



BATERIA RECARREGÁVEL COM ÂNODO DE ALUMÍNIO

Fernando Manuel de Sousa Alves da Fonseca
(Licenciado)

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Energias Renováveis – Conversão Eléctrica e Utilização Sustentável.

Orientador: Prof^a Doutora Gabriela Almeida

Co-orientador: Prof^a Doutora Anabela Gonçalves

LISBOA
Setembro de 2010

Agradecimentos

O trabalho experimental apresentado nesta Dissertação foi desenvolvido nos laboratórios do Departamento de Química, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa. Em consequência, tive a oportunidade de contactar com pessoas de diversas áreas, cujas experiências, sugestões e apoios, foram fundamentais para a realização do presente trabalho. A todas elas desejo expressar o meu sincero e profundo reconhecimento:

Em primeiro lugar, as minha palavras de agradecimento vão para a Professora Doutora M. Gabriela M. de Almeida, minha orientadora, a quem agradeço todas as indicações do ponto de vista científico, de gestão do trabalho e da autonomia e confiança concedidas bem como na explicação dos métodos electroquímicos de análise como a voltametria cíclica e, acima de tudo, desejo expressar e agradecer a sua amizade, compreensão e qualidades humanas com que me atendeu e acompanhou em momentos difíceis, nomeadamente, na fase final deste trabalho. Como Professora, admiro a sua correcção, responsabilidade, exigência e pertinência demonstradas no modo como abordou os assuntos em debate e na revisão cuidadosa com que me acompanhou nesta Dissertação. Desejo expressar a minha gratidão profunda pelo seu empenho e dedicação.

Seguidamente quero expressar o meu agradecimentos ao Professor Doutor Pedro Brito Correia, nomeadamente, pela sua preciosa colaboração, pela oportunidade facultada no desenvolvimento desta investigação, numa área fascinante e extremamente importante como são as baterias, pelo muito que apreendi devido à sua grande experiência na pesquisa laboratorial e, particularmente, agradeço pelo seu empreendedorismo e compreensão, sempre demonstrados no decorrer deste projecto.

Ao Professor Doutor João Carlos Lima, quero agradecer o precioso apoio concedido, em especial, aprecio a sua inteligência arguta de pensamento demonstrado nos assuntos longamente debatidos. Agradeço todas as explicações sobre a electroquímica de baterias bem como as sugestões facultadas aquando a realização dos trabalhos experimentais e,

acima de tudo, expresse o meu reconhecimento pela sua paciência, disponibilidade e amizade manifestados.

Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, pela possibilidade de frequentar o Mestrado do qual é Coordenador, bem como a confiança e cordialidade depositadas.

Aos Professores Pedro Pereira e David Inácio do Departamento de Electrotécnica, pelas sugestões facultadas na área da electricidade e pela sua disponibilidade e empenho constantes nos pedidos solicitados.

Às Professoras Teresa e Luísa, do Laboratório 407, pelo apoio sempre demonstrado no laboratorial e, acima de tudo, pela atenção e palavras amigas.

À Célia Marisa C. F. Silveira, do Laboratório 407, sempre paciente nas respostas às questões que lhe solicitava além do seu apoio prestado.

À Doutora Patrícia M. P. de Sousa Videira, de Química-física e Inorgânica, pelo seu apoio e amizade demonstrados.

Ao Professor Doutor A. Jorge Parola, do Grupo de Fotoquímica, pelo seu entusiasmo, boa disposição e ajuda, nomeadamente, na compreensão e aplicação da equação de *Kapustinskii*.

Aos Doutores Ana Marta Diniz, Yoa Yoann Leydet e Carlos Pinheiro, do Laboratório 406, pelos apoios prestados em laboratório.

Ao Professor Doutor Rui Silva, do Departamento de Materiais, pelas sugestões facultados, pelo seu apoio demonstrado na aquisição de materiais e, sobretudo, pela manifestação sempre constante de uma boa disposição.

Aos Eng. Cláudio Casimiro, do Centro de Estudos em Economia da Energia, dos Transportes e do Ambiente, Doutor João Sena, da Autosil, Eng. Paulo Cordeiro da Ecocritério e senhor Fernando Carreira da Ecobat, pelas informações prestadas sobre baterias e veículos eléctricos.

À Doutora Ana Pereira, Coordenadora da Biblioteca da FCT/UNL, pelo sua prontidão com que reservou um gabinete na Biblioteca para que pudesse trabalhar na Dissertação.

À Doutora Maria do Rosário Duarte, do Serviço de Formação de Utilizadores da Biblioteca da FCT/UNL, pelo precioso apoio demonstrado em conseguir os artigos que lhe fui solicitando, os quais, de outra forma, seriam impossíveis de obter e, sobretudo pela amizade.

À Eng^a Marta Oliveira pela amizade, ajuda e incentivos sempre manifestados ao longo do Mestrado.

À senhora Maria José, da secretaria do Departamento Química, pela sua simpatia e disponibilidade, sempre demonstrados, nomeadamente, nos telefonemas efectuados ao longo deste trabalho.

À senhora Helena Inácio, da secretária do Departamento de Electrotécnica, pelo seu grande apoio e compreensão demonstrados na resolução de algumas questões relacionadas com a orgânica do Mestrado.

Às senhoras Palminha e Marta, do Laboratório 528, pelo apoio e confiança demonstrados aquando o trabalho laboratorial, nomeadamente, em conseguir sempre os materiais de laboratório necessários à realização das experiências.

Ao senhor José Mesquita, do Laboratório de Projectos e Estágios, Departamento de Física, pelo empréstimo de equipamentos de medição. Agradeço a sua confiança e paciência.

Aos senhores Faustino e Eduardo Jobling, dos Serviços Técnicos e Oficinas, Departamento de Física, que prontamente facultarem as instalações e se dispuseram no apoio e na execução de trabalhos relacionados com os eléctrodos.

Ao senhor José Luís, vidreiro, que simpaticamente acedeu ao pedido para a realização de trabalhos em vidro.

Aos colegas da Faculdade de Ciência e Tecnologia do Departamento de química, Mário Teixeira, Sónia Jorge e Ricardo Santos pelas dicas facultadas no início do trabalho experimental.

À minha família, desejo expressar o meu vivo reconhecimento pelo incentivo manifestado desde o primeiro momento em que decidi investir os últimos dois anos neste Mestrado, em que me deram o apoio humano, indispensável para completar mais esta etapa da minha vida. Sei que nem sempre foi fácil conformarem-se com a aparente ausência a que foram votados.

À Alice, agradeço o seu “sim”, prontamente expresso desde de início, em que tomei a decisão de abraçar este Mestrado. Agradeço a sua paciência e incentivo que foram essenciais para ultrapassar os momentos mais difíceis. Sei que foi com dificuldade que sentiu o meu afastamento a que foi votada.

A todos um bem-hajam!

Fernando Manuel da Fonseca

Lisboa, 2010

Resumo

O alumínio possui uma elevada energia de ionização, de 60 eV. Até à data, apesar de terem sido desenvolvidos esforços no sentido de desenvolver baterias recarregáveis de ânodo de alumínio, apenas existem baterias de ânodo de alumínio, não recarregáveis. Depois de descarregadas, são descartadas uma vez que a possibilidade de as recarregar é impedida pela formação de óxidos de alumínio muito estáveis devido à ligação covalente Al-O muito forte.

O objectivo deste trabalho é o de testar electrólitos não aquosos que reduzam consideravelmente a energia livre de Gibbs de solvatação do alumínio, permitindo tornar as baterias primárias de alumínio em secundárias.

A quantidade de energia que se pode armazenar numa célula electroquímica depende da energia de ionização do metal isolado e da energia de solvatação do ião. O potencial padrão de redução do alumínio, determinado em electrólitos aquosos (-1,66 V), tem uma contribuição da energia de solvatação do ião muito maior que a de ionização, sendo, por isso, necessário uma quantidade de energia enorme para quebrar a ligação oxigénio- alumínio devida à energia de solvatação desta ligação.

No presente trabalho foram testados vários sistemas de eléctrodos e electrólitos não aquosos. O sistema eléctrodo/electrólito com melhores resultados obtidos foi o electrólito tetrafluorborato de alumínio $[\text{Al}(\text{BF}_4)_3]$ /acetoneitrilo $[\text{CH}_3\text{CN}]$, com eléctrodos (ânodo e cátodo) de grafite, ficando demonstrado de forma inequívoca ser possível recarregar este sistema. Verificou-se também que, após o processo de carregamento se atingiram tensões na ordem de 3-4 Volt. No entanto, observou-se que depois do processo de carga, a tensão não se manteve estável ao longo do tempo, observando-se um fenómeno de autodescarga, provavelmente devido a reacções concorrentes que consomem a carga da célula.

Como desenvolvimentos futuros propõe-se o aperfeiçoamento de sistemas de solvente/electrólito/sal de alumínio por forma a obter uma tensão elevada e estável.

Abstract

Aluminium has a high ionization energy about 60 eV. Until nowadays, and despite efforts in order to develop secondary aluminium batteries only aluminium primary – non-rechargeable - ones exist. After discharged they are discarded, since the possibility of recharging is prevented by the formation of aluminium oxides very stable due to a very strong Al-O covalent bond.

The purpose of this study is to test non-aqueous electrolytes that reduce substantially the aluminium solvation Gibbs free energy, allowing turning primary aluminium batteries in secondary.

The amount of energy that can be stored in an electrochemical cell depends on the ionization energy of the isolated metal and energy of ion solvation.

The standard reduction potential of aluminium determined in aqueous electrolytes (-1.66 V), has a contribution to the terms of solvation of ions much larger than the terms of ionization, so it takes a large amount of energy to break aluminium-oxygen bond due to the solvation energy of this connection.

In this work we tested various electrode systems and non-aqueous electrolytes. The system electrode/electrolyte with better results was the aluminium tetrafluoroborate $[Al(BF_4)_3]$ /acetonitrile $[CH_3CN]$, with electrodes (anode and cathode) of graphite, being unequivocally demonstrated to be possible to recharge this system. After the charging process, an approximate 3-4 Volt voltage was reached. However, it was observed that after this charging process, tension did not remain stable over time, and a self-discharge phenomenon occurred, probably due to competing reactions that consume the cell charge.

As future developments it is proposed to improve the systems solvent /electrolyte/aluminium salt in order to obtain a high and stable voltage.

Palavras chave

- Alumínio
- Baterias recarregáveis
- Eletrólitos/solventes não aquosos
- Energia de solvatação

Key Words

- Aluminium
- Rechargeable batteries
- Non-aqueous electrolyte/solvents
- Solvation energy.

Símbolos, Acrónimos e Abreviaturas

USABC	“United States Advanced Battery Consortium”
USCAR	“United States Council for Automotive Research”
mg/kg	Miligramas por quilograma
g/mol	Gramas por mole
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
V	Volt
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
K	Graus Kelvin
pm	Picómetro (equivale a 10^{-12} m)
kJ/mol	Quilo Joule por mole
ΔH_v	Entalpia de Vaporização
ΔH_f	Entalpia de Formação
ΔG_f	Energia livre de Gibbs
$\text{Al}_{(s)}$	Alumínio no estado sólido
$\text{Al}_{(g)}$	Alumínio no estado gasoso
$\text{Al}^{3+}_{(g)}$	Ião alumínio no estado gasoso
Ah/cm^3	Ampere-hora por centímetro cúbico
Ah/g	Ampere-hora por grama
eV	Electrão Volt
$\Delta G_{\text{ionização}}$	Energia livre de Gibbs de ionização
$\Delta G_{\text{sublimação}}$	Energia livre de Gibbs de Sublimação
$\Delta G_{\text{solvatação}}$	Energia Livre de Gibbs de Solvatação

$E_{Al/Al^{3+}}^{\circ}$	Potencial de oxidação padrão do alumínio
n	Número de moles
F	Constante de <i>Faraday</i> (equivale a 96485 C mol)
E_{Cel}°	Potencial padrão teórico da célula
E_{cel}	Potencial da célula
R	Constante Universal dos Gases Perfeitos (equi. 8,314 J/mol K)
T	Temperatura
<i>Oxi</i>	Oxidação
<i>Red</i>	Redução
S/cm	Siemens por centímetro
$E_{Cátodo}^{\circ}$	Potencial Padrão do cátodo
$E_{ânodo}^{\circ}$	Potencial Padrão do ânodo
Ah	Ampere-hora
A	Ampere
Wh	Watt-hora
MH	Metal hidreto
e^{-}	Electrão
C_g	Carbono Grafite
PC	Carbonato de propileno
EC	Carbonato de etileno
DMC	Carbonato de dimetil
Ah/Kg	Ampere-hora por quilograma
Wh/Kg	Watt-hora por quilograma
SOFAL	<i>Special Operations Forces Aluminum Air</i>

UUV	<i>Unmanned Underwater Vehicle</i>
MCI	Motor de combustão interna
VEs	Veículos eléctricos
S.H.E.	Standard hydrogen electrode
mA/cm^2	Miliampere por centímetro quadrado
TMA	Tetrametil de Cloreto de Amónia
BuPyCl	n-butil-cloreto-piridínio
MEICI	1-metil-3-cloreto-etilimidazólio
DMPIC	2-dimetil-3-cloreto-propilimidazólio
DMTC	1,4-dimetil-1,2,4-cloreto triazólio
DMSO ₂	Dimetilsulfona
TMPAC	Cloreto de trimetifenilamónio
A/dm^2	Ampere por decímetro quadrado
kWh/kg	Quilo Watt-hora por quilograma
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
mAh/g	Miliampere-hora por grama
mL	Mililitros
GPES	<i>General Purpose Electrochemical System</i>
Voc	Voltage Open Circuit
h	Hora
m	Minuto
Ω	Ohm
bmim	1-butil-3-metilimidazólio

Índice Geral

Agradecimentos	i
Resumo	v
Abstract	vi
Palavras chave / Key Words	vii
Abreviaturas	viii
Índice Geral	xi
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1. ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	2
1.1 <i>Considerações Gerais</i>	2
1.2 <i>Propriedades do Alumínio</i>	5
1.3 <i>Baterias</i>	8
1.3.1 <i>Definições</i>	8
1.3.2 <i>Tipo de Baterias</i>	11
1.3.2.1 <i>Baterias de Ni-MH</i>	11
1.3.2.2 <i>Baterias de Iões de Lítio</i>	13
1.3.3 <i>Baterias de Ânodo de Alumínio</i>	15
1.3.3.1 <i>Baterias não Recarregáveis de Alumínio.</i>	16
1.3.3.2 <i>Baterias Recarregáveis de Alumínio</i>	19
1.4 <i>Descrição do Sistema Proposto</i>	27
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1 MATERIAIS	32
2.1.1 <i>Eléctrodos</i>	32
2.1.2 <i>Reagentes</i>	33
2.2 MÉTODOS	34
2.2.1 <i>Preparação do electrólito de sal de alumínio $Al(BF_4)_3$</i>	34
2.2.2 <i>Montagem da célula electroquímica e condições de operação</i>	35
2.2.3 <i>Estudos de Carga/Descarga</i>	36
2.2.4 <i>Análise das amostras por Fluorescência de Raios X</i>	36

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1 SISTEMA DE TETRAFLUORBORATO DE ALUMÍNIO EM DIETIL ÉTER DO ETILENO GLICOL	39
3.1.1 <i>Electrodeposição de Alumínio</i>	39
3.1.2 <i>Fenómeno de Autodescarga da Célula Electroquímica.</i>	41
3.2 SISTEMA DE TETRAFLUORBORATO DE ALUMÍNIO EM ACETONITRILLO	46
3.2.1 <i>Comportamento da célula na presença de uma resistência eléctrica externa</i>	51
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	53
CAPÍTULO V - PERSPECTIVAS FUTURAS	56
BIBLIOGRAFIA	59
ANEXOS	67
ANEXO I. CRONOGRAMA E TABELA DE CUSTOS	68
<i>Cronograma</i>	68
<i>Tabela de custos.</i>	69
ANEXO II FICHAS DE SEGURANÇA DOS REAGENTES UTILIZADOS	70

Índice de Figuras

Figura 1 - Sistemas de armazenamento segundo a gestão de energia e a qualidade de potência.	3
Figura 2 - Processos eletroquímicos de uma bateria Ni-MH.	12
Figura 3 - Processos eletroquímicos de uma bateria ião de lítio.	14
Figura 4 - Princípio de funcionamento das baterias de alumínio –ar.	17
Figura 5 - Processo electroquímico na célula-Carga	28
Figura 6 - Processo electroquímico na célula-Descarga	28
Figura 7 .- Eléctrodos de grafite com ligações em cobre e respectivas subas.	35
Figura 8 .- Compartimento da célula com os respectivos eléctrodos e electrólito.	35
Figura 9 - Depósito no eléctrodo de grafite, após a carga, com carregador de baterias.	39
Figura 10 - Espectro de Fluorescência de Raios X do eléctrodo de grafite usado como cátodo no qual se depositou dendrites de alumínio, após a carga.	40
Figura 11 (a) – Curva de carga para um tempo de carregamento de 22 horas e uma tensão de carga de 9 V. A carga acumulada foi de 709 Coulomb.	41
Figura 11 (b) - Curva de descarga, em que se obteve uma tensão em circuito aberto de 2,74 V.	41

Figura 13 - Espectro de Fluorescência de Raios X do eléctrodo de grafite usado como cátodo, no qual se verificou a presença de alumínio, com 0,197 contagens de Al, o equivalente a 100% em peso de Al, após o processo de carga.	43
Figura 14 - Espectro de Fluorescência de Raios X do electrólito usado, no qual se verificou a presença de alumínio, com 631 contagens de Al, o equivalente a 32% em peso de Al.	44
Figura 15 - Curva de carga típica para um tempo de carregamento de 2 horas e uma tensão de carga de 4 V.	46
Figura 16 - Curva de descarga registada ao longo do tempo, com uma tensão obtida de 3,1 V, em circuito aberto.	47
Figura 17 - Esquema eléctrico do processo de descarga com resistência variável.	51
Figura 18 - Montagem da experiência de descarga com resistência externa variável à direita.	51
Figura 19 – Comportamento da curva de descarga da célula ao longo do tempo, quando esta está ligada a uma resistência externa variável.	52

Índice de Tabelas

Tabela 1- Características do Alumínio.	5
Tabela 2- Baterias de alumínio não recarregáveis.	16
Tabela 3- Equações químicas e tensão produzida de uma bateria de alumínio-ar.	17
Tabela 4 - Características dos reagentes.	33
Tabela 5 - Semi-reacções e reacções globais.	34
Tabela 6 – Tempos de redução a 50 % da tensão obtida após o processo de carga e tensão final registada, com o electrólito de composição $C_4H_{10}O.HBF_4/C_6H_{14}O_2/Al/N(C_4H_9)_4.BF_4$ e eléctrodos de grafite como ânodo e cátodo.	42
Tabela 7 - Tensão inicial obtida após carregamento e após o tempo de redução a 50% com o electrólito de composição: $C_4H_{10}O.HBF_4/CH_3CN/Al/N(C_4H_9)_4.BF_4$ e eléctrodos de grafite como ânodo e cátodo.	49

Capítulo I

INTRODUÇÃO TEÓRICA

1. Armazenamento de Energia

1.1 Considerações Gerais

Actualmente, qualquer forma de energia baseada em combustíveis fósseis, deverá ser progressivamente abandonada, o que torna imperativo incentivar a investigação em fontes de energia alternativas, mais limpas e renováveis, que promovam um Desenvolvimento Sustentado. Por este motivo, a acumulação de energia eléctrica tornou-se um assunto da maior importância e actualidade, na medida em que permite uma reserva de energia para satisfazer a procura de curto, médio e de longo prazo.

De facto, as tecnologias de armazenamento são classificadas de acordo com o tipo de energia e o tempo de resposta necessária para a sua operação. É por isso, conveniente definir a disponibilidade de armazenamento em termos do tempo que a capacidade de energia nominal pode cobrir a carga à potência nominal. Neste sentido, a capacidade de armazenamento pode ser classificada em termos das necessidades de densidade de energia (de médio e de longo prazo) ou em termos de exigências de densidade de potência (de curto e de muito curto prazo).

Como exemplos de necessidades de energia de média e de longo prazo são o armazenamento de energia solar ou eólica; o armazenamento de energia para produzir hidrogénio a partir de fontes renováveis ou os sistemas de armazenamento de grande potência, como são a bombagem de água e os sistemas a ar comprimido. No que respeita às exigências de energia de curto e de muito curto prazo, os exemplos podem ser para a compensação da queda de tensão; para a supressão de perturbações (sistemas de apoio “*backup*”); para a manutenção de sistemas de telecomunicações e computadores em funcionamento, para segurança de bases de dados electrónicas; serve também para alisar o défice de energia renovável ligada ao aproveitamento de energias do vento e solar; diminuir as necessidades iniciais de geradores de apoio a equipamentos que funcionam a combustíveis fósseis; serve como regeneração de motores eléctricos e para a aplicação em veículos eléctricos [1,2].

