula 10	69,2	100,0	0,001/0,000	0,0018

O facto de não oscilar indica que a formação de gases são as causas para o decréscimo do ddp e aumento da resistência.

Obter valores ddp e R praticamente constantes é uma grande otimização em relação às primeiras células apresentadas! Indica que é possível criar este sistema em maior escala, com a adição de aminoácidos para supressão de gases e provavelmente a adição de água, pois esta é consumida.

#### Grupo 5: Soluções eletrolíticas com complexos com o proligando H<sub>3</sub>HiDA

Neste grupo estão apresentados os resultados obtidos com as células com soluções eletrolíticas com o proligando H<sub>3</sub>HiDA. O que difere entre as duas células apresentadas é o eletrólito de suporte utilizado na solução de molibdénio. Na célula 11 o eletrólito adicionado foi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e na célula 12 foi o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>K.

A célula 12 manteve valores de ddp e R durante 48h enquanto a célula 11 a 48 h apresentava valores iguais a 0. Os valores de ddp, R e i medidos após a montagem, 24 h após e 48 h após estão apresentados na tabela 27.

Tabela 27 Valores de ddp, R e i medidos após, 24h e 48h a montagem das células 11 e 12, e a i calculada pela lei de Oh

Designação	Após montagem				24 h depois da montagem			
	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	icalculada (mA)
Célula 11	67,7	>2000	0,000	0,0003	35,8	900	0,000	0,00056
Célula 12	249	>2000	0,000	-	72,1	586	0,000	0,00012

Designação	48 h após a montagem			
	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 11	0	0	0	0
Célula 12	11,6	617	0	0,000019

Estes resultados tornam evidente que o  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{K}$  é um eletrólito de suporte adequado às soluções eletrolíticas do complexo de molibdénio, além de atribuírem carga à solução, tampona a solução a pH aproximadamente 5, o que foi provado anteriormente (seção 4.2.1) ser muito importante para os complexos de molibdénio.

Comparando os resultados da célula 11 com a célula 7 (ambas com membranas semelhantes) em que difere os complexos (pilha7: VHiDPA/MoHiDPA ; célula 11 VHiDA/MoHiDA), os valores obtidos na célula 11 não são suficientes para afirmar que o prolifando HiDA aumenta a velocidade de reação.

### 6.2.2-Células com solventes apróticos:

#### Grupo 6: Utilização de complexos com o mesmo centro metálico (vanádio) em diferentes solventes, solvente aquoso/ solvente apróticos miscíveis em água

O que difere na célula 13 para 14 (ambas de DMSO/água) é a membrana. Na célula 13 a membrana é de silicato pH $\approx$ 6 e a 14 é sílica ácida pH $\approx$ 3.

Após 48h a solução de DMSO da célula 14 ficou transparente, indicando que o complexo se deve ter degradado. Após 48 h o volume de DMSO diminuiu em 0,1 mL. Possibilidade de o DMSO ter difundido na membrana e o volume da mistura ser menor do que o volume dos dois líquidos separados, foi a razão pela qual se tentou fazer membranas de silicato utilizando DMSO.

A célula 15 foi feita com uma solução do complexo de vanádio em meio aquoso e a outra solução com DMF. Os valores de ddp, R e i após a montagem da célula, 24h após a montagem e 48 h depois estão apresentados na tabela 28. Após 48 h o volume de DMF diminuiu cerca de 0,4 mL. É de notar que o ponto de ebulição deste solvente é 153 °C.

Tabela 28-Valores de ddp, R e i medidos após, 24h e 48h a montagem das células 13 a 15, e a i calculada pela lei de Ohm

Designação	Após montagem				24 h depois da montagem			
	ddp (mV)	R (k $\Omega$ )	i (mA)	i calculada (mA)	ddp (mV)	R (k $\Omega$ )	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 13	55	19,5	0,001	0,0028	5,5	>2000	0,000	-
Célula 14	106	528	0,000	0,00020	27,4	22,2	0,001	0,0012
Célula 15	135	140	0,001	0,00096	2,7	10,5	0,000	0,00026

Designação	48 h após a montagem			
	ddp (mV)	R (k $\Omega$ )	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 13	0	0	0	0
Célula 14	20,3	60,0	0,000	0,0003
Célula 15	1,7	60,7	0,000	0,000028

#### Grupo 7: Utilização de complexos com o mesmo centro metálico (vanádio) em diferentes solventes, solvente aquoso/solvente aprótico imiscível em água

O agente de transferência utilizado nas soluções com as cetonas foi o TPA Cl, por ser o que havia disponível no laboratório. Testou-se em menor escala o TPh Br, que também funcionou, contudo, apesar de ser barato, não havia a grande quantidade, então optou-se pelo TPA Cl. O TMA Cl não é adequado.

Após 72 h de agitação da solução 2-OVP formou-se um precipitado vermelho, contudo a solução permaneceu transparente, o que indica que o complexo de VHiDPA se formou, mas não se dissolveu no solvente, conseqüentemente esta solução não foi utilizada na montagem das células.

As soluções 2-PVP e 3-PVP ficaram coradas após 48 h de agitação o que indica que o complexo se dissolveu no solvente. Uma dificuldade acerca destas soluções é saber a concentração de complexo na solução, pois apesar das soluções terem ficado coradas, bastante precipitado ficou nas paredes do frasco, ver figura 28. Estudos de espectrofotometria no visível deverão ser tidos em conta para tentar quantificar a concentração destas soluções. A solução 3-PVHi teve um comportamento diferente das anteriores, a solução ficou ligeiramente corada de amarelo e formou-se um precipitado amarelo que ficou nas paredes do frasco, ver figura 28, indicando que não se formou o complexo desejado. Esta solução foi também descartada.

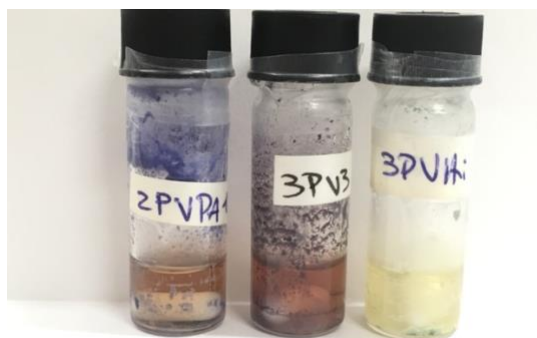


Figura 28-Fotografia das soluções 2-PVP, 3-PVP e 3-PVHi, respetivamente

Após a montagem da célula vertical com o complexo de vanádio em meio aquoso e em 3-pentanona, os valores de ddp demoraram muito a estabilizar, e 30 min após a montagem o volume da solução de 3-pentanona reduziu-se a 0,1 mL. O eletrodo inserido na água estava ligado ao ânodo do multímetro e o eletrodo da 3-pentanona ligado ao cátodo. Os valores medidos estão apresentados na tabela 29

Tabela 29-Valores de ddp, R e i medidos após e 30min após a montagem das células 16 e 17, e a i calculada pela lei de Ohm

Designação	Após montagem				30 min depois da montagem			
	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)	ddp (mV)	R (kΩ)	i (mA)	i calculada (mA)
Célula 16	100	108	0,001	0,00092	147	60	0,002/0,001	0,0025
Célula 17	163	114	0,001	0,0014	-	-	-	-

Os valores da célula 17, 30 min depois da montagem não foram registados devido a dificuldades técnicas. Contrariamente ao esperado a R não baixou, pois segundo a segunda lei de Ohm a R é inversamente proporcional à sua área transversal, ver Eq 2.

### 6.3-Conclusões:

Dos resultados das células em solvente aquoso verifica-se a necessidade da ponte salina ou membrana apresentar carácter ácido. Também se comprovou que a adição de eletrólito de suporte às soluções é importante, pois confere carga à solução para promover o transporte de cargas elétricas.

O material constituinte da membrana necessita de estudos complementares e de um procedimento mais fiável, pois a reprodução na sua produção não é fácil, já que podem apresentar diferenças na sua composição, assim como no seu valor de pH. Apesar de argilas serem utilizadas em membranas



para BFR[51], as argilas utilizadas não são apropriadas, pois ao adicionar a solução de NaHSO<sub>4</sub> à argila verde, iniciou-se uma reação que originou muita espuma e libertou um cheiro característico do ácido sulfídrico. Como a argila verde tem um conteúdo significativo de óxido ferroso, o odor produzido teria sido originado pelo ião sulfato foi provavelmente reduzido pelo óxido de ferro, gerando ácido sulfídrico. Razão pela qual se abandonou estas membranas.

Quanto aos eletrólitos de suporte, por este estudo comprovou-se que o sal NaHSO<sub>4</sub> é realmente o mais adequado às soluções eletrolíticas de vanádio, e quando às soluções de molibdénio o que se demonstrou melhor foi o sal de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>K. Os valores de pH são um factor muito importante e a considerar em estudos futuros, assim como o testar de novos sais, sobretudo aqueles que se adequem às gamas de valores de pH verificadas pelos mencionados

O facto da célula 7 ter apresentado valores de ddp após se ter adicionado água às duas soluções eletrolíticas (pois o volume destas diminuiu consideravelmente) é uma questão interessante, pois pode indicar que estas células podem ser “alimentadas” com água aumentando durabilidade, ponto importante a ter em conta, em questões de *scale-up*.