Na Figura 1 são apresentadas as tecnologias de armazenamento, representadas em categorias segundo a qualidade de potência e de gestão de energia. Estas incluem baterias

de ácido-chumbo (já há muito existentes), baterias avançadas (ex. níquel-hidreto metálico e íões lítio), volantes de inércia (*Flywheels*) de baixa e alta energia, ultra-condensadores, sistemas de armazenamento de energia magnética por supercondutores (*SMES - Superconducting Magnetic Energy Storage*), sistemas térmicos, bombagem, energia geotérmica e armazenamento de energia em ar comprimido (*CAES - Compressed Air Energy Storage*).

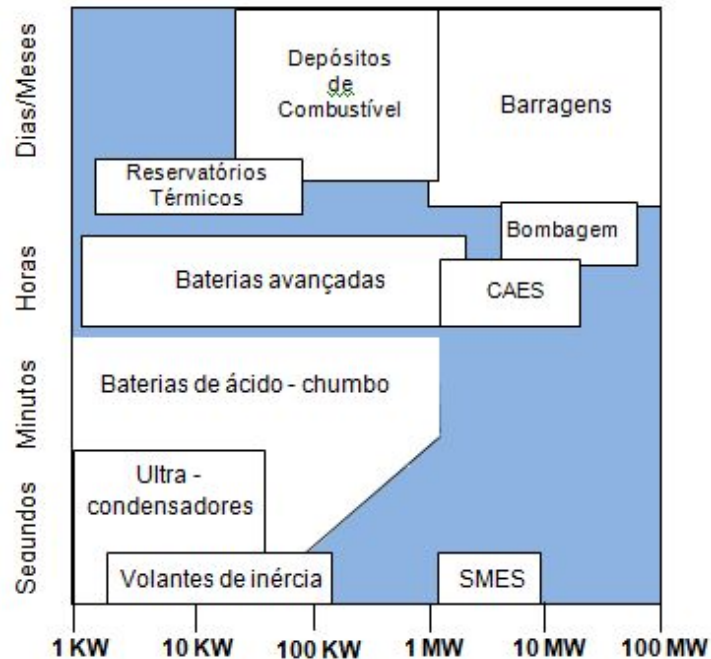


Figura 1 - Sistemas de armazenamento segundo a gestão de energia e a qualidade de potência.
Adaptado de [1]

Na presente dissertação, a solução de armazenamento de energia que interessa analisar, são as baterias. Estas são uma das formas mais interessantes de fazer a acumulação de energia no sentido de a disponibilizar limpa e eficientemente (90%), sobretudo, se forem recarregáveis pois, ao serem reutilizadas, tornam-se mais vantajosas do ponto de vista económico e ambiental. De facto, nos últimos anos, ao nível internacional, tem-se assistido a uma mudança de paradigma assente num modelo energético mais compatível com um desenvolvimento futuro sustentado. Tem-se verificado a proliferação e o desenvolvimento de fontes de energias renováveis bem como, o desenvolvimento da mobilidade automóvel mais sustentável, limpa e isenta de emissões

de monóxido de carbono (CO), que afectam a qualidade do ar e isenta de dióxido de carbono (CO₂), um dos gases de efeito de estufa correlacionados com as alterações climáticas. Saliente-se que a mobilidade automóvel de propulsão eléctrica apresenta um rendimento energético global na ordem dos 80 %, cerca de três vezes superior ao rendimento da melhor tecnologia de combustão (25 a 30 %), facto este que se reflecte na distância percorrida por unidade de energia consumida e na redução de CO₂ [3-5]. Por conseguinte, um dos maiores desafios enfrentados assenta no desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias de armazenamento de energia eléctrica, nomeadamente, de novas baterias recarregáveis. Com efeito, observa-se que as directivas políticas internacionais para a área da energia vão nesse sentido. Entre estas, destacam-se os acordos desenvolvidos entre o Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, a *United States Advanced Battery Consortium* (USABC) e a *United States Council for Automotive Research* (USCAR), os Laboratórios Argonne e as indústrias de produção de baterias como a *Johnson Controls* e a *A123 Systems* [6-12].

A investigação e o desenvolvimento em novas baterias recarregáveis tem-se baseado essencialmente em torno do lítio e das suas variantes, onde se empregam materiais como o titânio e o vanádio em novas combinações fosfatadas [13-15], bem como no desenvolvimento de novas gerações de baterias de lítio-ar [16-18]. Contudo, o lítio é um metal raro e escasso, encontrando-se em quantidades significativas somente em dois locais remotos da Terra (Andes e Tibete), em que os ecossistemas são frágeis e onde é proibida a exploração. Por outro lado, a produção anual deste metal cresce ao ritmo de cerca de 25%, nomeadamente para as aplicações electrónicas portáteis (telemóveis e computadores, etc), prevendo-se atingir o seu pico de produção por volta de 2015, sendo apenas suficiente para fornecer cerca de 10% das necessidades globais da indústria automóvel [19]. Por conseguinte, existe uma necessidade presente de investigar novos materiais alternativos.

O objectivo deste trabalho, consiste pois, em desenvolver uma nova geração de baterias recarregáveis, baseadas em materiais menos explorados mas com elevado potencial de acumulação energética. Neste sentido pretende-se usar o alumínio como ânodo, já que este metal é capaz de gerar grandes quantidades de energia eléctrica.

1.2 Propriedades do Alumínio

O alumínio (Al) apresenta características muito atractivas para a construção de baterias pois, é uma das espécies químicas mais abundantes (3º) na crosta terrestre; o seu custo é relativamente baixo; tem uma alta capacidade de armazenamento de energia por unidade de peso e é ambientalmente um dos materiais mais sustentáveis. Este metal de número atómico 13, é o segundo elemento do período III A (Grupo 13), bloco *p* da Tabela Periódica. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do Al, entre outras.

Tabela 1- Características do Alumínio

Abundância na crosta Terrestre (mg/kg)	82300 (8,23%)	
Estrutura Cristalina	Cúbica de face centrada	
Massa Atómica (g/mol)	26,98	
Potencial Padrão a 298,15 (25 °C) (V)	- 1,66	
Electrões de Valência	3	
Densidade (g/cm ³)	2,7	
Ponto de Fusão (K)	933,47 (660,32 °C)	
Ponto de Ebulição (K)	2792 K (2519 °C)	
Raio Atómico (pm)	143	
Raio Iónico (pm)	53 (6) ¹	
Energias de Ionização (ΔG_i) (kJ/mol)	ΔG_1	577,5
	ΔG_2	1816,7
	ΔG_3	2744,8
Entalpia (calor) de Vaporização (ΔH_v) (kJ/mol)	294,0	
Entalpia de Formação (ΔH_f) (kJ/mol)	Al _(s)	0
	Al _(l)	10,56
	Al _(g)	326,4
	Al ³⁺ _(g)	5483,17
Energia livre de Gibbs (ΔG_f) (kJ/mol)	Al _(s)	0
	Al _(l)	7,2
	Al _(g)	285,7
	Al ³⁺ _(g)	-
Electronegatividade (Pauling)	1,61	
Electropositividade (Pauling)	2,39	

Adaptado de [8, 20-24].

¹ O número entre parêntesis é o número de coordenação do ião Al³⁺.

Do ponto de vista da capacidade energética, possui uma capacidade volumétrica de $8,1 \text{ Ah/cm}^3$, em comparação com $2,06 \text{ Ah/cm}^3$ (lítio), $5,85 \text{ Ah/cm}^3$ (zinco) e $3,83 \text{ Ah/cm}^3$ (magnésio). Quanto à capacidade gravimétrica, é de $2,98 \text{ Ah/g}$, em comparação com $3,86 \text{ Ah/g}$ (lítio), $2,20 \text{ Ah/g}$ (magnésio) e $0,82 \text{ Ah/g}$ (zinco) [8].

A elevada densidade energética deve-se ao facto de apresentar três electrões de valência para um raio iónico relativamente pequeno. De facto, quando comparado com iões monovalentes, como é o caso do Li^+ e do Na^+ , a energia necessária para retirar um electrão do átomo isolado na fase gasosa é, tipicamente, de 5 eV, enquanto que num ião bivalente (exemplos do Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) são necessários cerca de 25 eV adicionais para extrair o segundo electrão. No caso de um ião trivalente, como o alumínio (Al^{3+}), são necessários mais *ca.* 35 eV, para ionizar o terceiro electrão. Este facto faz com que o alumínio tenha uma energia de ionização bastante elevada, de cerca de 60 eV. Este valor é aproximadamente 12 vezes superior ao do lítio que, como referido, possui apenas 1 electrão de valência (ao qual corresponde uma energia de ionização de 5 eV). Deste modo, as células electroquímicas baseadas no ânodo de alumínio, poderão armazenar muito mais energia do que as de ânodo de lítio.

Contudo, embora a energia de ionização do alumínio seja mais favorável do que a do lítio, este último metal possui um potencial padrão de redução [$\text{Li}_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$, $E^0 = -3,05\text{V}$] mais favorável que o do alumínio [$\text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$, $E^0 = -1,66\text{V}$]. Esta situação resulta da elevada energia de solvatação do alumínio em electrólitos aquosos, pois a energia armazenada numa célula de ânodo de alumínio não só depende do potencial de ionização do metal isolado, mas depende, fundamentalmente, da energia de solvatação do ião.

A relação entre a energia de ionização do metal $\text{Al}_{(g)}$ isolado e o potencial padrão de redução não é linear mas antes, a soma algébrica entre a energia de ionização do metal e a energia de solvatação do ião $\text{Al}_{(sol)}^{3+}$ depois de ionizado. Isto significa que, em todo o processo, estão envolvidas três formas de energia distintas, nomeadamente:

i) a energia de sublimação necessária para retirar o átomo da rede cristalina metálica associada, portanto, à passagem de $\text{Al}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_{(g)}$ e designada por $\Delta G_{\text{sublimação}}$ (Energia Livre de Gibbs de Sublimação);

ii) a energia de ionização do alumínio como átomo isolado, designada por $\Delta G_{ionização}$, que é a soma das três energias de ionização ($\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$) associadas à passagem de $Al_{(g)} \rightarrow Al_{(g)}^{3+}$;

iii) a energia de solvatação do íon de alumínio no novo electrólito, associada à passagem de $Al_{(g)}^{3+} \rightarrow Al_{(sol)}^{3+}$, designada por $\Delta G_{solvatação}$ (Energia Livre de *Gibbs* de Solvatação)

Assim, a soma algébrica das 3 parcelas pode ser escrita pela equação seguinte:

$$\Delta G_{ionização} + \Delta G_{sublimação} - \Delta G_{solvatação} = -nFE^o_{Al/Al^{3+}} \quad (I)$$

em que $E^o_{Al/Al^{3+}}$ é o potencial de oxidação padrão do alumínio, em Volt.

Importa assim que, em todo o sistema, o termo de solvatação seja o menor possível, porque maior será o potencial padrão de redução (em valor absoluto), ou seja, maior será a quantidade de energia que se conseguirá armazenar numa célula de alumínio.

Portanto, este projecto visa testar electrólitos (não aquosos) que reduzam consideravelmente a energia livre de *Gibbs* de solvatação ($\Delta G_{solvatação}$) do alumínio, por forma a tornar as baterias não recarregáveis de alumínio em recarregáveis.

1.3 Baterias

1.3.1 Definições

Uma bateria permite acumular energia, conservá-la e restituí-la mais tarde, através de reacções electroquímicas de oxidação-redução. Essas reacções permitem converter a energia química dos agentes activos (geralmente metais) em energia eléctrica. Representa assim, uma fonte autónoma de electricidade.

É constituída por um conjunto de células electroquímicas (unidades básicas) e, cada uma, consiste em pelo menos três (às vezes quatro) componentes:

1. Um ânodo - o terminal negativo onde se dá a redução. Fornece electrões para o circuito eléctrico externo e é oxidado durante a reacção electroquímica de descarga. Em geral é um metal ou uma liga. Alternativamente, pode utilizar-se o hidrogénio. O processo anódico é designado por oxidação do metal, agente de redução para formar/produzir iões metálicos;
2. Um cátodo - o terminal positivo, é o eléctrodo oxidante. Aceita electrões a partir do circuito externo e é reduzido durante a reacção electroquímica de descarga. Geralmente é constituído por um óxido metálico, podendo ser usado igualmente o oxigénio. O processo catódico é designado por redução do agente oxidante (óxido) para deixar o metal;
3. O electrólito (condutor iónico) providencia o meio no qual se efectua a transferência de carga sob a forma de iões no interior da célula, entre o ânodo e o cátodo. O electrólito é tipicamente um solvente constituído por compostos químicos dissolvidos que promovem a condutividade iónica. Deve ser não-condutor de electrões para evitar a autodescarga da célula. Refira-se que os iões metálicos são átomos de carga positiva (catiões), portanto, sem electrões incorporados. Os aniões (iões negativos), também não possuem electrões e durante a descarga movem-se, através do electrólito, para o cátodo. O electrólito deve apresentar uma boa condutividade iónica ($> 10^{-3}$ S/cm entre -40 a 90 $^{\circ}\text{C}$) para minimizar a resistência interna; deve ser operacional numa ampla janela de tensão (0 a 5 V), deve ser termicamente estável (até 70 $^{\circ}\text{C}$) e, por fim, deve ser compatível com os outros componentes da célula.

4. O separador ou membrana que isola electricamente os eléctrodos positivo e negativo (facultativo).

O seu desempenho depende, assim, dos processos físicos e químicos inter-relacionados, de carga e de descarga, entre os eléctrodos e os electrólitos [6].

O processo de descarga é sempre um processo espontâneo e dá-se após a bateria carregada, em que há um excesso de electrões no ânodo, ficando eletrizado negativamente e um défice dos mesmos no cátodo, ficando electricamente positivo, resultando numa diferença de potencial, E_{cel} , entre os pólos da célula [25].

A diferença de potencial, em Volt, é a tensão teórica obtida entre os terminais positivo e negativo de uma célula. É designada também por força electromotriz e é determinada pelos valores de potenciais de eléctrodo $E_{Cátodo}$ e $E_{Ânodo}$ segundo a seguinte equação:

$$E_{cel} = E_{Cátodo} - E_{Ânodo} \quad (II)$$

A tensão real será sempre menor que a tensão teórica devido à polarização² (η) e às quedas de resistência interna³ (IR) (queda Ohmica) da célula que dependem da corrente de carga, da cinética do eléctrodo, da temperatura e do estado de carga. Pelo que a equação anterior deverá ser:

$$E_{cel} = E_{Cátodo} - E_{Ânodo} - IR - \eta \quad (III)$$

² Polarização: é a alteração do potencial de um eléctrodo a partir do seu potencial de equilíbrio sob a aplicação de uma corrente. Está relacionada com fenómenos irreversíveis nos eléctrodos (polarização do eléctrodo) ou na fase electrolítica (polarização de concentração). A polarização depende do tamanho, forma e composição dos eléctrodos, da solução electrolítica, da temperatura, da quantidade de corrente e do estado físico das espécies envolvidas na reacção da célula. Normalmente aparece devido a uma rápida ou prolongada descarga da célula.

³ Resistência Interna: é a resistência ao fluxo de corrente continua no interior de uma célula, que causa uma queda na tensão de circuito fechado, proporcional à corrente fornecida pela célula. De referir que a resistência interna de uma célula carregada é baixa, mas cresce com o descarregamento e o aquecimento da mesma. Assim, com a idade da célula, a tensão tende a diminuir progressivamente enquanto que a resistência interna tende a aumentar.

Quanto à caracterização de uma bateria, é necessário atender a alguns parâmetros importantes para compreender quer o seu funcionamento, quer o seu rendimento, nomeadamente [26,27]:

- a Capacidade, em Ah (ou Coulomb) – exprime a intensidade máxima de corrente (em Ampere) que teoricamente uma célula é capaz de fornecer durante uma hora.

Por exemplo, uma bateria de 100 Ah com uma taxa de descarga⁴ de 1C tem a capacidade de 100 Ampere durante 1 hora. A mesma bateria com ou uma taxa de descarga de 0,5C, fornece 50 Ampere durante 2 horas;

- a Energia Específica, em Wh – total de energia que a bateria pode fornecer por unidade de massa, para uma determinada taxa de descarga;

- a Densidade Energética, em Wh - total de energia que a bateria pode fornecer por unidade de volume para uma determinada taxa de descarga;

- o Ciclo de Vida – número de vezes que a bateria pode estar descarregada e carregada durante a sua vida útil. De referir que quando uma bateria não conseguir apresentar uma carga superior a 80 % da carga nominal, considera-se que o seu ciclo de vida está terminado.

Entre os principais requisitos que as baterias devem possuir, salientam-se [6,8]: o ciclo de vida que se pretende longo, de baixa manutenção e de baixo custo e o desempenho (interessa células com elevadas tensão e densidade energética). As baterias devem ainda ser operacionalmente seguras e de baixa toxicidade.

⁴ Taxa de descarga ou, em Inglês, *C-rate*, significa igualmente a capacidade em Ampere que uma célula pode fornecer por hora. É a taxa de corrente de carga ou de descarga de uma célula e é numericamente uma fracção ou um múltiplo da capacidade de uma célula expressa em Ah.

1.3.2. Tipo de Baterias

As baterias dividem-se em duas categorias: as primárias (não recarregáveis) e as secundárias (ou recarregáveis).

As baterias primárias são aquelas que produzem electricidade à custa de uma reacção electroquímica irreversível, o que implica a sua inutilização após operação. As baterias primárias são do tipo alcalina, carbono-zinco, lítio, zinco-ar, alumínio-ar entre outras.

As baterias secundárias (recarregáveis) podem ser recarregadas por uma fonte de alimentação externa antes de produzirem electricidade, ou seja, uma bateria secundária pode ser carregada e descarregada várias vezes. Consoante a composição química, podemos encontrar diferentes tipos destas baterias: de chumbo-ácido (representam cerca de 60 % das bateria vendidas em todo mundo), de níquel-cádmio (cada vez menos utilizadas devido aos seus impactes ambientais) e, as actualmente mais difundidas, as de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) e as de ião lítio (Li-ião).

Como exemplo, apresentam-se de seguida os princípios de funcionamento destas últimas, muito utilizadas em pequenos equipamentos electrónicos portáteis, como sejam os telemóveis e os computadores, mas também em outras aplicações eléctricas como sejam os veículos híbridos eléctricos.

1.3.2.1 Baterias de Ni-MH

A bateria de Ni-MH é composta por dois eléctrodos: um de NiOOH (hidróxido de óxido de níquel) e outro composto por uma liga metálica que armazena hidrogénio (M). Ambos estão imersos num electrólito de KOH/H₂O (hidróxido de potássio dissolvido em água) [25-30].

A Figura 2 mostra os processos eletroquímicos que ocorrem numa bateria de Ni-MH.

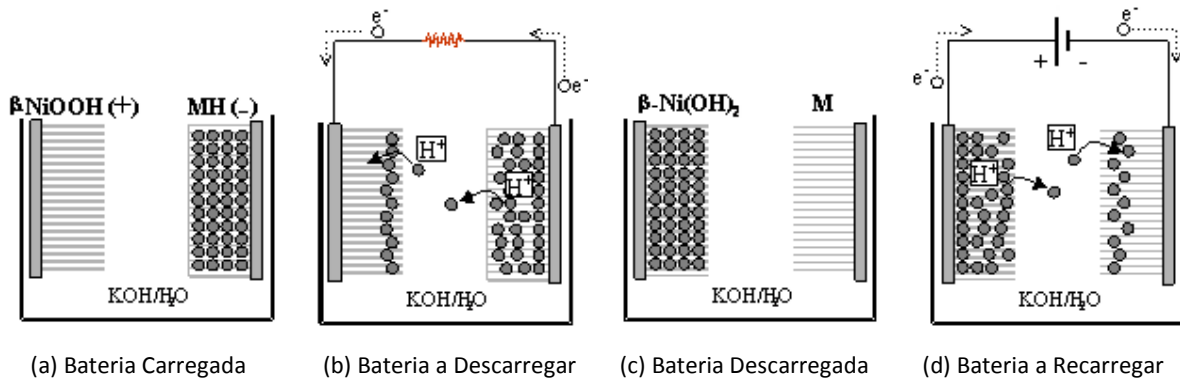


Figura 2 - Processos eletroquímicos de uma bateria Ni-MH.