Como o volume das soluções eletrolíticas das células, acima descritas, diminuiu consideravelmente, o consumo do solvente é um facto. Apresentamos um pressuposto para um esquema reacional em que os produtos da redução do complexo de vanádio seria o oxigénio molecular e o produto da oxidação do molibdénio seria o hidrogénio molecular, ver figura 29. Para simplificação da figura não estão apresentados os complexos mais sim, só o centro metálico do complexo e o seu estado de oxidação.

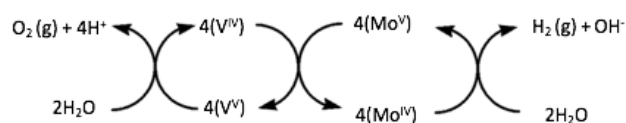


Figura 29-Hipótese de sistema reacional para células com solvente aquoso

Inicialmente pretendeu-se obter hidrogénio molecular e oxigénio molecular. Todavia, por se terem observado pequenas bolhas de gás à volta dos elétrodos (e também a muito rápida redução da diferença de potencial entre as duas soluções), achou-se que impediriam o contacto com a solução e conseqüente o fluxo de energia e instabilidade nos valores de ddp e R ao longo dos dias.

Os resultados das células a que foram adicionados aminoácidos, com intuito que eliminarem o efeito da formação dos gases, sugerem o pressuposto acima apresentado. Assim, a formação de gases impediria o contacto do elétrodo com a solução. Tendo em linha de conta que a L-serina adicionada no lado do electrólito com molibdénio, provavelmente sofreu uma reação de hidrogenação, consumindo o hidrogénio molecular poderia produzir serinol, como foi descrito[56]. Serão, porém, necessários estudos posteriores para confirmar esta hipótese.

A partir dos resultados obtidos para células com solventes apróticos e tendo em conta que o volume das soluções dos solventes apróticos diminuiram (cerca de 60% em 72 h), é de notar que estes solventes têm pontos de ebulição superiores a 100 °C, estes parecem estar a ser consumidos para produzir espécies mais voláteis. Parecendo menos provável que a redução de volume seja uma consequência da sua evaporação. Na figura 30 apresenta-se uma hipótese para o esquema reacional

destes sistemas, em que do lado da solução aquosa do complexo de vanádio é semelhante ao esquema anteriormente apresentado figura 29 e do lado do complexo de vanádio em solvente apróticos as espécies mais voláteis produzidas são apresentadas com um “\*”. No caso da 3-pentanona (ponto de ebulição 102 °C) poderá formar-se 3-pentano (ponto ebulição 36,1 °C). Este parece mais provável do que, por exemplo um álcool, cujo correspondente tem um ponto de ebulição de 138 °C. No caso do DMSO, uma hipótese seria a formação de dimetilssulfureto (ponto de ebulição 37 °C). Estudos para determinação da composição da atmosfera destas células por cromatografia gasosa e por espectrometria de massa poderiam confirmar estas hipóteses. Para simplificação da figura não estão apresentados os complexos mais sim, só o centro metálico do complexo e o seu estado de oxidação.

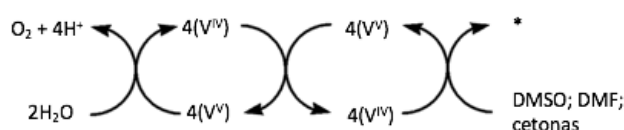


Figura 30-Hipótese de sistema reacional para células com solvente aquoso e solvente aprótico

Um estudo paralelo a este foi deixar apenas os solventes em frascos em que ao fim de 3 dias verificou-se que evaporação foi muito pequena, perdendo apenas 10% do seu volume inicial ao contrário do que aconteceu com as células.

Não foram realizadas células com os complexos de VHiDA em solventes apróticos, pois não há a garantia que o complexo se encontra no estado de oxidação 5. Uma solução preparada deste complexo em DMSO ficou de cor vermelha/castanha e uns dias depois ficou de cor azul, indicando que o complexo desejado não é estável neste solvente ao contrário do mencionado em [33].