Adaptado de [31]

Quando a bateria está carregada, (fig. 2a), o eléctrodo positivo de níquel encontra-se na forma β -NiOOH, enquanto o eléctrodo negativo de liga metálica está na forma de MH (hidreto metálico). No processo de descarga, (fig.2b), o eléctrodo de liga metálica perde iões H^+ e o eléctrodo de níquel recebe iões H^+ . Assim, quando a bateria está descarregada, (fig.2c), o eléctrodo positivo de níquel encontra-se sob a forma β -Ni(OH)₂, enquanto o eléctrodo negativo de liga metálica apresenta-se sem a presença de hidrogénio (M). No processo de recarga, (fig.2d), o eléctrodo de níquel perde iões H^+ transformando-se novamente na forma β -NiOOH, e, paralelamente, o eléctrodo de liga metálica recebe iões H^+ , transformando-se novamente em (MH). Portanto, em ambos os eléctrodos os processos de perda do iões H^+ , bem como, o processo de ganho destes iões, processa-se por via de intercalação iónica na estrutura cristalina dos materiais.

De salientar que este tipo de bateria apresenta um elevado grau de auto-descarga, ou seja, a bateria descarrega-se espontaneamente. Isto significa que os iões H^+ desintercalam do eléctrodo MH e migram para o eléctrodo de níquel sem a necessidade de curto-circuitar os seus pólos.

Por último, este tipo de bateria apresenta um potencial de célula de 1,2 V.

1.3.2.2 Baterias de Iões de Lítio

Tal como a bateria de Ni-MH, a bateria de iões de lítio é um dispositivo que apresenta o fenómeno de intercalação iónica, com a diferença de que o ião intercalante é o lítio (Li^+). Este fenómeno é descrito pela difusão dos iões de lítio (Li^+) através da rede cristalina tanto do cátodo como do ânodo, com a diferença que quando intercala num, desintercala no outro, e vice-versa. A intercalação de um ião Li^+ num eléctrodo requer, obrigatoriamente, para manter a neutralidade, a intercalação de um electrão. O eléctrodo que recebe o ião intercalante e, conseqüentemente, um electrão, é reduzido, enquanto que o eléctrodo que cede o ião intercalante e, conseqüentemente, um electrão, é oxidado.

Devido ao movimento iónico, ora intercalar, ora desintercalar, esta bateria recebeu originalmente o nome de *rocking chair* (paralelismo ao de uma cadeira animada de movimento rotativo ou de balanço, em que durante o processo de carga e de descarga, os iões são transportados entre o ânodo e o cátodo, estando neles intercalados e desintercalados). É este movimento iónico que possibilita uma bateria de ião de lítio de fornecer energia eléctrica para um determinado equipamento (por exemplo, um computador) [32-34].

Esta bateria é designada por ião de lítio porque o agente responsável pela oxidação (doador de electrões) e pela redução (que recebe os electrões) dos eléctrodos, é o ião de lítio. Pode compor-se por:

- 1- o cátodo: Ligas litiadas como o LiCoO_2 e o LiMn_2O_4 ;
- 2- o ânodo: Carbono/ grafite;
- 3- Electrólito: Sais de lítio como por exemplo LiClO_4 , dissolvidos em solventes orgânicos.

Os principais eléctrodos positivos (cátodos) estudados são os compostos de óxidos de metais de transição litiados, como os à base de manganês (LiMn_2O_4), cobalto (LiCoO_2) e níquel (LiNiO_2). O eléctrodo negativo (ânodo) mais usado é o carbono grafite (C_g). O electrólito é uma mistura de solventes orgânicos apróticos como são os exemplos do carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetil (DMC) e sais

de lítio como o perclorato de lítio (LiClO_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) e o triflato de lítio (LiSO_3CF_3) [25-30].

A Figura 3, apresenta o princípio de funcionamento deste tipo de baterias.

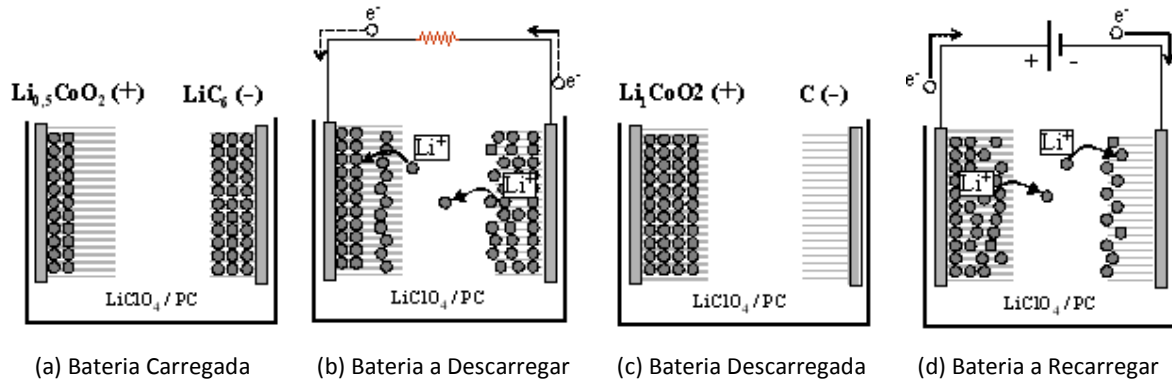


Figura 3 - Processos eletroquímicos de uma bateria ião de lítio.

Adaptado de [31]

Quando a bateria está Carregada, (fig.3a), significa que uma determinada percentagem de íões de lítio foram retirados ao eléctrodo positivo, ficando o cátodo sobe a forma de $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ e o ânodo na forma de LiC_6 . No processo denominado por Descarga, (fig.3b), os íões de Li^+ desintercalam espontaneamente do ânodo de grafite intercalando no cátodo e um eléctron segue a mesma direcção, mas pelo circuito externo. Nesta situação está a utilizar-se a bateria para fornecer energia eléctrica, por exemplo, para um determinado aparelho eléctrico. Seguidamente, a bateria encontra-se descarregada, (fig.3c), ou seja, o cátodo preenchido com íões de lítio enquanto que o ânodo está deficiente dos mesmos. A reacção seguinte é a desintercalação dos íões Li^+ do cátodo para o electrólito e a consequente intercalação do ião Li^+ do electrólito para o ânodo. Concomitantemente, um eléctron deve deixar o cátodo e migrar para o ânodo, via circuito externo. Este processo denominado de Carga, (fig.3d), não é espontâneo, é necessário a utilização de uma fonte de energia eléctrica externa para sua realização.

O potencial de célula entre os eléctrodos (dependendo da composição do cátodo) é de aproximadamente 3,00 V, podendo ir até aos 4,20 V quando a bateria atinge a sua carga máxima (isto é, quando o cátodo está pobre de iões de Li^+ e o ânodo rico em iões de Li^+).

Estas baterias, possuem uma capacidade de armazenamento de energia relativamente limitada, condicionando a sua autonomia e, como tal, a sua aplicação em equipamentos de maiores exigências energéticas, como é o caso do automóvel.

De realçar que este tipo de bateria é sensível à temperatura sob a qual é carregada ou descarregada. Dependendo do valor da mesma, o eletrólito à base de solventes orgânicos pode deteriorar-se e perder as características desejáveis [25].

1.3.3 Baterias de Ânodo de Alumínio

Até à data, apesar de terem sido desenvolvidos esforços no sentido de desenvolver baterias recarregáveis de alumínio, tal como se observará na secção 1.3.3.2, apenas se desenvolveram e concretizaram as baterias não recarregáveis, isto é, baterias de alumínio com electrólitos aquosos, tal como se constatará na secção 1.3.3.1.

As baterias de base de alumínio podem ser, fundamentalmente, de dois tipos:

i) as baterias de alumínio primárias (ou não recarregáveis), com electrólitos aquosos em que a possibilidade de as recarregar está impedida pela formação de óxidos de alumínio muito estáveis, devido à ligação covalente *Al-O* muito forte que protegem o metal, quer devido à formação de compostos com ligações muito estáveis com a água (ligações do tipo *Al-OH*);

ii) as baterias de alumínio com electrólitos não aquosos, em que há possibilidade de haver electrodeposição do alumínio no cátodo e, por conseguinte, possibilidade de as recarregar.

1.3.3.1. Baterias não Recarregáveis de Alumínio.

Estas baterias produzem electricidade a partir da reacção do oxigénio (componente activo do cátodo) com o alumínio em electrólitos aquosos alcalinos como KOH e NaOH e salinos. Podem aparecer em combinações do tipo Al/MnO₂, Al/AgO, Al/H₂O₂, Al/S, Al/FeCN, em que o oxigénio é fornecido pelos agentes oxidantes como MnO₂ ou H₂O₂, ou podem ser do tipo alumínio-ar em que o cátodo é o próprio oxigénio (através do carbono poroso). Estas baterias são primárias (não recarregáveis) ou podem ser mecanicamente recarregáveis, caso das baterias de alumínio-ar [35-37].

A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais tipos destes sistemas investigados.

Tabela 2 - Baterias de alumínio não recarregáveis.

Baterias	Tensão da célula (OCV) (V)		Capacidade Específica (Ah/Kg)	Energia Específica (Wh/Kg)	
	Teórico	Observado		Teórica	Observado
Alumínio/Dióxido de Manganês (Al/MnO ₂)	2,9	2,3	476	1380	-
Alumínio/Óxido de prata (Al/AgO)	2,69	2,0	378	1020	-
Alumínio/Peróxido de hidrogénio (Al/H ₂ O ₂)	2,3	1,8	508	940	-
Alumínio/Enxofre (Al/S)	1,8	1,4	595	1090	-
Alumínio/Ferrocianeto (Al/FeCN)	2,8	2,2	81	227	-
Alumínio-Ar (Al-Ar)	2,70	1,2-1,6	2980	10167	300-600

Adaptado de [35-40].

Como se verá mais adiante, algumas destas baterias já se encontram disponíveis em aplicações práticas. É o caso das baterias de alumínio-ar, que se encontram mais desenvolvidas e sob continuo aperfeiçoamento, como é mostrado numa das patentes publicadas em finais de 2009 [41]. Outras variantes deste tipo de baterias apareceram

entretanto, mas ainda estão em fase de investigação [42-45]. Nestas, a bateria é utilizada para a produção de hidrogénio proveniente da reacção concorrente que ocorre da mistura do alumínio com os electrólitos alcalinos. Neste sistema, o alumínio funciona como fonte de hidrogénio para uma pilha de combustível, podendo ser utilizado em veículos automóveis e submarinos.

A célula de alumínio/oxigénio (Al-ar), cuja Figura 4 apresenta um exemplo esquemático do seu princípio de funcionamento, bem como as equações químicas (Tabela 3), em que estas baterias assentam, foi desenvolvida em 1960 por *Salomon Zaromb* [46,47], sendo o primeiro protótipo fabricado pela empresa *Philco Company* – EUA.

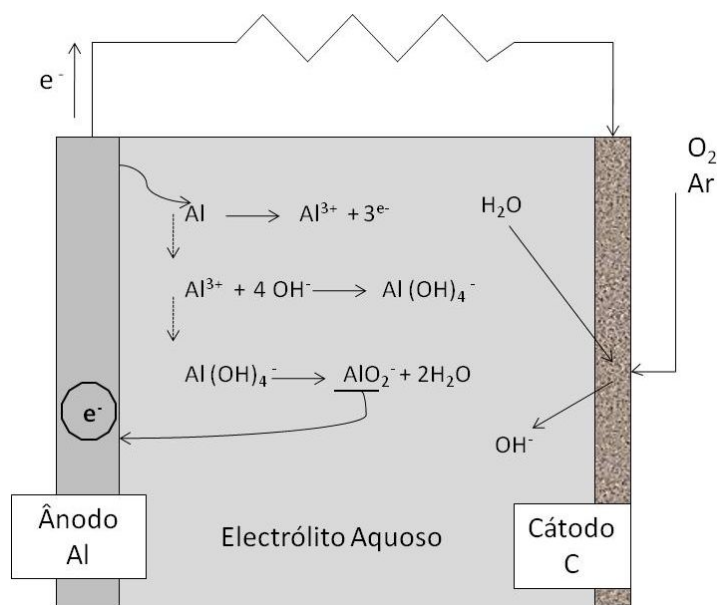


Figura 4 - Princípio de funcionamento das baterias de alumínio –ar.

Adaptado de [39,40,44]

Tabela 3 - Equações químicas e tensão produzida de uma bateria de alumínio-ar.

Descrição ou função	Equação Química	Tensão (teórico) [E ⁰ (V) Vs S.H.E]
Ânodo (descarga)	$(Al_{(s)} + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3e^-) \times 4$	- 2,35
Cátodo	$(O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-) \times 3$	0,40
Reacção na bateria	$4Al_{(s)} + 3O_2 + 4OH^- + 6H_2O \rightarrow 4Al(OH)_4^-$	- 2,75

Entretanto surgiram algumas dificuldades como a acumulação de um gel de hidróxido de alumínio que se depositava na superfície do ânodo e bloqueava a reacção por absorção do electrólito, a substituição do ânodo de alumínio (que implicava várias dificuldades ao nível da operação da célula) e o controlo do fluxo energético das reacções de oxidação [48]. Outros estudos se sucederam no sentido de resolver alguns dos problemas identificados, resultando daí, aplicações específicas. Dentro destas, destacam-se os trabalhos publicados em 1993 pela empresa Americana Alupower [39,49,50] sobre uma bateria alcalina de Al/O₂ (designada por “*Special Operations Forces Aluminum Air (SOFAL) battery*” e desenvolvida como um sistema de reserva de apoio especializado em operações de comunicação militar), baseada na decomposição do peróxido de hidrogénio (H₂O₂), e os trabalhos desenvolvidos por Oistein Hasvold et al, entre 2002 e 2003 [50-52], fundamentalmente, para equipamentos militares da Marinha Americana, como é o caso do veículo submarino não tripulado *Hugin 3000*. Actualmente, também é utilizado para fins civis sendo comercializado pela empresa *C & C Technologies* [53,54]. Existem outras aplicações deste tipo de células como fonte de energia em sistemas de emergência, mas os modelos comerciais têm sido escassos [55]. Aliás, até à data, o sistema alumínio-ar é o único utilizado na prática, nomeadamente, em veículos submarinos. No entanto, no domínio automóvel, em 2002, os investigadores *Yang* e *Knickle* [56] fizeram uma avaliação do desempenho do alumínio, comparando com o de outro tipo de baterias e concluíram que o sistema de bateria de Al-ar pode gerar energia e potência suficientes para permitir uma autonomia semelhante à dos carros movidos a gasolina. O rendimento global do “combustível”, durante o ciclo Al-ar versus veículos eléctricos (VEs) pode ser de 15 % (no momento presente) ou de 20 % (projeções), portanto, comparável à dos veículos a motor de combustão interna (MCI) (13 %). Foi também realizada a análise de ciclo de vida do sistema Al-ar versus VEs e comparada com os sistemas chumbo/ácido e níquel metal hidreto (Ni-MH) versus VEs, tendo-se concluído que as baterias de alumínio - ar em veículos eléctricos são os candidatos mais promissores em relação aos veículos com motor de combustão interna, em termos de autonomia, preço de compra, custo de combustível e custo de ciclo de vida.

Importa salientar que o ânodo de alumínio exhibe um potencial de redução padrão de -1,66 V em electrólitos salinos e de -2,35 V em electrólitos alcalinos. Contudo, na prática

o potencial é mais baixo porque: i) como o alumínio está coberto por um filme de óxido protectora, este provoca um “atraso⁵” até chegar a um valor de tensão estável, devido à resistência interna e, ii) o alumínio sofre uma reacção de corrosão parasitária ($Al_{(s)} + 3 H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2H_2$) resultando na utilização de menos de 100% do metal e na evolução do hidrogénio [38].

1.3.3.2 Baterias Recarregáveis de Alumínio

Como mencionado na secção anterior, o alumínio possui uma película protectora natural de óxido na forma de Al_2O_3 . Dependendo da natureza dos aniões presentes no electrólito, esta camada passiva pode ser “quebrada” e ocorrer a dissolução do metal. De facto, a partir de electrólitos não aquosos e de outros sais fundidos, o alumínio pode ser electrodepositado e, conseqüentemente, ser adequado para ser utilizado no desenvolvimento de baterias recarregáveis. Quando comparados com os electrólitos aquosos, os sais fundidos ou os electrólitos não aquosos, possuem três vantagens, nomeadamente: i) uma condutividade eléctrica elevada, ii) uma cinética rápida relativamente ao eléctrodo e, conseqüentemente, uma menor polarização, iii) um potencial de decomposição elevado, e iv) permite a não formação de óxidos estáveis [38].

Nos últimos anos foram desenvolvidos alguns esforços no sentido de desenvolver este tipo de baterias. Contudo, até à data, a informação existente é ainda pouco abundante.

Quingfeng e Bjerrum [38], fizeram uma revisão até 1994, sobre os sistemas mais utilizados para o desenvolvimento de baterias de alumínio recarregáveis. Todos eles se baseiam no sal fundido de $AlCl_3$ em combinações alcalinas binárias ($NaCl-AlCl_3$) e ternárias ($NaCl-KCl-AlCl_3$). Consoante a razão molar (superior a 1 ou inferior a 1) do sal, estes

⁵ “Atraso de tensão” acontece em baterias em que ocorre passivação. A passivação é um processo pelo qual o produto na forma reduzida (geralmente um óxido) não se dissolve no electrólito devido à formação de uma camada superficial de óxido na superfície do eléctrodo, o que faz com que a reacção seja significativamente impedida. Este processo prolonga substancialmente a vida útil da bateria. Contudo, quando a bateria descarrega o valor inicial da tensão pode ser mais baixo do que o esperado, até que a camada seja rompida.

sistemas podem ser definidos, respectivamente, como básicos ou como ácidos. Num sal ácido, o anião predominante é o $Al_2Cl_7^-$ e, à medida que a acidez (i.e. a quantidade de $AlCl_3$) do sal diminui, o anião $AlCl_4^-$ torna-se na espécie predominante.

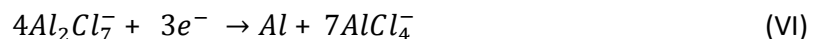
O equilíbrio principal neste sistema é dado pela equação:



Assente neste sistema, o processo de deposição do alumínio no cátodo foi discutido e experimentado por vários autores [38] que concluíram que a deposição do alumínio no cátodo pode ser possível através da descarga de um dos dois complexos $AlCl_4^-$ e $Al_2Cl_7^-$, e que, em meio básico, a reacção de deposição do alumínio é devida à descarga dos aniões $AlCl_4^-$ através da equação:



e em meio ácido, o anião $Al_2Cl_7^-$ é reduzido originando um depósito de alumínio, evidenciado pela equação:



demonstrando-se que esta reacção é “quase-reversível”.

É referido também que a partir de sais de $NaCl-AlCl_3$, a formação de dendrites de alumínio ocorre facilmente a elevadas densidades de corrente, e que, em sais fundidos, o processo de transferência de carga é geralmente rápido e a deposição no cátodo de dendrites é normalmente controlada pelas condições de difusão. A alteração do cátodo e, por conseguinte, a formação de dendrites deve ser evitada por causa do rendimento de coulomb (fracção entre a energia eléctrica armazenada numa célula após a carga e aquela que é recuperada durante a descarga) e do rendimento energético (relação entre a energia

obtida na descarga e a energia necessária na carga). Assim, deve-se melhorar o processo de difusão das espécies em deposição e alterar a velocidade do processo de transferência de carga/nucleação por forma a evitar a formação de dendrites.

Baseado nestas considerações, os parâmetros que afectam e tendem a inibir a formação de dendrites de alumínio são:

- a) A composição dos meios/sais fundidos em que a investigação demonstrou que a quantidade de cloreto de alumínio presente no meio tem um efeito dominante no aparecimento de depósitos de alumínio;
- b) Parece que a complexação do alumínio sob a forma de $Al_2Cl_7^-$ é benéfica para a inibição da formação de dendrite;
- c) A adição de agentes orgânicos é um método comum usado para evitar a formação de dendrites. No caso da deposição de alumínio nestes sistemas electrólitos não aquosos (meios/sais alcalinos cloroaluminados), os aditivos orgânicos mais favoráveis são o tetrametil de cloreto de amónia (TMA), e a ureia;
- d) A influência dos aditivos inorgânicos também foi estudado e descobriu-se que o KCl, $BaCl_2$ e NH_4Cl têm pouco efeito, enquanto o $PbCl_2$, $SnCl_2$, $MnCl_2$, LiCl, NaBr, NaI e HCl tinham algum efeito positivo, melhorando a qualidade dos depósitos de alumínio.

Relativamente a materiais suporte para a deposição de alumínio, nomeadamente em sistemas NaCl- $AlCl_3$, verificou-se que o chumbo era o suporte mais favorável, sendo seguido pelo zinco, cobre, ferro, prata, alumínio e carbono.

O mesmo artigo de revisão realça também que o controlo da corrente é importante na qualidade dos depósitos de alumínio, sendo por isso importante reconhecer os diferentes tipo de dendrites e os seus mecanismos. Assim, em meio básico de $NaAlCl_4$ e elevadas densidades de corrente, foram obtidas dendrites de formato alongado (tipo agulha) e de formato “casca de árvore”, muito porosas. A densidades de corrente mais baixas, o alumínio deposita-se sob a forma de aglomerados esponjosos. Estas formações esponjosas podem ser inibidas através da co-deposição de Al-Mn ou através do uso de corrente pulsada [38].

Nas várias tentativas de desenvolver uma bateria, utilizaram-se os sistemas: Al/ Cl_2 utilizando NaCl-(KCl)- $AlCl_3$ como electrólito, o Al/NaCl- $AlCl_3$ /MeS₂ e o Al/FeS₂ cujo

electrólito era o NaCl-AlCl. No entanto, os vários problemas surgidos (armazenamento de cloro, a perda de capacidade de carga observada devido à solubilidade dos sulfuretos metálicos, etc) limitaram a continuidade dos trabalhos. Na sua generalidade, estes sistemas operam a temperaturas relativamente elevadas (100 a 200 °C). Alternativamente, são referidos outros sistemas que operam a temperaturas mais baixas, em que se utilizam sais que fundem à temperatura ambiente - líquidos iónicos⁶.

Com efeito, os líquidos iónicos possuem, de um modo geral, uma ampla faixa de temperatura nas suas fases líquidas, pressões de vapor muito pequenas, baixas viscosidades e elevada estabilidade térmica e química. Assim, foram sugeridos electrólitos de cloretos orgânicos como o n-butil-cloreto-piridínio (BuPyCl), o 1-metil-3-cloreto-etilimidazólio (MEICl), o 2-dimetil-3-cloreto-propilimidazólio (DMPIC) e o 1,4-dimetil-1,2,4-cloreto triazólio (DMTC), que formam electrólitos com o AlCl₃ à temperatura ambiente [30].

Mais tarde, em 1996, Legrand e colaboradores [57] propuseram sistemas promissores para desenvolver baterias de alumínio recarregáveis baseados em solventes orgânicos como o dimetilsulfona (DMSO₂). Este último possui uma condutividade elevada, relativa estabilidade térmica, boa capacidade para dissolver numerosos sais metálicos e fraca coordenação com catiões metálicos. Foi demonstrado que o alumínio pode ser galvanizado de forma reversível numa mistura de 2:1 de AlCl₃-LiCl dissolvido em DMSO₂, mas nenhuma deposição de alumínio foi observado para uma mistura de 1:1.

Mais recentemente, em 2002, de acordo com os trabalhos de Noot e Laughton [58], é possível a electrodeposição de alumínio à temperatura ambiente, utilizando uma mistura de AlCl₃ anidro e sais orgânicos. Em 2006, nos trabalhos de Jiang, Brym et al [59] fizeram-se estudos sobre o processo de nucleação de depósitos de alumínio e analisaram-se o seu substrato morfológico. Verificaram que, a partir de uma mistura (AlCl₃)/cloreto de trimetifenilamónio (TMPAC) de razão molar 2:1, conseguia-se electrodepositar alumínio em eléctrodos de tungstênio (W) e de alumínio (Al) e que este processo é controlado pela

⁶ Líquidos iónicos: são substâncias electrólíticas compostos por iões que se fundem a temperaturas próximas da do ambiente sem se decomporem. São líquidos, com ponto de fusão inferior a 100°C, pouco viscosos e podem ser manuseados como solventes normais. São assim designados para os diferenciar da definição clássica de sal fundido que é normalmente um sal de elevada temperatura de fusão, que produz meios altamente viscosos e corrosivos.

nucleação instântanea, em que o crescimento é controlado por difusão. Os depósitos foram obtidos a potenciais entre -0,10 e -0,40 V vs. Al(III)/Al. Em 2007, Jiang, Brym et al [60] retomaram a utilização da dimetilsulfona (DMSO₂) com o mesmo propósito e mostraram que o sistema AlCl₃/DMSO₂ é estável a temperaturas entre os 80 a 150 °C . Mostraram também que este electrólito pode ser utilizado para electrodeposição de alumínio para temperaturas acima dos 110-150 °C , densidades de corrente de 5 a 20 A/dm² e razões molares de AlCl₃/DMSO₂ entre os 0,2:1 a 0,3:1.

A energia consumida no processo de electrodeposição do alumínio em cátodos puros de alumínio foi de 9,9 -10,8 kWh/kg. Este consumo elevado de energia resultou da tensão elevada da célula devido às baixas condutividades dos electrólitos. Assim sendo, este último constitui o maior desafio que tem de ser considerado e ultrapassado nos processos de deposição de alumínio quando se utilizam este tipo de electrólitos.

Em 2008, Yue, Lu et al [61] e Zhang, Zhu et al [62] estudaram o efeito de outros líquidos iónicos na electrodeposição de alumínio sobre um substrato de aço. Os electrólitos de líquidos iónicos são diferentes dos solventes orgânicos e dos sais fundidos, uma vez que os solventes orgânicos são inflamáveis e voláteis e os sais fundidos apresentam uma acção corrosiva elevada e temperaturas relativamente elevadas. Apesar de haver poucos estudos sobre o equilíbrio líquido-sólido, é necessário reunir mais dados sobre a solubilidade de compostos de metal.

Neste trabalho estudou-se AlCl₃ anidro em seis tipos de líquidos iónicos: o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]Cl), o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]Br), o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF₄), o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]PF₆), o 1 etil-3-metilimidazólio de etil sulfato ([emim][EtSO₄]) e o 1-butil-3-metilimidazólio de hidrogénio sulfato ([bmim][HSO₄]). Tendo em conta a estabilidade dos líquidos iónicos, o sistema AlCl₃/([bmim]Cl) foi escolhido como o electrólito para a electrodeposição de alumínio. As experiências de deposição foram realizadas a potencial constante e o cátodo era de aço inoxidável. Os resultados mostraram que o alumínio poderia ser electrodepositado e que o depósito observado era denso, aderente e homogéneo. Contudo, os autores referem que são necessários estudos adicionais para otimizar as condições de funcionamento mas que, futuramente, pode

esperar-se que, um processo de eletrodeposição de alumínio em líquidos iônicos, poderá ser bem sucedido.

De um modo geral, da revisão de literatura efectuada, verificou-se que os trabalhos realizados recentemente na área da electrodeposição do alumínio, se têm centralizado na utilização do AlCl_3 em vários tipos de electrólitos, nomeadamente, em líquidos iônicos. Nesta perspectiva, as conclusões retiradas implicam que é necessário uma melhor compreensão da química de coordenação que ocorre em líquidos iônicos que contenham iões de alumínio para o desenvolvimento de processos de electrodeposição que envolvam esses mesmos líquidos.

Adicionalmente, será necessário estudar a solubilidade do sal de alumínio AlCl_3 anidro como fonte inicial de alumínio nesses líquidos iônicos, pois existe muito pouca informação disponível sobre este assunto. Ainda a este respeito, interessa mencionar um trabalho de Endres et al, de 2010 [63] sobre a deposição de alumínio utilizando líquidos iônicos, segundo o qual se deve ter em conta a variação da concentração de AlCl_3 (uma vez que influencia as camadas de solvatação), a temperatura e a presença de impurezas diversas como o Li^+ , halogenetos, alumina, sílica ou compostos orgânicos que podem influenciar as camadas de solvatação e, portanto, toda a química da interface electrólito/eléctrodo. Refira-se que a deposição de alumínio é fortemente influenciada pelo ião Li^+ e pelos co-solventes orgânicos.

Importa referir que é necessário ter em conta que a utilização de sais de AlCl_3 , pode levar à produção de gás de cloro durante as reacções electroquímicas o que, a verificar-se, estes sais poderão não ser adequados como electrólitos em baterias devido a factores ligados à toxicidade e corrosividade associados a este tipo de gás.

Curiosamente, da pesquisa bibliográfica efectuada, verificou-se que mesmo quando foi possível electrodepositar alumínio sobre um determinado eléctrodo, não foi disponibilizada informação sobre o potencial da célula atingido, a carga que a mesma consegue armazenar ou a energia específica da célula.

Como tal, neste trabalho vai-se procurar novos sistemas de electrólito que proporcionem a electrodeposição de alumínio no sentido de se conseguir desenvolver baterias recarregáveis de alumínio. Assim, na prossecução do objectivo geral mencionado na secção 1.1 deste trabalho, a estratégia experimental assentará no desenvolvimento de sistemas solvente/electrólito/sal de alumínio que permita alcançar os seguintes objectivos:

- a partir de solventes não aquosos, produzir um sal de alumínio suficientemente instável para que se possa oxidar e reduzir com facilidade, não sendo necessário gastar muita energia para reconverter o $Al_{(sol)}^{3+}$ em $Al_{(s)}$. Um aspecto a ter em conta no alcance deste objectivo é que o electrólito a usar não deve ter oxigénios coordenantes que formem ligações estáveis com o alumínio, limitando a reversibilidade do processo. Ou seja, o produto de oxidação do alumínio deverá ser um sal estável para que o processo de carga seja completamente reversível;

- obter uma tensão o mais elevada e estável quanto possível, após o processo de carga;

- determinar a energia de solvatação associada ao ião alumínio em solventes não aquosos com base na energia livre de *Gibbs*⁷:

$$\Delta G_{Solvatação}^0 = -nFE_{Cel}^0 \quad (VII)$$

Para tal, é necessário determinar o potencial padrão do alumínio do sal de alumínio nesses mesmos solventes por voltametria cíclica. Este último, será determinado com base na Equação de *Nernst*⁸:

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[Red]}{[Oxid]} \quad (VIII)$$

⁷ Expressa em unidades de Volt-coulomb ou, no Sistema Internacional de Unidades, em Joule.

⁸ Expressa em unidades de Volt.

Para o efeito, torna-se necessário medir experimentalmente o potencial de redução em solventes não aquosos, bem como as respectivas concentrações em alumínio e, em seguida, estimar-se-á a energia de solvatação para o sistema, subtraindo-se os termos conhecidos de ionização ($\Delta G_{\text{ionização}}$) e de sublimação ($\Delta G_{\text{sublimação}}$) enunciados anteriormente na secção 1.2.

Alguns dos sistemas de solvente/electrólito/sal de alumínio a testar são os seguintes:

Electrólitos:

- Ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico
- Tetrafluoroborato de tetrabutílamónio

Sais:

- Tetrafluorborato de alumínio

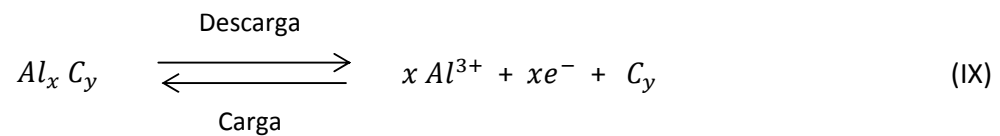
Solventes:

- Dietil éter do etileno glicol
- Acetonitrilo

O princípio de funcionamento dos sistemas propostos encontra-se especificado na secção 1.4 apresentado a seguir.

1.4 Descrição do Sistema Proposto

O funcionamento da célula electroquímica proposto no presente trabalho baseia-se no sistema denominado por *rocking chair* já mencionado anteriormente na secção 1.3.2.2. Neste sentido, a abordagem ao sistema electroquímico pode ser descrita do modo seguinte: no electrólito de sal de alumínio $Al(BF_4)_3$ sintetizado (a mencionar na secção 2.2.1 da parte experimental), o alumínio está sob a forma iónica. Este será, durante a primeira carga, reduzido na forma de “alumínio metálico” no eléctrodo de grafite, no interior da célula, formando uma grafite aluminada ($Al_x C_n$). A reacção de electrodeposição ou de intercalação dos iões Al na grafite pode ser esquematizada de acordo com a seguinte equação geral:



À semelhança do que se passa com as baterias de iões de lítio [32,64], (em que se verifica que o ião lítio se apresenta sempre com carga positiva quer no ânodo, quer no cátodo, ou seja, permanece sempre como ião, intercalando e desintercalando, não sendo verdadeiramente reduzido a lítio metálico, mas sim só semi-reduzido), o ião alumínio também não será verdadeiramente reduzido a metal. Sofre uma semi-redução a alumínio metálico aquando o processo de carga, em que há fornecimento de electrões, sendo estes utilizados para se ligarem ao alumínio. Assim, no processo de carga (Figura 5), a redução dá-se no pólo negativo (cátodo). Ao fim de algum tempo de carregamento, mede-se a tensão e observa-se se há uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos, ou seja, se há corrente a passar com uma determinada tensão.

No processo de descarga (espontâneo), o eléctrodo negativo continua a ser o mesmo, mas o alumínio reduzido vai agora oxidar-se. Deste modo, este eléctrodo passa a designar-se por ânodo (Figura 6). É assim denominado porque é nele que vai ocorrer a oxidação do alumínio. Neste mesmo processo, o ião Al^{3+} passa para a solução e os electrões passam pelo circuito eléctrico, exterior à célula.

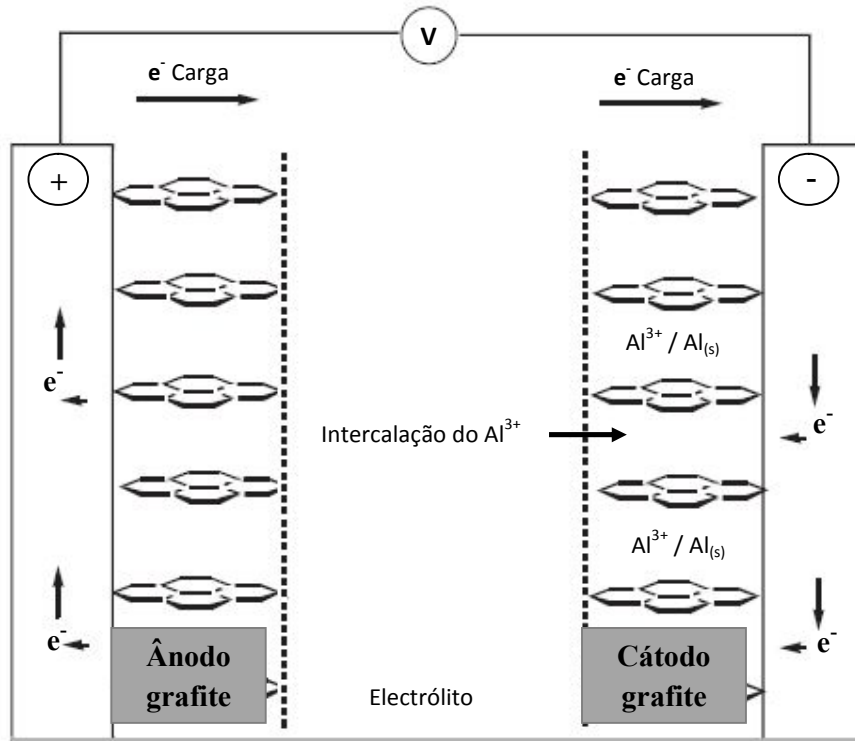


Figura 5 - Processo electroquímico na célula-Carga.

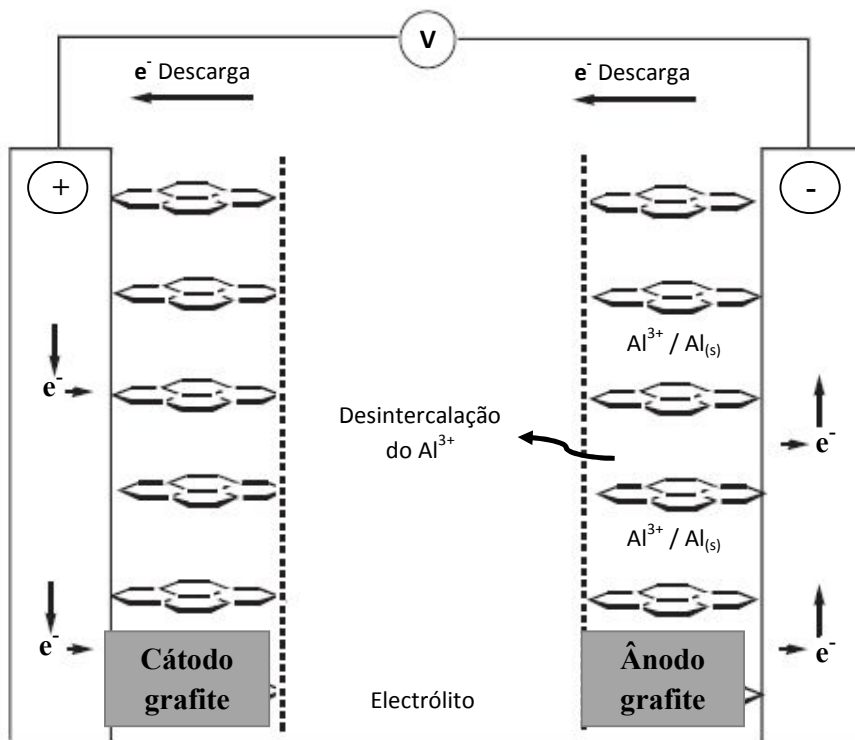


Figura 6 - Processo electroquímico na célula-Descarga.

As equações químicas de carga e de descarga da célula electroquímica podem ser escritas como se apresentam seguidamente:

Na Carga:

Ânodo (eléctrodo positivo): reacção anódica (oxidação):



Cátodo (eléctrodo negativo): reacção catódica (redução):



Na Descarga:

Ânodo (eléctrodo negativo): reacção anódica (oxidação):



Cátodo (eléctrodo positivo): reacção catódica (redução):



Importa ainda mencionar que no electrólito estão dissolvidos os iões ${}^+N(C_4H_9)_4$, H^+ , BF_4^- , que não mudam de carga. O ião BF_4^- tem por papel a condução iónica, servindo para compensar cargas e neutralizando os iões de alumínio em solução. O ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico ($C_4H_{10}O.HBF_4$) dissocia-se em protões (H^+) e em aniões (BF_4^-). Os protões (H^+) e o ião amónio [${}^+N(C_4H_9)_4$] vão neutralizar o carbono

negativo. O dietil éter funciona como solvente, além de facilitar também a condutividade. Neste electrólito está também dissolvido o ião Al^{3+} (elemento activo que vai intercalar no carbono).

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1 Eléctrodos

A escolha do material de eléctrodo é uma questão importante numa bateria pois influencia directamente as suas propriedades electroquímicas, como é o caso do potencial de célula e dos processos de intercalação. Nas experiências efectuadas neste projecto, utilizaram-se eléctrodos (ânodo e cátodo) de grafite, um material de baixo valor e que, devido às suas características, é muito utilizado em aplicações electroquímicas [64-66]. Concretamente, usou-se grafite natural da marca *Lorraine*, de forma cilíndrica (comprimento, 9 cm; diâmetro, 1,3 cm). Este material é tipicamente usado como eléctrodos em baterias pois possui:

- uma boa capacidade de intercalação face aos iões dissolvidos no electrólito;
- possui elevada capacidade especifica, entre os 300 e os 600 mAh/g;
- boa estabilidade química, logo, boa estabilidade à corrosão;
- baixo teor de impurezas;
- óptima condutividade eléctrica e térmica na presença do electrólito;
- é resistente e estável a altas temperatura e à oxidação;
- elevada resistência à compressão.

Por último, é um material onde é possível visualizar à vista desarmada, eventuais depósitos formados durante os processos de carga.

De salientar que este material foi simultaneamente utilizado como ânodo e como cátodo. Neste sentido, a distinção entre ânodo e cátodo é só definida durante o processo de carregamento da célula, em que se fornecem electrões num dos eléctrodos. O eléctrodo em que são fornecidos os electrões, passa a ser designado como cátodo. O outro eléctrodo (oposto) será designado como ânodo.

2.1.2 Reagentes

Os diversos reagentes consumidos ao longo deste trabalho foram utilizados tal como adquiridos. Na sua maioria, tiveram como objectivo a produção de um electrólito de sal de alumínio isento de oxigénios. Nesta perspectiva, foi considerado como um bom candidato para contra ião o elemento mais electronegativo da tabela periódica, ou seja, o flúor. Mais precisamente, utilizou-se um anião de sais quaternários, o BF_4^- , na forma de ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{HBF}_4$).

Para a produção do sal de alumínio $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$, foi utilizado alumínio metálico pulverizado.

Como solventes não aquosos utilizaram-se, na fase preliminar do trabalho, o dietil éter do etileno glicol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) (electrólito designado por A) e, na fase seguinte, o acetonitrilo (CH_3CN) (electrólito designado por B).

A Tabela 4 seguinte, resume as principais características dos reagentes utilizados neste trabalho. As fichas de segurança dos produtos químicos usados podem ser consideradas no anexo II.

Tabela 4 - Características dos reagentes.