Embora se tenha desde o início obtido valores de resistência superiores a 2 MΩ e se tenha conseguido atingir valores de dezenas de kΩ e nalguns casos já se ter medido valores de intensidade de corrente, há ainda muito para fazer. Será necessário diminuir a resistência e para isso o contacto entre as soluções de eletrólitos terão de ser reavaliados. Por outro lado, para aumentar o valor da intensidade de corrente, seria conveniente acelerar a velocidade de oxidação da água pelo complexo de vanádio. Neste caso duas hipóteses podem ser colocadas:

- 1- Estudar melhor o complexo com o proligando H<sub>3</sub>HiDA, pois a reação é mais rápida, contudo o complexo degrada-se mais rapidamente; Será que o efeito da radiação luminosa pode ajudar? Estudos nesse sentido devem ser feitos;
- 2- Acelerar a reação com o complexo estudado, pela redução do teor de água ou o efeito da radiação luminosa.

A utilização de solvente apróticos miscíveis em água (DMSO, DMF) torna a célula menos “verde”. Talvez esta não seja a melhor abordagem, contudo pode ser inspiradora de novas soluções. A utilização de solventes imiscíveis com a água é um novo conceito interessante, uma vez que remove

um dos elementos mais dispendioso das BFR. Novos estudos são necessários para prosseguir esta tese.

## Capítulo 7 - Trabalho Futuro

A caracterização adicional dos complexos obtidos é importante, estudos teóricos para identificar a estereoisomeria dos ligandos e estudos electroquímicos em meios moderadamente ácidos são necessários não só do ponto de vista da sua publicação, como da sua otimização para o desenvolvimento do conceito de células/baterias proposto nesta tese.

Embora tenham sido feitos estudos de voltametria cíclica com os complexos de molibdénio em solução aquosa, por se ter verificado a sua estabilidade em meios moderadamente ácidos, a conclusão da irreversibilidade indicada já estudada[14], deveria ser reavaliada nessas condições. Por outro lado, embora o complexo de tungsténio não tenha sido utilizados nas células/ baterias, tendo em conta a inércia que é típica dos complexos deste metal, estudos paralelos aos efectuados com os de molibdénio por voltametria cíclica podem ser promissores e alterar o pressuposto inicial.

O conceito desenvolvido, além da sua potencial aplicabilidade para baterias de fluxo, permitiu levantar novas hipóteses, como:

- 1- Criar condições para a eletrólise da água, produzindo oxigénio e hidrogénio moleculares sem dispêndio elevado de energia;
- 2- Testar reacções de hidrogenação em condições de pressão e temperatura ambientais; as hipóteses reacionais para os sistemas têm que ser verificadas, pois novos métodos de síntese podem vir a ser descobertos, o que poderia ter aplicações em síntese de compostos hidrogenados com maior valor acrescentado;
- 3- Como a reacção de redução dos solventes orgânicos deverá ser radicalar, dado que o vanádio varia apenas de uma unidade de oxidação, esses grupos poderiam ser funcionalizados com reagentes apropriados, o que poderia abrir caminho a novos processos de síntese;
- 4- Incidir diferentes comprimentos de onda de radiação nas células para verificar se havia alteração na velocidade de reacção, como se provou que a reacção do complexo de vanádio ocorre mais rápido com radiação na região do verde;
- 5- Testar outros complexos que apresentem elevada estabilidade e tenham um comportamento electroquímico adequado para o seu uso em células/baterias;
- 6- Relativamente às membranas utilizadas nas células, melhoramentos serão necessários, pois como dito anteriormente, a reprodutividade destas não é fácil e os valores de resistência obtidos ainda são muito elevados; um material interessante de ser testado seria com base em [59], em que o material de partida é a casca de ovo, esta é submetida a certos tratamentos até poder ser utilizada como membrana; quanto à célula sem membrana é um ponto a que se devia dar bastante atenção pois o custo das membranas nas BFV é muito elevado.

Pelo facto de se ter desenvolvido um novo conceito, muitos estudos complementares são necessários.

Os valores de intensidade de corrente obtidos foram muito baixos. Pelo que estudos complementares são necessários. De notar que os volumes das soluções eletrolíticas utilizadas nas células ronda os 0,5 mL, seria necessário testar valores para uma maior escala, por exemplo 1 L de solução. Outro conceito a implementar e testar seria colocar fluxo nas células.