Reagente	Fórmula química	Massa Molar (g/mol)	Marca	Pureza	Número de CAS	Estado
Ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{HBF}_4$	161,93	Aldrich	51-57% de HBF_4	67 969-82-8	Líquido
Dietil éter do etileno glicol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	118,17	Aldrich	98%	629-14-1	Líquido
Tetrafluoroborato de Tetrabutilamónio ⁹	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \cdot \text{BF}_4$	329,28	Aldrich	99%	429-42-5	Sólido
Acetonitrilo	CH_3CN	41,05	Scharlau	99,97%	75-05-8	Líquido
Alumínio (pulverizado)	Al	26,98	Aldrich	99,5 - 99,9999%	7429-90-5	Sólido

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação do electrólito de sal de alumínio $Al(BF_4)_3$

O electrólito de sal de alumínio foi preparado uma mistura estequiométrica de 1:3, $Al:C_4H_{10}O.HBF_4$, constituída por:

- Electrólito A: 1,35 gramas de alumínio pulverizado, 25 mL de ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico ($C_4H_{10}O.HBF_4$) e 25 mL de dietil éter do etileno glicol ($C_6H_{14}O_2$) como solvente;

- Electrólito B: 2,70 gramas de alumínio pulverizado, 50 mL de ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico ($C_4H_{10}O.HBF_4$) e 50 mL de acetonitrilo (CH_3CN) como solvente.

As misturas anteriores foram preparadas à temperatura ambiente e sob agitação magnética, às quais se adicionou 3,30 gramas de tetrabutylamónio de tetrafluoroborato (TBATFB) em pó ($(N(C_4H_9)_4).BF_4$)⁹. O vaso reaccional foi mantido sob agitação constante, entre 7-14 dias.

As semi-reacções, a reacção global envolvidas no processo e a reacção de síntese do sal de alumínio $Al(BF_4)_3$ envolvendo os contra iões, são as apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Semi-reacções e reacções globais

Semi- Reacção de Oxidação	$(Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^-) \times 2$
Semi-Reacção de Redução	$(2 H^+ + e^- \rightarrow H_2) \times 3$
Reacção Global	$2 Al + 6 H^+ \rightarrow 2 Al^{3+} + 3 H_2$
Reacção Global envolvendo os contra-iões	$2 Al + 6 HBF_4 \rightarrow 2 Al(BF_4)_3 + 3 H_2.$

O cronograma referente aos trabalhos desenvolvidos neste projecto, bem como uma estimativa de custos envolvidos, podem ser considerados no anexo I.

⁹ Na reacção, o TBATFB funciona como um electrólito que compensa as cargas positivas do $Al(III)$, faz uma boa condução iónica e evita a polarização, para que a célula electroquímica continue a funcionar, ou seja, para que exista uma diferença de potencial entre os terminais da célula.

2.2.2 Montagem da célula electroquímica e condições de operação

Como compartimento da célula electroquímica, utilizou-se um balão de 250 mL com três tubuladuras, onde foi produzido o electrólito descrito na secção anterior, sob uma atmosfera inerte, em que se retirou o oxigénio dissolvido nesse mesmo electrólito por sucessivos ciclos de vácuo e azoto. Neste compartimento, foram montados dois eléctrodos de grafite. A ligação dos eléctrodos foi feita em cobre que serviu também de circuito eléctrico externo. As ligações eléctrodos/balão foram mantidas estanques, através de duas subas, durante toda a fase experimental.

As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, os eléctrodos e modelo da célula electroquímica preparados.



Figura 7 - Eléctrodos de grafite com ligações em cobre e respectivas subas.



Figura 8 - Compartimento da célula com os respectivos eléctrodos e electrólito.

NOTA: Refira-se que na fase preliminar do trabalho, não se procedeu ao desarejamento da célula electroquímica.

2.2.3 Estudos de Carga/Descarga

Os ciclos de carga¹⁰ foram realizados com o potenciostato, da marca Autolab *type III* (PGSTAT 12, ECO-Chemie), sendo controlado pelo programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*), versão 4.9.2007 (ECO-Chemie), para aquisição de dados segundo o método Amperométrico (Cronoamperometria), isto é, obtenção de amperometrias ou ensaios de carga ao longo do tempo, mais propriamente, da corrente debitada ao longo do tempo a um certo potencial. Este método implica a imposição de uma determinada tensão, registando-se, de seguida, a carga que a bateria vai acumulando. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Após o processo de carga, procedeu-se à aquisição dos valores de tensão em circuito aberto (V_{oc}), com o auxílio do multímetro da marca Fluke *73 III*.

Por fim, construíram-se as curvas de descarga (tensão/tempo) da célula electroquímica.

2.2.4 Análise das amostras por Fluorescência de Raios X

Com o objectivo de identificar o alumínio eventualmente presente nos eléctrodos de grafite e nas amostras de electrólitos usadas, após os processos de carga/descarga, procedeu-se à análise das mesmas pela técnica de Fluorescência de Raios X - dispersão em comprimentos de onda (FRX-DCO). De referir que as análises efectuadas são semi-quantitativas e não quantitativas.

¹⁰ Nota: na fase preliminar, o processo de carregamento foi efectuado através de um carregador de baterias de 12 volt.

O aparelho utilizado na análise das amostras foi o Axios 4.0 PANalytical (2007) e o meio de análise foi sob fluxo de hélio ultrapuro (grau 2, 99,9999%). O Programa de análise utilizado foi o de semiquantificação IQ+ do pacote SuperQ da PANalytical, que apresenta um ambiente de trabalho onde se visualiza o gráfico (x,y) que representa a altura de um pico, dado pelo número de contagem, valor de y, (quantidade de material que está presente na amostra e que emitem raios X) de um determinado elemento químico versus o valor de 2θ , valor de x, (valor do ângulo que dá a posição do detector relativamente à amostra).

Capítulo III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema de Tetrafluorborato de Alumínio em Dietil Éter do Etileno Glicol

3.1.1 Electrodeposição de Alumínio

Nesta fase do trabalho efectuaram-se ensaios com o electrólito teste (electrólito A de composição $C_4H_{10}O.HBF_4/C_6H_{14}O_2 /Al/ N(C_4H_9)_4.BF_4$), mencionado na secção 2.2.1.

O objectivo era o de produzir iões de alumínio a partir do electrólito teste e verificar se era possível provocar a electrodeposição do alumínio sob o eléctrodo de grafite, após o processo de carga. Para tal, utilizou-se o ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico ($C_4H_{10}O.HBF_4$) para provocar a oxidação do alumínio metálico pulverizado segundo as reacções da Tabela 5 (secção 2.2.1), para produzir o sal de alumínio $Al(BF_4)_3$. Contudo, esta reacção não foi completa porque permaneceu um depósito de alumínio no fundo do balão, mesmo após decorridas duas semanas de reacção. No entanto, após o processo de carga, com carregador de baterias (12 V) durante 5-10 minutos foi possível observar, à vista desarmada, a formação inequívoca de um depósito no cátodo de grafite (Figura 9).

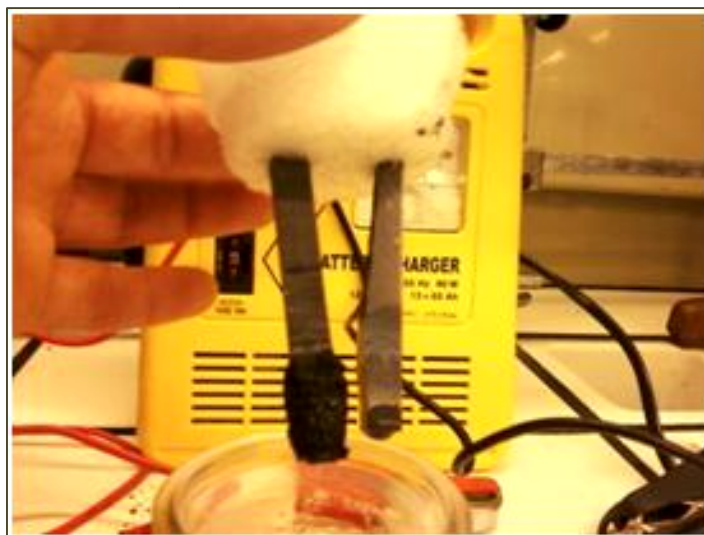


Figura 9 - Depósito no eléctrodo de grafite, após a carga com carregador de baterias.

Com a finalidade de determinar a natureza do depósito formado no cátodo, procedeu-se à análise da amostra por Fluorescência de Raios X (FRX). Assim, tal como se pode ver pela Figura 10, havia uma quantidade pronunciada de alumínio sob o eléctrodo de grafite. A amostra apresenta uma contagem de 3431 que equivale a uma percentagem em peso de 49 % em alumínio.

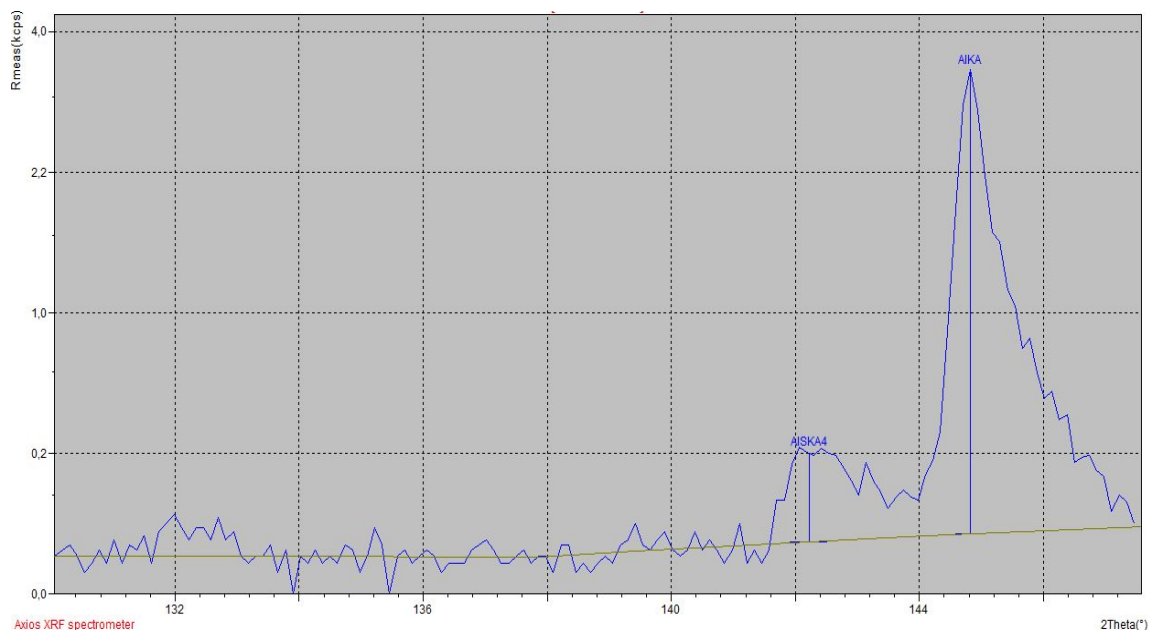


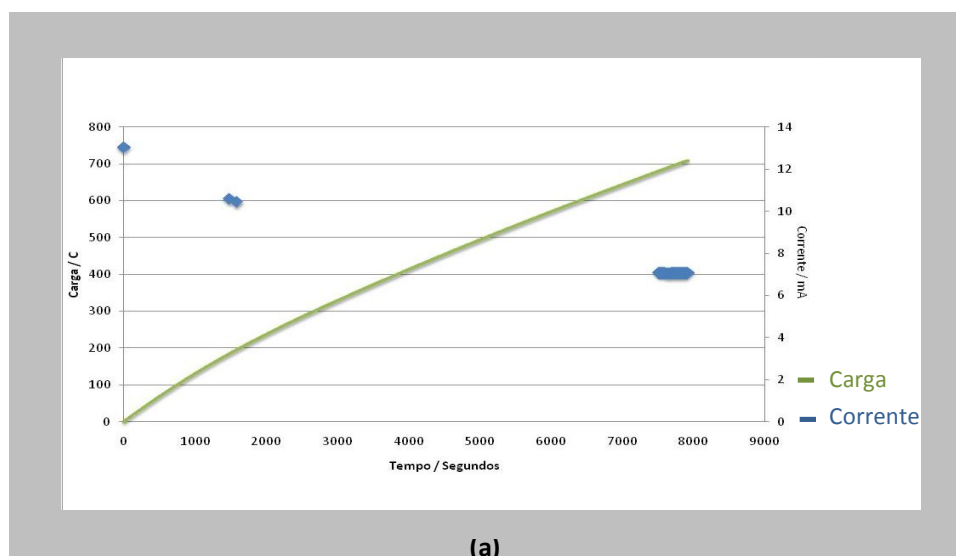
Figura 10 - Espectro de Fluorescência de Raios X do eléctrodo de grafite usado como cátodo no qual se depositou dendrites de alumínio, após a carga.

Estes resultados são promissores na medida em que mostram que é possível depositar alumínio através do electrólito usado, pelo que os trabalhos avançaram no sentido de caracterizar o sistema de electrólito de uma forma o mais ampla e assim avaliar a sua aplicação numa célula electroquímica.

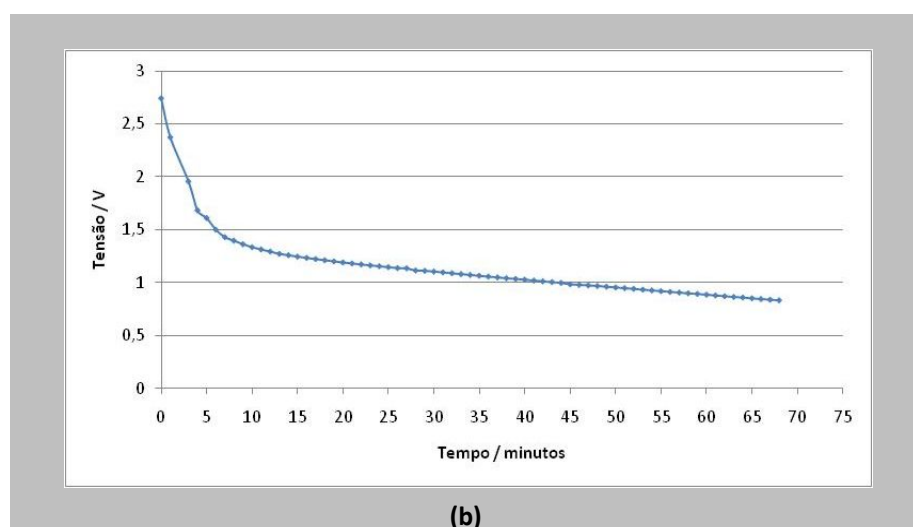
3.1.2 Fenómeno de Autodescarga da Célula Electroquímica.

No seguimento da experiência anterior, a fim de caracterizar o comportamento do sistema do ponto de vista da sua possível aplicação numa bateria, efectuaram-se testes de carga e descarga, os quais foram monitorizados por amperometria.

Após o processo de carga (9 V, 22 horas), cuja curva se apresenta na Figura 11 (a), a célula electroquímica, foi colocada em circuito aberto. Imediatamente se verificou que a carga não se manteve constante, decaindo bruscamente ao longo do tempo tal como se pode ver pela Figura 11 (b).



Curva de carga para um tempo de carregamento de 22 horas e uma tensão de carga de 9 V. A carga acumulada foi de 709 Coulomb.



Curva de descarga, em que se obteve uma tensão em circuito aberto de 2,74 V

Figura 11

Na generalidade das experiências realizadas nesta fase preliminar (Tabela 6), o perfil de descarga foi idêntico, ou seja, a queda de tensão foi abrupta logo nos primeiros instantes, em que a célula foi colocada em circuito aberto. No exemplo¹¹ mostrado na Figura 11 (b) a tensão obtida em circuito aberto, imediatamente após o carregamento, foi de 2,74 V. Este valor decaiu para 50% apenas decorridos 10 minutos, a partir desta fase, o valor do potencial de célula manteve-se relativamente constante, observando-se um ligeiro decaimento ao longo do tempo. A tensão final registada era de 0,83 V.

Tabela 6 - Tempos de redução a 50 % da tensão obtida após o processo de carga e tensão final registada, com o electrólito de composição $C_4H_{10}O.HBF_4/C_6H_{14}O_2/Al/N(C_4H_9)_4.BF_4$ e eléctrodos de grafite como ânodo e cátodo.

Exp.	Tensão de Carga (Volt)	Tempo de Carga	Tensão obtida em $V_{oc}^{(1)}$ (Volt)	Tempo para redução a 50% da tensão obtida (Minutos)	Tensão final (Volt)
a	4	1 hora	1,72	10	0,11
b	8	7 horas	1,68	26	0,80
c	9	22 horas	2,74	10	0,83
d	12	26 minutos	1,26	8	0,11
e	12	1h:40 m	1,66	5	0,38
f	12	12 horas	2,34	10	0,17

(1) V_{oc} , tensão em circuito aberto.

O fenómeno de queda abrupta da tensão, também designado por autodescarga¹² é, bastante comum em baterias. Contudo, no caso testado, a autodescarga foi demasiado rápida, impedindo a aplicação deste sistema em baterias.

¹¹ Nota: o padrão das curvas de carga e descarga é na sua generalidade idêntico ao apresentado neste trabalho.

¹² Trata-se de uma perda de capacidade de uma bateria devido a reacções químicas no interior da célula, em que o material activo é descarregado sem fornecimento de energia aos terminais da mesma. Afecta todas as baterias, nomeadamente, as baterias recarregáveis. Contudo, este tipo de baterias pode manter a sua capacidade na ordem dos 75 % após 6 meses, (podendo ser de 85 % após 1 ano) sem serem utilizadas.

Na Tabela 6 é possível constatar que a tensão obtida após o processo de carga depende grandemente do tempo de carregamento a que a célula foi sujeita. Isto é observado nas experiências (d-f), onde se aplicou uma tensão de carga de 12 V e se fez variar o tempo de carga podendo-se concluir que quanto maior é o tempo de carga, maior é o valor da tensão obtida em circuito aberto. Embora com uma tensão ligeiramente inferior (9 V), o máximo de tensão obtida foi de 2,74 V na experiência mais longa de todas.

A fim de determinar a presença de alumínio no eléctrodo e no electrólito, efectuaram-se análises às amostras por Fluorescência de Raios X (FRX). Os resultados revelaram que, na generalidade das amostras, a presença de depósitos de alumínio no cátodo, bem como a presença de iões de alumínio no electrólito foi pouco significativa, ou seja, se presente na amostra, o alumínio encontra-se abaixo do limite de detecção. Contudo, constatou-se de forma mais significativa, a presença de alumínio no cátodo (metal) e no electrólito (ião), apenas numa das amostras referentes às experiências efectuadas (Tabela 6, exp. c). Os espectros de Fluorescência de Raios X referente às amostras recolhidas, tanto no no cátodo como no electrólito, são apresentados nas Figuras 13 e 14 respectivamente.

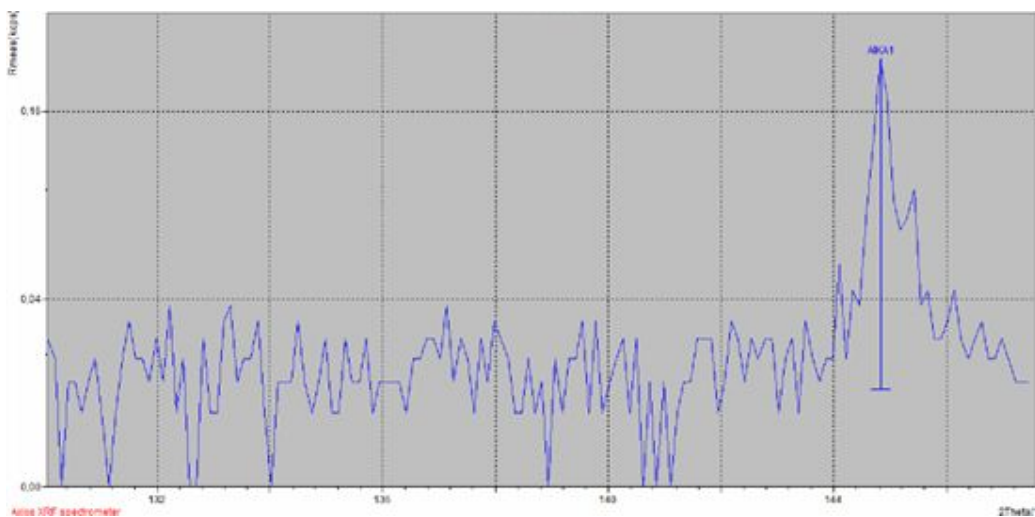


Figura 13 - Espectro de Fluorescência de Raios X do eléctrodo de grafite usado como cátodo, no qual se verificou a presença de alumínio, com 0,197 contagens de Al, o equivalente a 100% em peso de Al, após o processo de carga.

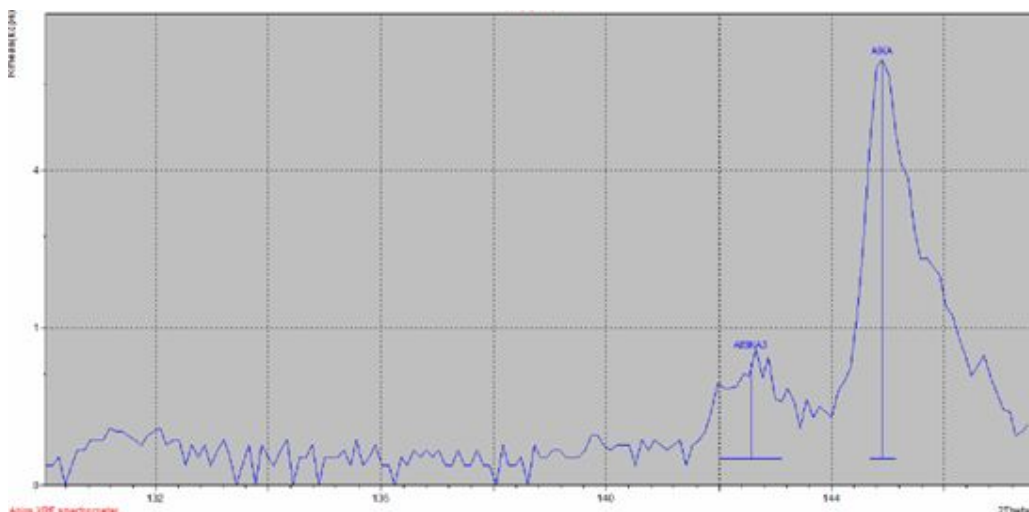


Figura 14 - Espectro de Fluorescência de Raios X do electrólito usado, no qual se verificou a presença de alumínio, com 631 contagens de Al, o equivalente a 32% em peso de Al.

Algumas explicações possíveis para o facto da carga não ficar retida na célula electroquímica, poderão ter haver com:

i) a reduzida concentração de iões de alumínio na solução, isto é, o alumínio não reagiu completamente durante o processo de síntese do electrólito uma vez que era possível observar, à vista desarmada, alumínio metálico no fundo do balão. Isto significa que a reacção de oxidação do alumínio metálico pulverizado com o ácido tetrafluorobórico complexo de éter etílico, para formar o ião Al^{3+} , segundo a Tabela 5 mencionada na secção 2.2.1, é uma reacção pouco extensa. Assim sendo, a porção de Al^{3+} que está presente no electrólito é significativamente baixa;

ii) a influência, no sistema electroquímico, da presença de oxigénio, ou seja, o fenómeno de autodescarga poderá estar a ocorrer devido a outras outras reacções secundárias no interior da célula que vão consumir a tensão. De facto, nesta fase dos trabalhos, não se controlou a atmosfera no interior da célula, como mencionado na secção 2.2.2. Apesar da célula estar “tapada” (com uma tampa de polietileno expandido), esta não permite a vedação hermética do sistema. Neste sentido, realizou-se um ensaio paralelo com uma célula idêntica, com o objectivo de avaliar a influência do oxigénio no comportamento da célula. Assim, constatou-se que quando a célula não está tapada,

ocorre uma diminuição bastante mais drástica da diferença de potencial, tendo-se verificado que o valor medido da tensão em circuito aberto foi de 1,10 V na célula tapada e de 0,068 V na célula exposta ao ar. Uma possível justificação para a diferença registada poderá ter haver com a ocorrência de um curto-circuito no sistema interno da célula em que, devido à presença de oxigénio, elemento se vai ligar imediatamente ao alumínio, implicando uma perda de carga. Deste modo, verifica-se o fenómeno de autodescarga mais brusco no início da curva de descarga (Figura 11 b), em que a presença de oxigénio na solução é maior e, de seguida, a tensão decai mais lentamente, uma vez que a difusão do oxigénio na solução levará mais tempo.

Estes resultados preliminares permitiram chegar às seguintes conclusões:

1- A reacção de síntese do sal de alumínio foi lenta e incompleta. Por este motivo deve-se procurar substituir o solvente dietil éter do etileno glicol por um novo que tenha uma constante dieléctrica mais elevada, como é o caso do acetonitrilo, que eventualmente favoreça a forma livre do alumínio oxidado.

2- A necessidade de se efectuarem as experiências na ausência completa de oxigénio gasoso por forma a evitar a formação espontânea de óxidos de alumínio.

3.2 Sistema de Tetrafluorborato de Alumínio em Acetonitrilo

Na sequência dos resultados preliminares descritos na secção anterior, procedeu-se à produção do sal de alumínio $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ no solvente alternativo, nomeadamente, em *acetonitrilo*. Com efeito, passado o período de duas semanas, o vaso reaccional aparentava uma quantidade menor de alumínio metálico. Seguidamente com este novo sistema sal/solvente, repetiram-se os estudos de carga (corrente versus tempo) e descarga (variação da tensão obtida após a carga versus tempo) mas agora numa célula previamente desarejada em meio anaeróbio.

Uma das curvas de carga (Figura 15) obtida por amperometria, é representativa de todas as curvas de carga obtidas durante as experiências efectuadas nesta fase do trabalho. Trata-se de uma curva típica em que no início se tem uma corrente relativamente elevada e depois, pouco a pouco, esta vai diminuindo para um valor constante. Em todas as curvas de carga, observou-se também que se conseguisse reduzir todas as espécies presentes no electrólito, a curva tenderia para um valor de corrente igual a zero. Contudo, as curvas de carga obtidas nunca foram realmente a zero.

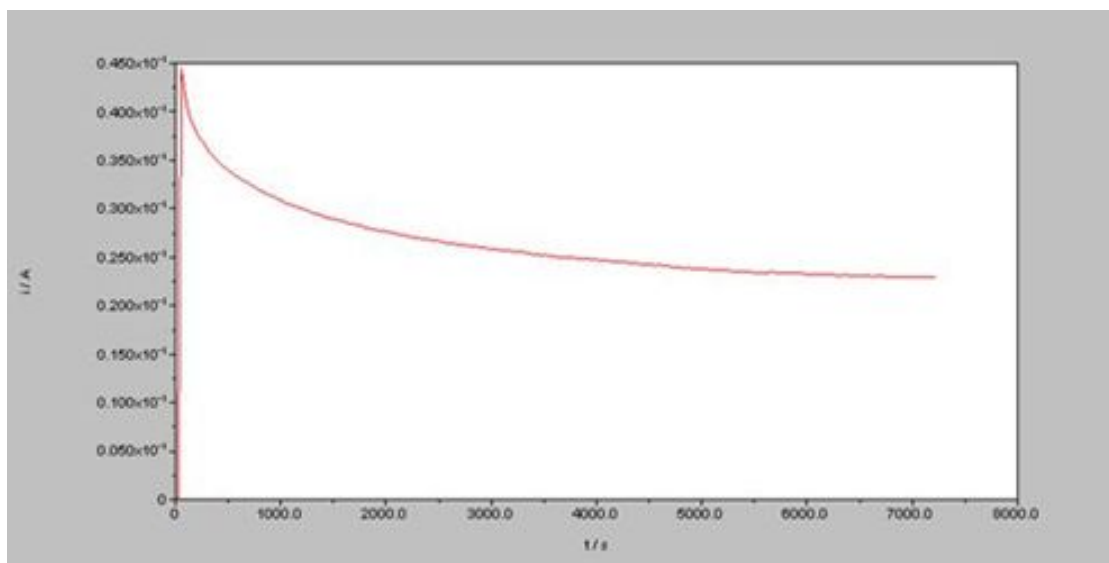


Figura 15 - Curva de carga típica para um tempo de carregamento de 2 horas e uma tensão de carga de 4 V.

Os carregamentos foram efectuados com tempos de 1, 2 e 3 horas, sempre com uma tensão de 4 V; após o processo de carga, registou-se, em todos os casos, um potencial de circuito aberto V_{oc} de cerca de 3 V. Adicionalmente, efectuou-se uma nova experiência em que se carregou a célula a 5 V, tendo-se obtido, uma tensão de carga de aproximadamente 4 V. No ensaio correspondente à curva apresentada na Figura 15 (4 V, 2h), foi possível acumular uma carga aproximada de 190 C. Todavia, as curvas de carga apresentaram, na sua generalidade, alguma variabilidade em termos da carga acumulada, facto para o qual não encontramos explicação.

A Figura 16 mostra uma curva de descarga representativa das várias experiências efectuadas. Tal como referido anteriormente, os valores iniciais de tensão em circuito aberto situavam-se entre 3-4 V. À semelhança do perfil de descarga observado nas experiências realizadas com o solvente *diétil éter do etileno glicol*, ocorreu uma descarga rápida na fase inicial do processo, seguida de uma fase relativamente mais lenta. A título de curiosidade, refira-se que o tempo de carga foi praticamente coincidente com o tempo de meia descarga (50 %).

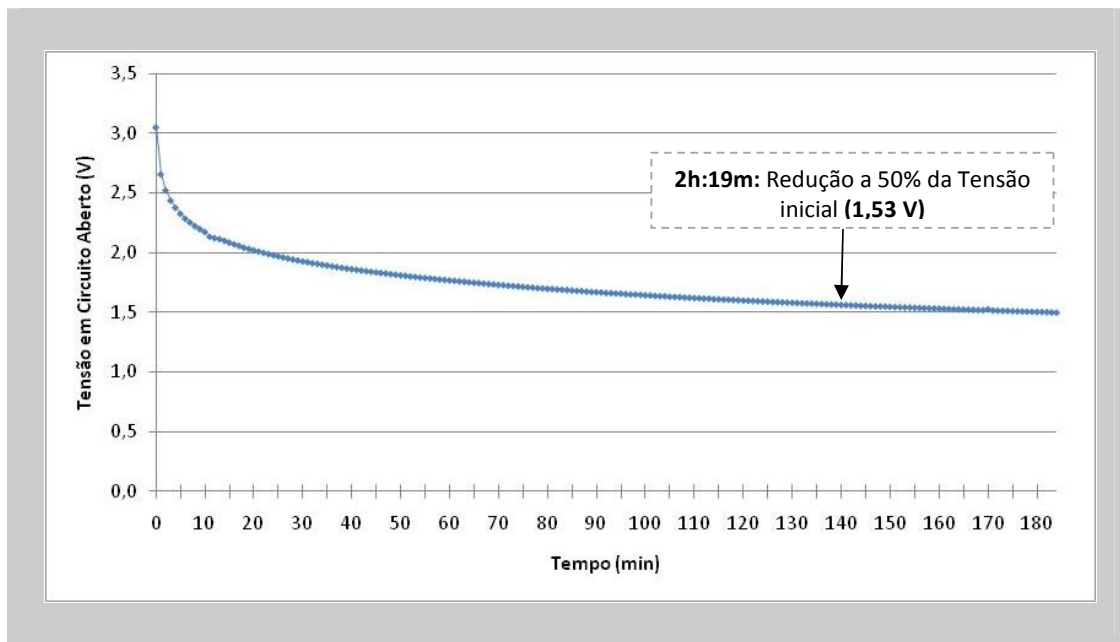


Figura 16 - Curva de descarga registada ao longo do tempo, com uma tensão obtida de 3,1 V, em circuito aberto.

A Tabela 7 resume os dados experimentais associados aos vários ensaios de carga e de descarga, sendo mostradas as tensões aplicadas durante o carregamento e as registadas após o mesmo, bem como a carga e a tensão finais obtidas e os tempos de redução a 50 % da tensão inicial.

A primeira conclusão a retirar da globalidade destas experiências é que, em geral, a tensão final obtida (3-4 V) é bastante superior ao valor máximo registado com o sistema de electrólito baseado no solvente *dietil éter do etileno glicol* (secção 3.1). Outra importante constatação é que em todos os ensaios, decorrido o processo espontâneo de auto-descarga, as células apresentaram um V_{oc} de 1,5 V, valor esse que se manteve relativamente constante ao longo do tempo. Além disso, comparativamente ao resultados obtidos com o sistema anteriormente estudado (tetrafluorborato de alumínio em *dietil éter do etileno glicol*; ver Tabela 6 da secção 3.1.2), o intervalo de tempo correspondente a uma redução da tensão inicial a 50 %, passou de alguns minutos para algumas horas (1-3 horas, dependendo das variáveis experimentais). Ou seja, nos ensaios efectuados com o solvente *acetonitrilo* e na ausência de oxigénio, a carga final acumulada foi superior, o fenómeno de auto-descarga foi relativamente mais lento e o potencial de célula estabilizou num valor consideravelmente mais elevado.

Tabela 7 - Tensão inicial obtida após carregamento da célula e após o tempo de redução a 50% com o electrólito de composição: $C_4H_{10}O.HBF_4/CH_3CN/Al/N(C_4H_9)_4.BF_4$ e eléctrodos de grafite como ânodo e cátodo.

Exp.	Tensão Aplicada (V)	Tempo de carga (Horas)	Tensão inicial medida após carregamento (em Voc) (V)	Carga acumulada (Coulomb)	Temperatura Ambiente ($^{\circ}C$)	Tempo para redução a 50% da tensão inicial	Tensão final registada após o tempo de redução a 50% (V)
a	4	1	3,0	68,61	22	1h:05m	1,5
b	4	1	3,0	35,08	24	1h:26m	1,4
c	4	1	3,1	94,89	23	2h:20m	1,5
d	4	1	3,1	98,80	22	1h:42m	1,5
e	4	1	3,0	74,04	24	2h:12m	1,5
f	4	1	3,0	203,14	24	1h:00m	1,4
g	4	2	3,0	38,76	25	2h:41m	1,4
h	4	2	3,1	190,86	25	2h:19m	1,5
i	4	2	3,0	108,33	22	2h:00m	1,5
j	4	3	3,1	176,36	23	2h:43m	1,5
l	5	1	4,0	79,49	22	0h:31m	1,8

Não obstante, para efeitos práticos, o processo de auto-descarga é ainda bastante rápido. Isto pode indicar que há outras reacções secundárias no sistema electroquímico que conduzem ao descarregamento da célula, e que não foram consideradas anteriormente. Neste contexto, a hipótese mais provável reside na redução competitiva do ião H^+ a hidrogénio (H_2) no eléctrodo catódico. Tal facto provocará um curto-circuito na célula, com o conseqüente consumo de carga. Assim sendo, futuramente, dever-se-á evitar a utilização de solventes de carácter ácido.

Por fim, é importante referir o facto de, nas condições testadas, o alumínio metálico ter sido difícil de oxidar, condicionando a produção do sal $Al(BF_4)_3$. De facto, a análise de Fluorescência de Raios X das amostras referentes a esta fase de experiências, revelou que o elemento químico correspondente ao Al se encontra abaixo do limite de detecção, não tendo sido possível distingui-lo com clareza nos espectros de Fluorescência de Raios X. Por esta razão, será importante em futuras experiências, adquirir um sal de alumínio já pronto em vez de o tentar produzir (*vide* Cap. 5).

3.2.1 Comportamento da célula na presença de uma resistência eléctrica externa

Na sequência dos resultados obtidos, nomeadamente, no facto de se ter obtido uma estabilidade maior no sistema electroquímico estudado, foi realizado um ensaio para verificar como é que este sistema se comportaria em termos de uma bateria, ou seja, o objectivo foi o de verificar como o comportamento da célula electroquímica varia quando esta é ligada a uma resistência externa.

O esquema eléctrico que permitiu avaliar este comportamento apresenta-se na Figura 17 em que, o voltímetro (V), mede a tensão da célula e está colocado em paralelo relativamente à bateria (célula) e o amperímetro (A), mede a corrente e está colocado em série em relação a resistência variável. A montagem referente a este esquema apresenta-se na Figura 18.

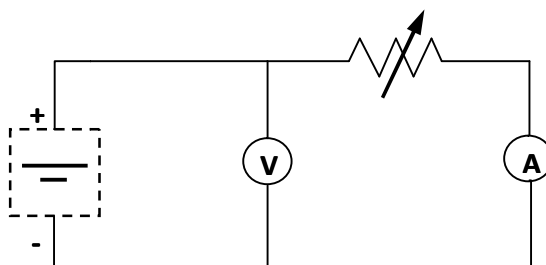


Figura 17 - Esquema eléctrico do processo de descarga com resistência variável.

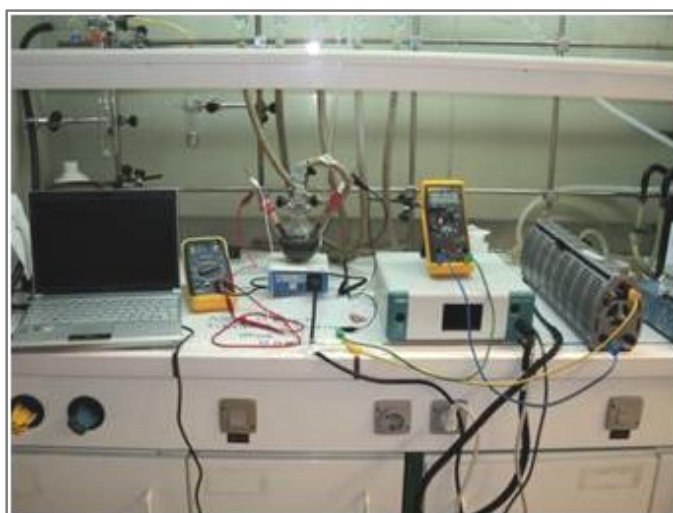


Figura 18 - Montagem da experiência de descarga com resistência externa variável à direita.

Demonstrou-se que este sistema tem um comportamento similar ao de uma bateria na medida em que, depois de carregado, este descarrega mais bruscamente quando se lhe é ligado a uma resistência externa variável (entre os $0,0 \Omega$ e os 1200Ω), para consumir a carga acumulada. A Figura 19, apresenta o gráfico desse comportamento em que se observa claramente o potencial a baixar rapidamente quando a resistência é aumentada (o que significa que se está a consumir a carga da célula) e, quando a resistência é diminuída ou desligada, a tensão decresce muito mais lentamente. Assim, este comportamento pode ser traduzido da seguinte maneira:

(a) inicialmente a resistência não está ligada ($R = 0 \Omega$), observando-se o decaimento (autodescarga) normal da célula a partir de $V_{\text{inicial}} = 3 \text{ V}$;

(b) a seguir colocou-se a resistência no máximo ($R = 1200 \Omega$) observando-se um decaimento rápido da tensão dos 2 V para cerca de $1,6 \text{ V}$;

(c) depois controlou-se a resistência para metade ($R = 600 \Omega$), pelo que se observou que o decaimento era mais lento entre os $1,6 \text{ V}$ até aos $0,6 \text{ V}$;

(d) por fim voltou a colocar-se resistência no máximo ($R = 1200 \Omega$), acabando por se descarregar a célula na sua totalidade, passando dos $0,6 \text{ V}$ para 0 V (V_{final}).

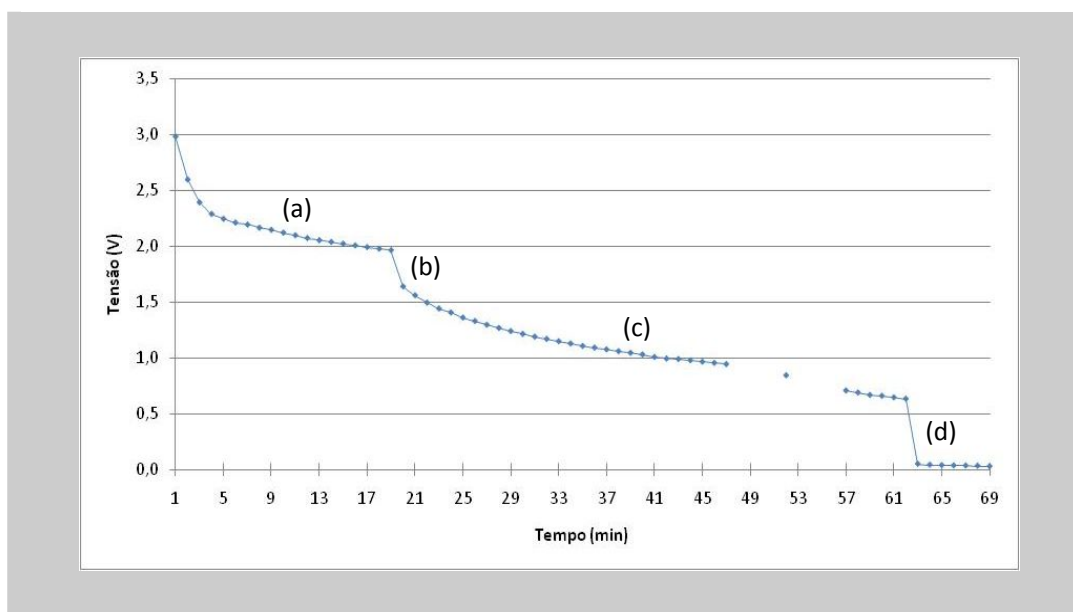


Figura 19 – Comportamento da curva de descarga da célula ao longo do tempo, quando esta está ligada a uma resistência externa variável.

Capítulo IV

CONCLUSÕES

No trabalho apresentado, a conclusão mais importante a retirar foi o facto de se ter verificado que a célula de alumínio nos solventes não aquosos testados (*dietil éter do etileno glicol* e *acetonitrilo*), é passível de ser recarregada.