## Referências

- [1] E. Union, "Conselho Europeu- Acordo de Paris sobre as alterações climáticas," 2019. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/climate-change/timeline/>. [Accessed: 04-Oct-2019].
- [2] "Eurostat," *Greenhouse gas emissions by source sector (EEA)*, 2019. [Online]. Available: <https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>. [Accessed: 05-Oct-2019].
- [3] J. Leadbetter and L. Swan, "Battery storage system for residential electricity peak demand shaving," *Energy Build.*, vol. 55, pp. 685–692, 2012.
- [4] D. H. P. Kang, M. Chen, and O. A. Ogunseitan, "Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 10, pp. 5495–5503, 2013.
- [5] M. T. Domarus, "Studies with Amavadin and related complexes," -Tese mestrado, Instituto Superior Tecnico, 2014.
- [6] L. F. G. Dias, "Amavadina e homólogos como promotores de aplicações tecnológicas," Tese de Mestrado, Instituto Superior Tecnico, 2016.
- [7] H. Kneifel and E. Bayer, "Determination of Structure of the Vanadium Compound, Amavadin, from Fly Agaric," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 12, no. 6, pp. 508–509, 1973.
- [8] S. C. J. Fu, S. M. Birnbaum, and J. P. Greenstrin, "Influence of Optically Active Acyl Groups on the Enzymatic Hydrolysis of N-Acylated-L-amino Acids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 23, pp. 6054–6058, 1954.
- [9] H. Kneifel, E. Bayer, and E. Koch, "Synthesis of New Complexons: N-Hydroxy- $\alpha,\alpha'$ -Iminodipropionic- and N-Hydroxyiminodiacetic Acid," *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 359–362, 1986.
- [10] J. A. L. da Silva, J. J. R. Fraústo da Silva, and A. J. L. Pombeiro, "Amavadin, a vanadium natural complex: Its role and applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 15–16, pp. 2388–2400, 2013.
- [11] H. Kneifel and E. Bayer, "Stereochemistry and Total Synthesis of Amavadin, the Naturally Occurring Vanadium Compound of Amanita muscaria," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 11, pp. 3075–3077, 1986.
- [12] M. A. A. F. D. C. T. Carrondo, M. T. L. S. Duarte, J. C. Pessoa, J. A. L. Silva, F. Silva, and M. C. T. A. Vaz, "Bis- (N-hydroxy-iminodiacetate ) vanadate (IV), a Synthetic Model of ' Amavadin ',", *J. Chem. Soc.*, no. 1158, pp. 1158–1159, 1988.
- [13] E.J.L, McInnes *et al.*, "Single-crystal and multi-frequency EPR studies on chemical analogues of Amavadin : V ( IV ) -doped Ca [ Ti ( hida ) ] , and," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 94, pp. 3013–3018, 1998.
- [14] D. Collison *et al.*, "New molybdenum(v) analogues of Amavadin and their redox properties," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 20, pp. 3108–3114, 2001.
- [15] A. D. M. and A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology- Gold Book*, 2<sup>o</sup> edition. Oxford Publisher, 1997.

- [16] D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*. A Wilwe textbook Series 2008.
- [17] Earnshaw and N. N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>o</sup> edition. 1997.
- [18] E. M. Armstrong *et al.*, "The Chemical Nature of Amavadin," *J. Am. Chem. Soc.*, 115,2, pp. 807–808, 1993.
- [19] C. L. Rollinson, *The Chemistry of CHROMIUM, MOLYBDENUM AND TUNGSTEN*, 1<sup>o</sup> edition. Robert Maxweel, M. C., 1973.
- [20] "Molybdenum," *Royal Society of Chemistry*, 2019. [Online]. Available: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/42/molybdenum#history>. [Accessed: 11-Jul-2019].
- [21] R. L. Beddoes, E. M. Armstrong, H. S. Yadav, C. D. Garner, and D. Collison, "The molybdenum analogue of amavadin," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 066, no. 5, p. 605-606, 2004.
- [22] R. S. O. CHEMISTRY, "Tungsten," *Royal Society of Chemistry*, 2019. [Online]. Available: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/74/tungsten>.
- [23] G. D. Rieck, *TUNGSTEN and its compounds*, First edit. Pergamon Press Ltd., 1967.
- [24] N. E. Holden, "The Wolfram Versus Tungsten Controversy," in *IUPAC*, 2008.
- [25] P. H. C. Mendes, "ENGQUIMICASANTOSSSP," 2019. [Online]. Available: <https://www.engquimicasantosspp.com.br/2015/06/célula-galvanica-ou-voltaica-celula.html>. [Accessed: 30-Jul-2019].
- [26] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh.," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 19, pp. 5981–6000, 2003.
- [27] T. Nguyen and R. F. Savinell, "Flow batteries," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 19, no. 3, pp. 54–56, 2010.
- [28] N. Zimmerman, "Vanadium Redox Flow Battery Sizing of VRB in electrified heavy construction equipment Master of Science Program in Sustainable Energy Systems,"-Tese Mestrado ,Universidade Mälardalen, 2014.
- [29] E. E. Warehouse, "Vedantaess," 2019. [Online]. Available: <http://vedantaess.com.br>. [Accessed: 01-Oct-2019].
- [30] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos, "Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications," *Electrochim. Acta*, vol. 101, pp. 27–40, 2013.
- [31] T. Sano *et al.*, "Demonstration project of large-scale storage battery system at Minami-Hayakita substation - Evaluation of the 60MWh vanadium flow battery system performance "- relatório 2018.
- [32] A. Colthorpe, "First phase of China's biggest flow battery put into operation by VRB Energy," *Energy Storage*, 2019. [Online]. Available: <https://www.energy-storage.news/news/first-phase-of-chinas-biggest-flow-battery-put-into-operation-by-vrb>. [Accessed: 17-Oct-2019].
- [33] H. Huang, R. Howland, E. Agar, M. Nourani, J. A. Golen, and P. J. Cappillino, "Bioinspired, high-stability, nonaqueous redox flow battery electrolytes," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 23, pp. 11586–11591, 2017.