Outra importante conclusão é que na globalidade das experiências em que se utilizou o sistema de electrólito baseado no solvente *acetonitrilo*, em geral, a tensão final obtida (3-4 V) é bastante superior ao valor máximo registado com o sistema baseado no solvente *dietil éter do etileno glicol* (2,74 V).

De igual modo importante, constatou-se que, em todos os ensaios efectuados, decorrido o processo espontâneo de auto-descarga, as células apresentaram um V_{oc} de 1,5 V (no sistema anterior foi de 0,83 V), valor esse que se manteve relativamente constante ao longo do tempo. Além disso, da comparação dos resultados obtidos com o sistema anteriormente estudado, baseado no tetrafluorborato de alumínio em *dietil éter do etileno glicol*, o intervalo de tempo correspondente a uma redução da tensão inicial a 50 %, passou de alguns minutos (5-20 min) para algumas horas (1-3 horas).

Assim, conclui-se que, nos ensaios efectuados com o solvente *acetonitrilo* e na ausência de oxigénio:

- a carga final acumulada foi consideravelmente superior;
- o fenómeno de auto-descarga foi relativamente mais lento;
- e o potencial de célula estabilizou num valor mais elevado.

Por fim, saliente-se que, dos objectivos inicialmente traçados para este trabalho, foram atingidos:

- a) a recarregar dos sistemas electroquímicos em solventes não aquosos;
- b) a obtenção de uma tensão elevada, quanto possível, após o processo de carga;

As dificuldades surgidas ao longo do trabalho laboratorial, fundamentalmente, as inerentes à oxidação do alumínio metálico que se apresentou ter sido sempre difícil e ao

aparecimento do fenómeno de autodescarga abrupta inicial, condicionaram a melhoria do sistema em estudo no prazo estipulado. Assim, foi impossível de determinar:

c) a energia de solvatação associada ao ião alumínio nos electrólitos não aquosos testados e o potencial de redução do alumínio nesses mesmos solventes.

Estas serão questões para desenvolver e dar resposta em trabalhos futuros.

Capítulo V

PERSPECTIVAS FUTURAS

No sentido de dar continuação às experiências efectuadas e melhorar os resultados obtidos através do aperfeiçoamento do sistema electroquímico anterior, nas próximas experiências deve-se procurar ultrapassar o problema da autodescarga abrupta e deve obter-se um potencial estável e constante. Para isso, a estratégia experimental deve assentar no desenvolvimento do sistema de solvente/electrólito/sal de alumínio, com o propósito de proceder à caracterização química-física do sistema, considerando todas as grandezas obtidas, nomeadamente, a energia de solvatação, o potencial de célula, o fluxo de corrente de célula e os regimes de descarga, o número de ciclos de carga e descarga, a variação de massas, a capacidade (Ah), a energia específica (Wh/kg) e a densidade energética Wh/cm³. Por conseguinte, as etapas/objectivos a ultrapassar devem ser:

i) encontrar um sal de alumínio suficientemente instável para que se possa oxidar e reduzir com facilidade, não sendo necessário gastar muita energia para reverter o $Al_{(sol)}^{3+}$ em $Al_{(s)}$;

ii) obter uma tensão o mais elevada e estável quanto possível, após o processo de carga;

iii) obter um número de ciclos de carga e de descarga significativo, de forma a prever o ciclo de vida da bateria;

iv) determinar a energia de solvatação associada ao ião alumínio em electrólitos não aquosos e portanto, o potencial de redução do alumínio em electrólitos não aquosos.

A hipótese a sugerir para proposta de trabalhos futuros implicam a utilização de sistemas electroquímicos baseados em líquidos iónicos à temperatura ambiente; em solventes imidazólicos (mencionados na secção 1.3.3.2); num novo sal de alumínio, para além do $Al(BF_4)_3$ e em outros materiais para eléctrodos. Neste sentido, propõe-se:

1- Como sal de alumínio, a utilização de triflato de alumínio $Al(CF_3SO_3)_3$. Trata-se de um sal de alumínio termicamente estável e comercialmente disponível [67].

2- A utilização de líquidos iónicos de terceira geração como, por exemplo, os aniões de triflato ($CF_3SO_3^-$). Trata-se de um anião muito estável e possui rendimentos de

depósitos de alumínio de boa qualidade, não tem libertação de produtos tóxicos e/ou outros produtos secundários durante evolução da reacção química, o que é excelente do ponto de vista de uma bateria [68-72].

No que respeita a solventes de líquidos iónicos, a utilização de 1-butyl-3-metilimidazólio (bmim), por exemplo, pode originar um sistema de líquidos iónicos denominado por trifluorometanosulfonato de 1-butyl-3-metilimidazólio (bmim.CF₃SO₃) [73].

3- Como materiais para eléctrodos sugere-se, numa fase de ensaio, a utilização de grafite (ânodo e cátodo) e/ou alumínio e grafite (ânodo e cátodo). Contudo, à semelhança do que se passa nas baterias de iões de lítio, pode produzir-se uma composição grafite/carbono aluminado (Al_xC_y) ou mesmo alumínio metálico no ânodo e, para cátodo, utilizar um compósito (a formular) tipo (Al_xM_yO_z) com base em óxidos de metais (M) de transição do tipo cobalto (Co), titânio (Ti), vanádio (V), manganésio (Mn), tungsténio (W), ou molibdénio (Mo), com alumínio. Este materiais catódicos possuem capacidade específica e densidade de energia elevadas [48,74,75].

A hipótese da proposta enunciada para trabalhos futuros, é baseada nos seguintes pressupostos:

i) Em determinados sistemas analisados de baterias de iões de lítio que utilizam triflatos de lítio [Li(CF₃SO₃)] como componente do electrólito;

ii) A utilização de líquidos iónicos deve-se ao facto de que, a par das suas características, estes são designados por solventes “verdes”, daí o interesse no seu uso com o objectivo de se reduzir os impactes ambientais dos processos químicos devido à produção de substância perigosas [76].

iii) Ainda de salientar que os líquidos iónicos de imidazólio têm uma importante aplicação na electroquímica devido á sua estabilidade química, larga janela electroquímica, elevadas condutividade eléctrica e mobilidade iónica. Pelo que estes são interessantes para aplicações electroquímicas como é no caso de baterias, entre outras [73].

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Jensen and B. Sorensen (1984) "Fundamentals of Energy Storage", Wiley, New York.
- [2] Farret and M. Godoy Simões (2006) "Integration of Alternative Sources of Energy", Wiley.
- [3] European Association for Battery Electric Vehicles (2009), "The Future of Transport", Going-Electric's contribution to the publication of the Commission's Communication.
- [4] B. Kampman et al (2010), "Green power for electric cars", Transport Development of policy recommendations to harvest the potential of electric vehicles, by CE Delft.
- [5] Liu et al (2009), "The Alternative Motor Fuels Act, alternative-fuel vehicles, and greenhouse gas emissions", Transportation Research Part A **43**, 755–764.
- [6] U.S. Department of Energy (2007), "Basic Research Needs for Electrical Energy Storage", Report of the Basic Energy Sciences Workshop For Electrical Energy Storage, pages 3-30.
- [7] Fact Sheet (2010), "President's Recovery Act Announcement", Recovery .Gov, U.S. Governments Official Website.
- [8] P. Symons and P. Butler (2002), "Advanced Batteries for Electric Vehicles and Emerging Applications – Introduction", Handbook of batteries, 3rd ed, McGraw Hill, Chapters **37**.
- [9] U.S. Department of Energy (2009), "Energy Storage Research and Development", Annual progress report.
- [10] Electrification Coalition (2009), "Electrification Roadmap, Revolutionizing Transportation and Achieving Energy Security", Part **2**, pages 60-87.
- [11] Fact Sheet (2008), "Johnson Controls Power Solutions Government Relations", by Johnson Controls.
- [12] USCAR (2008), "USABC Awards \$2.3 Million Battery Separator Contract", News for USCAR Research Partners and Associates.

- [13] Yin et al (2009), “ Reversible lithium storage in $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ as anode for lithium ion batteries”, *Electrochemistry Communications*, **11**, pages 1251-1254.
- [14] J. Fergus (2010), “ Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, **195**, pages 939-954.
- [15] Gaines and Nelson (2009), “Lithium-Ion Batteries: Possible Materials Issues”, Argonne National Laboratory.
- [16] I. Hadjipaschalis et al (2009), “ Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, pages 1513-1522.
- [17] Chamberlain (2009), “Lithium-Air Battery Facts”, Argonne National Laboratory.
- [18] Several Contributors (2010), “Lithium-ion batteries”, Pdf generated using the open source mwlib toolkit, pages 36-40.
- [19] Meridian International Research e referências nele incluídas (2008), “The trouble with Lithium 2 – Under the Microscope”.
- [20] Lide, David R. (2002) “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed”, CRC Press: Boca Raton, FL, page 4-3.
- [21] Lide, David R. (2002) “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed”, CRC Press: Boca Raton, FL, page 4-132
- [22] Lide, David R. (2002) “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed”, CRC Press: Boca Raton, FL, page 10-178.
- [23] Lide, David R. (2002) “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed”, CRC Press: Boca Raton, FL, pages 10-178, 10-180.
- [24] P.W. Atkins (1990), “Physical Chemistry”, fourth edition, Oxford, page 959.
- [25] <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>.

- [26] David Linden (2002), "BASIC CONCEPTS", Handbook of batteries, 3rd ed, McGraw Hill, Chapter **2**.
- [27] CEEETA (2001), "Tecnologias de Armazenamento de Energia", Tecnologias de Micro-Geração e Sistemas Periféricos, União Europeia, Parte **III**.
- [28] Michael Fetcenko (2002), "PROPULSION AND INDUSTRIAL NICKEL-METAL HYDRIDE BATTERIES", Handbook of batteries, 3rd ed, McGraw Hill, Chapter **30**.
- [29] M. Gabriela Almeida (2009) "Apontamentos de Armazenamento de Energia Eléctrica – Baterias", Universidade Nova de Lisboa.
- [30] Albering and Thackeray (1999) "Materials for Aqueous Electrolyte Batteries and for Alkali Metal Batteries", Handbook of Battery Materials, part **II** and **III**, ed. Jurgen O. Besenhard, Wilcy-VCH.
- [31] http://www.fisica.uel.br/filmat/baterias_principios.html
- [32] D. Linden and T. Reddy (2002) "Lithium ion batteries", Handbook of Batteries, chapter **35**, 3rd edition, McGraw-Hill.
- [33] H. Varela, R.Torresi e colegas (2002) "Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio", Química. Nova, **25**, (2), São Paulo.
- [34] M. Broussely, B. Simon et al (1999) "Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries", Electrochimica Acta, **45**, 3-22, Pergamon, Elsevier.
- [35] Licht (1995), "The reduction of non-traditional aluminum salts for novel aluminum batteries", The Minerals, Metals & Materials Society, pages 217-226.
- [36] Licht and Marsh (1996) "Aluminum permanganate battery", United States Patent 5549991.
- [37] Licht (1998) "Novel aluminum batteries: a step towards derivation of superbatteries", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **134**, pages 241-248.

- [38] Li, and Bjerrum (2002), "Aluminum as anode energy storage and conversion: a review", *Journal of Power Sources*, **110**, pages 1-10.
- [39] Hamlen and Atwater (2002), "Metal/Air Batteries", *Handbook of batteries*, 3rd ed, McGraw Hill, Chapter **38**.
- [40] Kulakov and Ross (2007), "Aluminum Energy for Fuel Cells", Altek Fuel Group, INC.
- [41] Soloveichik et al (2009), "Primary Aluminum Hybrid Battery", U.S.2009/0325070 A1, United States Patent.
- [42] Wang et al (2009), "A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, pages 845-853.
- [43] Soler et al (2010), "Hydrogen generation from water and aluminum promoted by sodium stannate", *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **35**, pages 1038-1048.
- [44] Sheindlin and Zhuk (2010), "Alumino-Hydrogen Energy: Principles and Technologies", *Russian Academy of Sciences*, **80**, (2), pages. 143-148.
- [45] W. Hunt, (2008) "Aluminum Air Fuel Cell Becoming Commercially Viable", The Aluminium Association.
- [46] N. Fitzpatrick and G. Scamans (1986) "Aluminum is a fuel for tomorrow", *New Scientist*, **111**, nº 1517.
- [47] J. Bockris and A. Reddy e referências nele incluídas (2002) "Modern Electrochemistry", Vol. **1**, 2nd Edition.
- [48] F. Schwab (2007) "Células Combustíveis a Alumínio: uma reavaliação oportuna para o planejamento energético brasileiro", SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia (IV).
- [49] Alupower (2002), "2,85 kWh Man Portable Aluminum-Air Fuel Cell Power Systems", Alupower/SOFAL.pdf, yardney.com.

[50] Hasvold, Johansen and Vestgaard, e referências nele incluídas (2002), “The alkaline aluminium hydrogen peroxide semi-fuel cell for the HUGIN 3000 autonomous underwater vehicle”, proceedings of the 2002 Workshop on Autonomous Underwater Vehicles, pages 89–94.

[51] Hasvold (2003), “Battery System”, U.S. Patent 6,573,008 B1, United States Patent.

[52] Hasvold, et al (2006), “Power sources for autonomous underwater vehicles”, Journal of Power Sources Vol. **162** 935–942,

[53] Kleiner (2004), “U.S. Military Missions for the Hugin UUV”, C&C Technologies.

[54] C&C Technologies (2010), “Autonomous Underwater Vehicles”, AUV Specifications.

[55] Callaghan et al (1989), “ The aluminum-air reserve battery-a power supply for prolonged emergencies”, Telecommunications Energy Conference, Intellect`89, **2**, pages 18.3/1 - 18.3/6.

[56] S. Yang and H. Knickle (2002) “Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles”, Journal of Power Sources, **112**, 162–173.

[57] Legrand et al (1996), “Aluminium behavior and stability in $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2$ electrolyte”, Electrochimica Acta, **41** (17), pages 2715-2720.

[58] T. Noot et al (2002) “Rechargeable Aluminium Batteries based upon organic Molten Salts”, University of London

[59] Jiang, Brym et al (2006), “Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part II - studies on the electrodeposition of aluminum from aluminum chloride (AlCl_3)-trimethylphenylammonium chloride (TMPAC) ionic liquids”, Surface & Coatings Technology, **201**, pages 10–18.

[60] Jiang, Brym et al (2007),” Studies on the AlCl_3 /dimethylsulfone (DMSO_2) electrolytes for the aluminum deposition processes”, Surface & Coatings Technology, **201**, pages 6309–6317.

[61] Yue, Lu et al (2008), "Conductivities of AlCl_3 /Ionic Liquid Systems and Their Application in Electrodeposition of Aluminium", *The Chinese J. of Process Engineering*, **8**, (4), pages 814-819.

[62] Zhang, Zhu et al (2009), "A Promising Method for Electrodeposition of Aluminium on Stainless Steel in Ionic Liquid", *American Institute of Chemical Engineers J.*, **55**, (3), pages 783-796.

[63] Endres, Hofft, et al (2010), "Do solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions?", *Physical Chemistry Chemical Physics J.*, **12**, pages 1724–1732.

[64] G. Ehrlich (2002), "Lithium-Ion Batteries", *Handbook of batteries*, chapter **35**, 3rd edition, McGraw Hill.

[65] Nishio and Furukciwa (1999) "Practical Batteries", *Handbook of Battery Materials*, chapter **2**, ed. Jurgen O. Besenhard, Wilcy-VCH.

[66] K. Kinoshita (1999) "Practical Batteries", *Handbook of Battery Materials*, chapter **8**, ed. Jurgen O. Besenhard, Wilcy-VCH.

[67] <http://www.fluoridearc.com/product/Aluminum-III-Trifluoromethanesulfonate.htm>.

[68] Markiewicz et al (2009) "Potential Application of Ionic Liquids in Aluminium Production – Economical and Ecological Assessment", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **43**, 73–84.

[69] Reddy and Hossain (2002), "Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature)", *Handbook of batteries*, 3rd ed, McGraw Hill, Chapter **34**.

[70] Zhang and Jow (2002), "Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery", *Journal of Power Sources*, **109**, 458–464.

[71] Morita et al (2002), "Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, **47**, 2787-2793.

[72] Nishida et al (2009), "Process for Production of Highly Pure Quaternary Ammonium Salt, US Patent 2009/0272933 A1.

[73] M Stracke (2008) "Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização, Utilização como Reservatórios Moleculares de Hidrogénio e Aplicação em Baterias", Tese de Doutorado, Capítulo **3**.

[74] Besenhard (1999), Handbook of Battery Materials, ed. Jurgen O. Besenhard, Wiley-VCH.

[75] Scrosati (2002) "Low Voltage Lithium-ion cells", Advances in Lithium-ion Batteries, edited by Schalkwijk and Scrosati, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Chapter **10**.

[76] C. Martins (2008) "Solvatação por Solventes Puros e Suas Misturas: Relevância para a Química e Química Verde", Tese de Doutorado, Capítulo **1**.

ANEXOS

Anexo I. Cronograma e tabela de custos

Cronograma

O presente trabalho laboratorial foi realizado ao longo de 6 meses, com início em 1 de Fevereiro de 2010 e seu término em 31 de Outubro de 2010. A tabela abaixo realça as diferentes etapas realizadas

Tabela 1 – Cronograma de trabalhos desenvolvidos.

ANO	2010								
MESES	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set/ Out
Pesquisa de dados em entidades nacionais e estrangeiras	■								
Investigação bibliográfica	■	■			■	■	■	■	■
Experiências em laboratório	■	■	■	■	■	■	■		
Tratamento preliminar de resultados			■			■	■	■	
Análise de amostras (FRX)							■	■	
Análise e síntese de resultados						■		■	■
Escrita da Dissertação							■	■	■

Tabela de custos.

A tabela abaixo apresenta os custos médios dos reagentes e outros materiais envolvidos nos trabalhos de laboratório.

Tabela de custos envolvidos

Materiais utilizados	Custo (Euros)
C ₄ H ₁₀ O.HBF ₄ (Mr= 161,94 g/mol) (Tetrafluoroborico do ácido dietil eter complex)	134,00
Al pulverizado (Mr=26,98 g/mol)	34,41
N (C ₄ H ₉) ₄ . BF ₄ (Mr=329,271 g/mol) (Tetrafluoroborato de Tetrabutílamónio)	155,50
C ₆ H ₁₄ O ₂ (Mr=118,18 g/mol) (Diétil éter do etileno glicol)	36,50
CH ₃ CN (Mr= 41,05 g/mol) (Acetonitrilo)	36,0
Eléctrodos de grafite	30,0
Outros (electricidade, azoto, acetona, água destilada,...)	28,0
TOTAL	454,41

Anexo II Fichas de Segurança dos Reagentes Utilizados

Nome do produto	Anexo
$C_4H_{10}O \cdot HBF_4$ (M= 161,94) (Tetrafluoroborico do ácido dietil eter complex)	FC.I
Al (M=27)	FC.II
N $(C_4H_9)_4 \cdot BF_4$ (M=329) (Tetrafluoroborato de Tetrabutylamónio)	FC.III
$C_6H_{14}O_2$ (M=118,18) (Diethyl ether do etileno glicol)	FC.IV
CH_3CN (Acetonitrilo)	FC.V

SIGMA-ALDRICHsigma-aldrich.com**SAFETY DATA SHEET**

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 4.2 Revision Date 08.07.2010

Print Date 04.08.2010

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

Product name	: Tetrafluoroboric acid diethyl ether complex
Product Number	: 400068
Brand	: Aldrich
Company	: Sigma-Aldrich Quimica SA Apt Correos 161 P-2810 ALCOBENDAS-MADRID
Telephone	: +35116619977
Fax	: +35116619642
Emergency Phone #	: +44-(0)-208 762 8322
E-mail address	: eurtechserv@sial.com

2. HAZARDS IDENTIFICATION**Classification of the substance or mixture**

According to Regulation (EC) No1272/2008

Substances, which in contact with water, emit flammable gases (Category 2)

Skin corrosion (Category 1B)

Serious eye damage (Category 1)

According to European Directive 67/548/EEC as amended.

Reacts violently with water. Highly flammable. Causes burns.

Label elements**Pictogram****Signal word**

Danger

Hazard statement(s)

H261

In contact with water releases flammable gases.

H314

Causes severe skin burns and eye damage.

EUH014

Reacts violently with water.

Precautionary statement(s)

P231 + P232

Handle under inert gas. Protect from moisture.

P280

Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.

P305 + P351 + P338

IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.

P310

Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician.

P422

Store contents under inert gas.

Hazard symbol(s)

F

Highly flammable

C

Corrosive

R-phrases(s)

R14

Reacts violently with water.

R11

Highly flammable.

R34

Causes burns.

S-phrases)	
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
S36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
S43	In case of fire, use fire-fighting equipment on basis class D.
S45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).