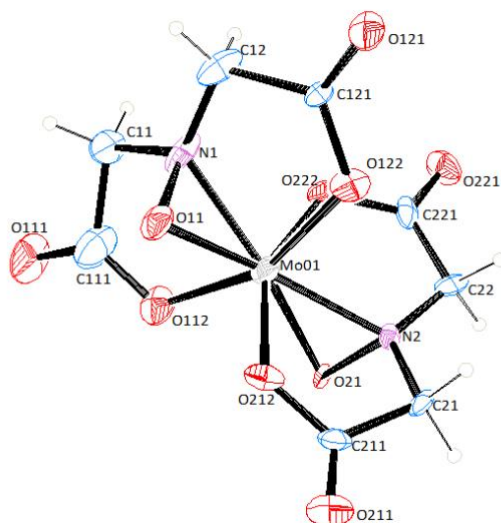
- [34] G. J. Hwang and H. Ohya, "Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery," *J. Memb. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 55–67, 1996.
- [35] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentals of Physics, Volume 1*, 10th edition. Jearl Walker Cleveland State University, 2007.
- [36] S. K. Maiti, S. Banerjee, A. K. Mukherjee, K. M. A. Malik, R. Bhattacharyya, and P. Place, "Oxoperoxo molybdenum(VI) and tungsten(VI) and oxodiperoxo molybdate(VI) and tungstate(VI) complexes with 8-quinolinol: synthesis, structure and catalytic activity," *New J. Chem.*, vol. 29, pp. 554–563, 2005.
- [37] U.S. National Library of Medicine, "PubChem," 2019. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. [Accessed: 25-Oct-2019].
- [38] G. M. Sheldrick, "SHELX-97-Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2)." Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.
- [39] L.J. Farrugia, "ORTEP." *J. Appl. Crystallogr.* 30, 565, 1997.
- [40] T. Liu, "Supramolecular structures of polyoxomolybdate-based giant molecules in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 37, pp. 10942–10943, 2002.
- [41] M. Domarus, M. L. Kuznetsov, J. Marçalo, A. J. L. Pombeiro, and J. A. L. Da Silva, "Amavadin and Homologues as Mediators of Water Oxidation," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 4, pp. 1489–1492, 2016.
- [42] L. Dias, N. Bekhti, M. L. Kuznetsov, J. A. B. Ferreira, M. C. Bacariza, and J. A. L. da Silva, "Nitrite Reduction in Aqueous Solution Mediated by Amavadin Homologues: N<sub>2</sub>O Formation and Water Oxidation," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 10, pp. 2474–2482, 2018.
- [43] A. N. Radhakrishnan, P. P. Rao, K. S. M. Linsa, M. Deepa, and P. Koshy, "Influence of disorder-to-order transition on lattice thermal expansion and oxide ion conductivity in (Ca<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore solid solutions," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 15, pp. 3839–3848, 2011.
- [44] M. Yagi and M. Kaneko, "Molecular catalysts for water oxidation," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 1, pp. 21–35, 2001.
- [45] T. O. N. Hubregtse, "amavadin-based vanadium complexes" Delft, 2007.
- [46] C. H. L. De Oliveira, M. A. D. Costa, and G. H. Costa, "Comparação entre a Lâmpada Halógena e o LED como fontes de Iluminação na Microscopia Óptica," pp. 3–6.
- [47] G. K. Johnson, R. K. Murmann, et al. "Sodium and ammonium decavanadates(V)," *Inorg. Synth.*, vol. XIX, no. V, pp. 140–145, 1979.
- [48] L. Vilas Boas and J. Costa Pessoa, G. Wilkinson and R. D. Gillard and J. A. McCleverty edit. "Vanadium," *Comprehensive Coordinatin Chemistry- The synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*. Pergamon Press, vol 3, 33, p. 500, 1<sup>o</sup> edition, 1987.
- [49] M. A. Nawi and T. L. Riechel, "The electrochemistry of amavadin, a vanadium natural product," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 136, no. 1, pp. 33–39, 1987.
- [50] M. O. Bamgbopa, S. Almheiri, and H. Sun, "Prospects of recently developed membraneless cell designs for redox flow batteries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. November 2016, pp. 506–518.



- [51] K. K. Jana, S. J. Lue, A. Huang, J. F. Soesanto, and K.-L. Tung, "Separator Membranes for High Energy-Density Batteries," *ChemBioEng Rev.*, vol. 5, no. 6, pp. 346–371, 2018.
- [52] A. Brasileiro, "AgarGel," 2019. [Online]. Available: <http://www.agargel.com.br/agar-tec.html>. [Accessed: 18-Aug-2019].
- [53] X. Wei *et al.*, "Nanoporous polytetrafluoroethylene/silica composite separator as a high-performance all-vanadium redox flow battery membrane," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 1215–1220, 2013.
- [54] A. C. Franco Banha, "Estudo de Meios Pré-biológicos Contendo Silicato e Borato," Tese de Mestrado-Instituto Superior Técnico, 2017.
- [55] PubChem, "PubChem Sodium Sulfate (compound)," 2019. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-sulfate#section=Chemical-and-Physical-Properties>. [Accessed: 10-Oct-2019].
- [56] B. Andreeßen and A. Steinbüchel, "Serinol: Small molecule - big impact," *AMB Express*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [57] PubChem, "PubChem Sodium Bisulfate (compound)," 2019. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/516919#section=Chemical-and-Physical-Properties>. [Accessed: 10-Oct-2019].
- [58] D. Luo, S. W. Smith, and B. D. Anderson, "Kinetics and mechanism of the reaction of cysteine and hydrogen peroxide in aqueous solution," *J. Pharm. Sci.*, vol. 94, no. 2, pp. 304–316, 2005.
- [59] X. Wu *et al.*, "Safety Issues in Lithium Ion Batteries: Materials and Cell Design," *Front. Energy Res.*, vol. 7, no. July, pp. 1–17, 2019.
- [60] H. Günzler and A. Williams, *Handbook of Analytical Techniques*, 1st Edition., vol. 23, no. Supp. 34. 2001.

# **ANEXOS**

## ANEXO A- Complexo bis-(*N*-oxiiminodiacético)molibdato(V)



A1- Ilustração gerada pelo ORTEP da estrutura de Hi3

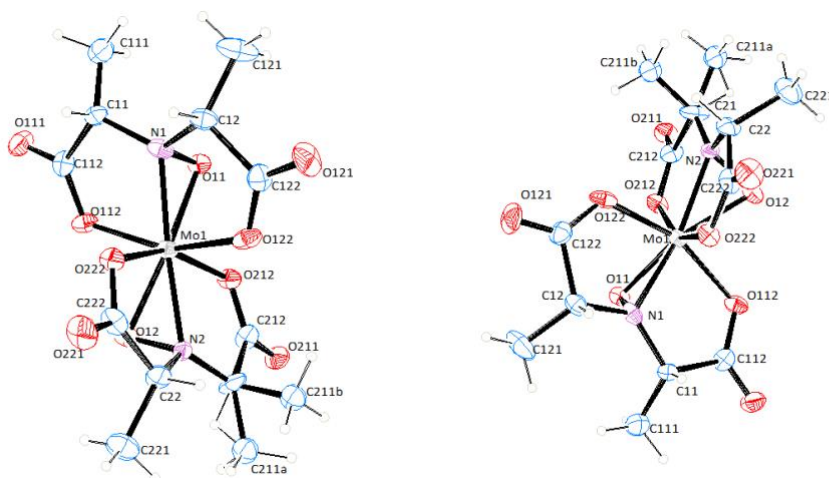
A2-Tabela com distâncias entre átomos da estrutura Hi3

Hi3			
Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
Mo1-N1	2,064	Mo1-N2	2,059
Mo1-O11	2,017	Mo1-O21	2,157
Mo-O112	2,026	Mo-O212	2,045
Mo-O122	2,103	Mo-O222	2,074
N1-O11	1,401	N2-O21	1,439
N1-C11	1,517	N2-C21	1,504
N1-C12	1,345	N2-C22	1,414
C11-C111	1,574	C21-C211	1,507
C111-O111	1,243	C211-O211	1,117
C111-O112	1,280	C211-O212	1,299
C12-C121	1,650	C22-C221	1,455
C121-O121	1,204	C221-O221	1,226
C121-O122	1,331	C221-O222	1,329

A3-Tabela com ângulos da estrutura Hi3

Hi3	
Átomos envolvidos na medição do ângulo	Ângulo (°)
O11-Mo-O21	149,52
N1-Mo-N2	153,12
O112-Mo-O122	158,10
O212-Mo-O222	153,77
N1-Mo-O11	40,13
N2-Mo-O21	39,84

## Anexo B- Complexo bis-( *N*-oxiimino-(2,2')-dipropiónico)molibdato(V)



B1- Ilustração gerada pelo ORTEP da estrutura de PA3 de duas visões, ligando1 (*R,S*) em cima (esquerda) e ligando2 (*R,?*) em cima (direita)

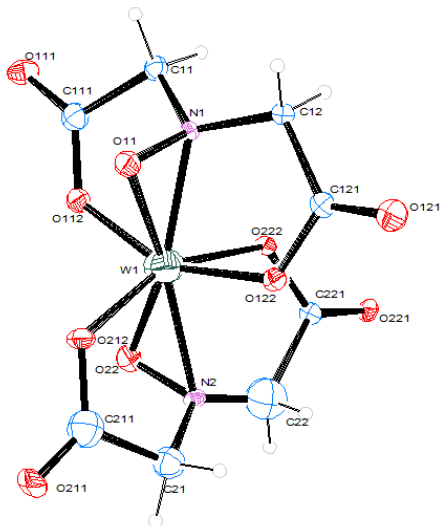
B2- Tabela com distâncias entre átomos da estrutura PA3

PA3			
Ligação	Distancia (Å)	Ligação	Distancia (Å)
Mo1-N1	2,052	Mo1-N2	2,091
Mo1-O11	1,990	Mo1-O12	1,997
Mo-O112	2,057	Mo-O212	2,063
Mo-O122	2,007	Mo-O222	2,066
N1-O11	1,380	N2-O21	1,439
N1-C11	1,518	N2-C21	1,472
N1-C12	1,534	N2-C22	1,484
		C21-C211A	1,376
		C21-C211B	1,426
C11-C111	1,415	C21-C212	1,539
C11-C112	1,528	C212-O211	1,230
C112-O111	1,235	C212-O212	1,267
C112-O112	1,295		
C12-C121	1,543	C22-C221	1,529
C12-C122	1,596		
C122-O121	1,197	C22-C222	1,508
C122-O122	1,342	C222-O221	1,210
		C222-O222	1,334

B3-Tabela com ângulos da estrutura PA3

PA3	
Átomos envolvidos na medição do ângulo	Ângulo (°)
O11-Mo-O21	147,58
N1-Mo-N2	155,89
O112-Mo-O122	157,14
O212-Mo-O222	155,35
N1-Mo-O11	39,89
N2-Mo-O21	40,75

## ANEXO C- Complexo bis-(*N*-oxiiminodiacético)tungstato(V)



C1- Ilustração gerada pelo ORTEP da estrutura de W4i3

C2- Tabela com distâncias entre átomos da estrutura W4i3

W4i3			
Ligação	Distancia (Å)	Ligação	Distancia (Å)
W1-N1	2,075	W1-N2	2,114
W1-O11	2,016	W1-O22	1,929
W-O112	2,020	W-O212	1,963
W-O122	2,067	W-O222	2,127
N1-O11	1,351	N2-O21	1,328
N1-C11	1,388	N2-C21	1,473
N1-C12	1,517	N2-C22	1,147
C11-C111	1,617	C21-C211	1,489
C111-O111	1,174	C211-O211	1,230
C111-O112	1,272	C211-O212	1,303
C12-C121	1,556	C22-C221	1,672
C121-O121	1,172	C221-O221	1,179
C121-O122	1,326	C221-O222	1,292

C3-Tabela com ângulos da estrutura W4i3

W4i3	
Átomos envolvidos na medição do ângulo	Ângulo (°)
O11-W-O21	148,74
N1-W-N2	156,62
O112-W-O122	155,82
O212-W-O222	155,82
N1-W-O11	38,53
N2-W-O21	38,00



## **Anexo D - Lei de Lambert Beer**

A lei de Lambert-Beer (Eq D) é uma relação empírica que estabelece que para radiação monocromática, a absorvência (A) de um composto é diretamente proporcional à sua concentração na solução (c) e ao percurso ótico (l). A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é característico do composto.

$$A = \epsilon lc \quad (\text{Eq D})$$

Esta lei só se aplica para concentração inferiores a 0,05 M, pois concentrações mais elevadas podem causar dispersão da radiação[60].