Other hazards - none

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Synonyms	: Fluoroboric acid diethyl ether complex
Formula	: C ₄ H ₁₁ BF ₄ O
Molecular Weight	: 161,93 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Classification	Concentration
Hydrogen tetrafluoroborate(1-), compound with Ethyl ether (1:1)				
67969-82-8	267-983-8	-	Water-react 2; Skin Corr. 1B; Eye Dam. 1; H261, H314, H261, H314, EUH014 F, C, R14 - R11 - R34	-

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

4. FIRST AID MEASURES

General advice

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance.

If inhaled

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact

Take off contaminated clothing and shoes immediately. Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

In case of eye contact

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

If swallowed

Do NOT induce vomiting. Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media

Carbon dioxide (CO₂) Dry powder

Extinguishing media which shall not be used for safety reasons

Water

Special protective equipment for fire-fighters

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions

Use personal protective equipment. Avoid breathing vapors, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Evacuate personnel to safe areas.

Environmental precautions

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains.

Methods and materials for containment and cleaning up

Contain spillage, and then collect with an electrically protected vacuum cleaner or by wet-brushing and place in container for disposal according to local regulations (see section 13). Do not flush with water.

7. HANDLING AND STORAGE**Precautions for safe handling**

Avoid inhalation of vapour or mist.

Keep away from sources of ignition - No smoking.

Conditions for safe storage

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Containers which are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

Never allow product to get in contact with water during storage.

Recommended storage temperature: 2 - 8 °C

Moisture sensitive.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**Personal protective equipment****Respiratory protection**

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face respirator with multi-purpose combination (US) or type ABEK (EN 14387) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Hand protection

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

The selected protective gloves have to satisfy the specifications of EU Directive 89/686/EEC and the standard EN 374 derived from it.

Eye protection

Tightly fitting safety goggles. Faceshield (8-inch minimum). Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin and body protection

Complete suit protecting against chemicals, Flame retardant protective clothing, The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Hygiene measures

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**Appearance**

Form	liquid
Colour	dark yellow

Safety data

pH	no data available
Melting point	no data available
Boiling point	no data available
Flash point	129 °C - closed cup

Ignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Density	1,19 g/cm ³ at 20 °C 1,18 g/cm ³ at 25 °C
Water solubility	no data available

10. STABILITY AND REACTIVITY

Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

Possibility of hazardous reactions

Reacts violently with water.

Conditions to avoid

Do not allow water to enter container.

Exposure to moisture.

Materials to avoid

Strong oxidizing agents

Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Carbon oxides, Hydrogen fluoride, Borane/boron oxides

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute toxicity

no data available

Skin corrosion/irritation

no data available

Serious eye damage/eye irritation

no data available

Respiratory or skin sensitization

no data available

Germ cell mutagenicity

no data available

Carcinogenicity

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

Reproductive toxicity

no data available

Specific target organ toxicity - single exposure

no data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure

no data available

Aspiration hazard

no data available

Potential health effects

Inhalation

May be harmful if inhaled. Material is extremely destructive to the tissue of the mucous membranes and upper respiratory tract.

Ingestion

May be harmful if swallowed. Causes burns.

Skin

May be harmful if absorbed through skin. Causes skin burns.

Eyes Causes eye burns.

Signs and Symptoms of Exposure

Material is extremely destructive to tissue of the mucous membranes and upper respiratory tract, eyes, and skin., spasm, inflammation and edema of the larynx, spasm, inflammation and edema of the bronchi, pneumonitis, pulmonary edema, burning sensation, Cough, wheezing, laryngitis, Shortness of breath, Headache, Nausea

Additional Information

RTECS: no data available

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Toxicity

no data available

Persistence and degradability

no data available

Bioaccumulative potential

no data available

Mobility in soil

no data available

PBT and vPvB assessment

no data available

Other adverse effects

no data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Product

Burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber but exert extra care in igniting as this material is highly flammable. Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

14. TRANSPORT INFORMATION

ADR/RID

UN-Number: 3129 Class: 4.3 (8) Packing group: II
Proper shipping name: WATER-REACTIVE LIQUID, CORROSIVE, N.O.S. (Hydrogen tetrafluoroborate(1-), compound with Ethyl ether (1:1))

IMDG

UN-Number: 3129 Class: 4.3 (8) Packing group: II EMS-No: F-G, S-N
Proper shipping name: WATER-REACTIVE LIQUID, CORROSIVE, N.O.S. (Hydrogen tetrafluoroborate(1-), compound with Ethyl ether (1:1))
Marine pollutant: No

IATA

UN-Number: 3129 Class: 4.3 (8) Packing group: II
Proper shipping name: Water-reactive liquid, corrosive, n.o.s. (Hydrogen tetrafluoroborate(1-), compound with Ethyl ether (1:1))

15. REGULATORY INFORMATION

This safety datasheet complies with the requirements of Regulation (EC) No. 1907/2006.

16. OTHER INFORMATION

Text of H-code(s) and R-phrase(s) mentioned in Section 3

EUH014	Reacts violently with water.
Eye Dam.	Serious eye damage
H261	In contact with water releases flammable gases.
H314	Causes severe skin burns and eye damage.
Skin Corr.	Skin corrosion
Water-react	Substances, which in contact with water, emit flammable gases
C	Corrosive
F	Highly flammable
R11	Highly flammable.
R14	Reacts violently with water.
R34	Causes burns.

Further information

Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ALUMÍNIO _AL

ANEXO FC.II

SIGMA-ALDRICH

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Date Printed: 03/15/2005
 Date Updated: 09/15/2004
 Version 1.4

Section 1 - Product and Company Information

Product Name	ALUMINUM, REAGENTPLUS (TM), 99 %, POWDER, PARTICLE SIZE -200 MESH
Product Number	214752
Brand	ALDRICH
Company	Sigma-Aldrich
Street Address	3050 Spruce Street
City, State, Zip, Country	SAINT LOUIS MO 63103 US
Technical Phone:	314 771 5765
Emergency Phone:	414 273 3850 Ext. 5996
Fax:	800 325 5052

Section 2 - Composition/Information on Ingredient

Substance Name	CAS #	SARA 313
ALUMINUM POWDER	7429-90-5	Yes

Formula	Al
Synonyms	A 00 * A 95 * A 995 * A 999 * AA 1099 * AA1199 * AD 1 * AD1M * ADO * AE * Aisin Metal Fiber * Alaun (German) * Allbri aluminum paste and powder * Alumina fibre * Aluminium * Aluminium bronze * Aluminium flake * Aluminum (ACGIH) * Aluminum 27 * Aluminum A00 * Aluminum dehydrated * Aluminum metal (OSHA) * Aluminum powder * AO A1 * AR2 * AV00 * AV000 * C.I. 77000 * Emanay atomized aluminum powder * JISC 3108 * JISC 3110 * L16 * Metana * Metana aluminum paste * Noral aluminum * Noral Extra Fine Lining Grade * Noral Ink Grade Aluminum * Noral non-leafing grade * PAP-1 * aluminum
RTECS Number:	BD0330000

Section 3 - Hazards Identification

EMERGENCY OVERVIEW

Pyrophoric (USA) Highly Flammable (EU). Irritant.
 Spontaneously flammable in air. Irritating to eyes and respiratory system.

HMIS RATING

HEALTH: 2
 FLAMMABILITY: 3
 REACTIVITY: 4

NFPA RATING

HEALTH: 2
 FLAMMABILITY: 3
 REACTIVITY: 4

For additional information on toxicity, please refer to Section 11.

Section 4 - First Aid Measures

ORAL EXPOSURE

If swallowed, wash out mouth with water provided person is conscious. Call a physician.

INHALATION EXPOSURE

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen.

DERMAL EXPOSURE

In case of contact, immediately wash skin with soap and copious amounts of water.

EYE EXPOSURE

In case of contact, immediately flush eyes with copious amounts of water for at least 15 minutes.

Section 5 - Fire Fighting Measures

FLAMMABLE HAZARDS

Flammable Hazards: Yes
Pyrophoric/Autoignition: Yes

EXPLOSION DATA

Dust Potential: This material, like most materials in powder form, is capable of creating a dust explosion.

FLASH POINT

N/A

AUTOIGNITION TEMP

760 °C

FLAMMABILITY

N/A

EXTINGUISHING MEDIA

Suitable: Dry chemical powder.

FIREFIGHTING

Protective Equipment: Wear self-contained breathing apparatus and protective clothing to prevent contact with skin and eyes.
Specific Hazard(s): Flammable solid. Emits toxic fumes under fire conditions.

Section 6 - Accidental Release Measures

PROCEDURE TO BE FOLLOWED IN CASE OF LEAK OR SPILL

Evacuate area. Shut off all sources of ignition.

PROCEDURE(S) OF PERSONAL PRECAUTION(S)

Wear respirator, chemical safety goggles, rubber boots, and heavy rubber gloves.

METHODS FOR CLEANING UP

Avoid raising dust. Sweep up, place in a bag and hold for waste disposal. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.

Section 7 - Handling and Storage

HANDLING

User Exposure: Avoid breathing dust. Avoid contact with eyes, skin, and clothing. Avoid prolonged or repeated exposure.

STORAGE

Suitable: Keep container closed. Keep away from heat, sparks, and open flame. Store in a cool dry place. Store under nitrogen.

Section 8 - Exposure Controls / PPE

ENGINEERING CONTROLS

Safety shower and eye bath. Use nonsparking tools. Mechanical exhaust required.

PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

Respiratory: Government approved respirator.
Hand: Compatible chemical-resistant gloves.
Eye: Chemical safety goggles.

GENERAL HYGIENE MEASURES

Wash thoroughly after handling. Wash contaminated clothing before reuse.

EXPOSURE LIMITS, RTECS

Country	Source	Type	Value
USA	ACGIH	TWA	10 MG(AL)/M3
Remarks: metal dust			
USA	OSHA.	PEL	8H TWA 15 MG(AL)/M3, TOTAL DUS
New Zealand OEL			
Remarks: check ACGIH TLV			
USA	NIOSH	TWA	2 MG/M3

Section 9 - Physical/Chemical Properties

Appearance	Physical State: Solid Form: Powder	
Property	Value	At Temperature or Pressure
Molecular Weight	26.98 AMU	
pH	N/A	
BP/BP Range	N/A	
MP/MP Range	660.37 °C	
Freezing Point	N/A	
Vapor Pressure	N/A	
Vapor Density	N/A	
Saturated Vapor Conc.	N/A	
SG/Density	2.702 g/cm3	
Bulk Density	N/A	
Odor Threshold	N/A	
Volatile%	N/A	
VOC Content	N/A	
Water Content	N/A	
Solvent Content	N/A	
Evaporation Rate	N/A	
Viscosity	N/A	
Surface Tension	N/A	
Partition Coefficient	N/A	
Decomposition Temp.	N/A	
Flash Point	N/A	
Explosion Limits	N/A	

Flammability	N/A
Autoignition Temp	760 °C
Refractive Index	N/A
Optical Rotation	N/A
Miscellaneous Data	N/A
Solubility	N/A

N/A = not available

Section 10 - Stability and Reactivity

STABILITY

Conditions of Instability: Air and moisture sensitive.
Materials to Avoid: Acids, Acid chlorides, Halogens, Oxidizing agents.

HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS

Hazardous Decomposition Products: Aluminum oxide.

HAZARDOUS POLYMERIZATION

Hazardous Polymerization: Will not occur

Section 11 - Toxicological Information

ROUTE OF EXPOSURE

Skin Contact: May cause skin irritation.
Skin Absorption: May be harmful if absorbed through the skin.
Eye Contact: Causes eye irritation.
Inhalation: Material is irritating to mucous membranes and upper respiratory tract. May be harmful if inhaled.
Ingestion: May be harmful if swallowed.

SIGNS AND SYMPTOMS OF EXPOSURE

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

Section 12 - Ecological Information

No data available.

Section 13 - Disposal Considerations

APPROPRIATE METHOD OF DISPOSAL OF SUBSTANCE OR PREPARATION

Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material. Burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber but exert extra care in igniting as this material is highly flammable. Observe all federal, state, and local environmental regulations.

Section 14 - Transport Information

DOT

Proper Shipping Name: Aluminum powder, uncoated
UN#: 1396
Class: 4.3
Packing Group: Packing Group II
Hazard Label: Dangerous when wet.
PIH: Not PIH

IATA

Proper Shipping Name: Aluminium powder, uncoated
IATA UN Number: 1396

Hazard Class: 4.3
Packing Group: II

Section 15 - Regulatory Information

EU DIRECTIVES CLASSIFICATION

Symbol of Danger: F
Indication of Danger: Highly Flammable.
R: 15 17
Risk Statements: Contact with water liberates extremely flammable gases. Spontaneously flammable in air.
S: 7/8 43
Safety Statements: Keep container tightly closed and dry. In case of fire, use special powder for metal fire. Never use water.

US CLASSIFICATION AND LABEL TEXT

Indication of Danger: Pyrophoric (USA) Highly Flammable (EU).
Irritant.
Risk Statements: Spontaneously flammable in air. Irritating to eyes and respiratory system.
Safety Statements: Keep away from sources of ignition - no smoking. In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. Take precautionary measures against static discharges. Wear suitable protective clothing.

UNITED STATES REGULATORY INFORMATION

SARA LISTED: Yes
DEMINIMIS: 1 %
NOTES: This product is subject to SARA section 313 reporting requirements.
TSCA INVENTORY ITEM: Yes

CANADA REGULATORY INFORMATION

WHMIS Classification: This product has been classified in accordance with the hazard criteria of the CPR, and the MSDS contains all the information required by the CPR.
DSL: Yes
NDSL: No

Section 16 - Other Information

DISCLAIMER

For R&D use only. Not for drug, household or other uses.

WARRANTY

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Inc., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale. Copyright 2005 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only.

TETRAFLUOROBORATO DE TETRABUTILAMÓNIO_N (C₄H₉)₄. BF₄

ANEXO FC.III

SIGMA-ALDRICH

Material Safety Data Sheet

Date Printed: 31/MAY/2005

Date Updated: 13/MAR/2004

Version 1.2

According to 91/155/EEC

Classified as Hazardous according to the criteria of EU Annex 1 and NOHSC.

1 - Product and Company Information

Product Name	TETRABUTYLAMMONIUM TETRAFLUOROBORATE, 99 %
Product Number	217964
Company	Sigma-Aldrich Pty, Ltd Unit 2, 14 Anella Avenue Castle Hill NSW 1765 Australia
Technical Phone #	+61 2 9841 0555
Fax	+61 2 9841 0500
Emergency Phone #	+61 2 9841 0566

2 - Composition/Information on Ingredients

Product Name	CAS #	EC no	Annex I Index Number
TETRABUTYLAMMONIUM TETRAFLUOROBORATE	429-42-5	207-058-8	None

Formula	C ₁₆ H ₃₆ N.BF ₄
Molecular Weight	329.28 AMU

3 - Hazards Identification

SPECIAL INDICATION OF HAZARDS TO HUMANS AND THE ENVIRONMENT
Irritating to eyes, respiratory system and skin.

4 - First Aid Measures

AFTER INHALATION

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen.

AFTER INGESTION

If swallowed, wash out mouth with water provided person is conscious. Call a physician.

5 - Fire Fighting Measures

EXTINGUISHING MEDIA

Suitable: Carbon dioxide. Dry chemical powder. Water spray.

SPECIAL RISKS

Specific Hazard(s): Emits toxic fumes under fire conditions.

SPECIAL PROTECTIVE EQUIPMENT FOR FIREFIGHTERS

Wear self-contained breathing apparatus and protective clothing

to prevent contact with skin and eyes.

6 - Accidental Release Measures

PROCEDURE(S) OF PERSONAL PRECAUTION(S)

Wear respirator, chemical safety goggles, rubber boots, and heavy rubber gloves.

METHODS FOR CLEANING UP

Sweep up, place in a bag and hold for waste disposal. Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.

7 - Handling and Storage

HANDLING

Directions for Safe Handling: Do not breathe dust. Avoid contact with eyes, skin, and clothing. Avoid prolonged or repeated exposure.

STORAGE

Conditions of Storage: Keep tightly closed. Store in a cool dry place.

SPECIAL REQUIREMENTS: Hygroscopic.

8 - Exposure Controls / Personal Protection

ENGINEERING CONTROLS

Safety shower and eye bath. Mechanical exhaust required.

GENERAL HYGIENE MEASURES

Wash contaminated clothing before reuse. Wash thoroughly after handling.

PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

Special Protective Measures: Wear appropriate government approved respirator, chemical-resistant gloves, safety goggles, other protective clothing.

9 - Physical and Chemical Properties

Appearance	Color: White Form: Fine crystals	
Property	Value	At Temperature or Pressure
pH	N/A	
BP/BP Range	N/A	
MP/MP Range	159 - 162 °C	
Flash Point	N/A	
Flammability	N/A	
Autoignition Temp	N/A	
Oxidizing Properties	N/A	
Explosive Properties	N/A	
Explosion Limits	N/A	
Vapor Pressure	N/A	
SG/Density	N/A	
Partition Coefficient	N/A	
Viscosity	N/A	
Vapor Density	N/A	
Saturated Vapor Conc.	N/A	

Evaporation Rate	N/A
Bulk Density	N/A
Decomposition Temp.	N/A
Solvent Content	N/A
Water Content	N/A
Surface Tension	N/A
Conductivity	N/A
Miscellaneous Data	N/A
Solubility	N/A

10 - Stability and Reactivity

STABILITY

Materials to Avoid: Strong oxidizing agents.

HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS

Hazardous Decomposition Products: Carbon monoxide, Carbon dioxide, Nitrogen oxides, Hydrogen fluoride.

11 - Toxicological Information

SIGNS AND SYMPTOMS OF EXPOSURE

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

ROUTE OF EXPOSURE

Inhalation: Material is irritating to mucous membranes and upper respiratory tract.

Multiple Routes: May be harmful by inhalation, ingestion, or skin absorption. Causes eye and skin irritation.

12 - Ecological Information

No data available.

13 - Disposal Considerations

SUBSTANCE DISPOSAL

Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber. Observe all federal, state, and local environmental regulations.

14 - Transport Information

RID/ADR

Non-hazardous for road transport.

IMDG

Non-hazardous for sea transport.

IATA

Non-hazardous for air transport.

15 - Regulatory Information

CLASSIFICATION AND LABELING ACCORDING TO EU DIRECTIVES

INDICATION OF DANGER: Xi

Irritant.

R-PHRASES: 36/37/38

Irritating to eyes, respiratory system and skin.

S-PHRASES: 26 36

In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice. Wear suitable protective clothing.

16 - Other Information

WARRANTY

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Inc., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale. Copyright 2005 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only.

DISCLAIMER

For R&D use only. Not for drug, household or other uses.

SIGMA-ALDRICHsigma-aldrich.com**FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA**

de acordo com a Regulamento (CE) No. 1907/2006

Versão 4.0 Data de revisão 13.03.2010

Data de impressão 09.09.2010

ENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/MISTURA E DA SOCIEDADE/EMPRESA

Nome do produto	: Ethylene glycol diethyl ether
Referência do Produto	: 224111
Marca	: Sigma-Aldrich
Companhia	: Sigma-Aldrich Quimica SA Apt Correos 161 P-2810 ALCOBENDAS-MADRID
Telefone	: +35116619977
Número de Fax	: +35116619642
Número de Telefone de Emergência	: +44-(0)-208 762 8322
Email endereço	: eurtechserv@sial.com

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS**Classificação da substância ou da mistura**

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Líquidos inflamáveis (Categoria 2)

Irritação cutânea (Categoria 2)

Lesões oculares graves (Categoria 1)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Inflamável. Irritante para as vias respiratórias e pele. Risco de lesões oculares graves.

Elementos da etiqueta**Pictograma****Palavra-sinal**

Perigo

Declaração de perigo

H225

Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H315

Provoca irritação cutânea.

H318

Provoca lesões oculares graves.

H335

Pode provocar irritação das vias respiratórias.

declaração de precaução

P210

Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.

P261

Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.

P280

Usar luvas de protecção/protecção ocular/protecção facial.

P305 + P351 + P338

SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

símbolo de perigosidade

Xi

Irritante

Frase(s) - R

R10

Inflamável.

R37/38 Irritante para as vias respiratórias e pele.
 R41 Risco de lesões oculares graves.

Frase(s) - S
 S16 Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.
 S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
 S36 Usar vestuário de protecção adequado.

Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Sinónimos : 1,2-Diethoxyethane
 Formula : C₆H₁₄O₂
 Peso molecular : 118,17 g/mol

No. CAS	No. CE	No. de Index	Classificação	Concentração
1,2-Diethoxyethane				
629-14-1	211-076-1	-	Flam. Liq. 2; Skin Irrit. 2; Eye Dam. 1; STOT SE 3; H225, H315, H318, H335 Xi, R10 - R37/38 - R41	-

Para o pleno texto das DECLARAÇÕES H mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção

Para fogos incipientes ou pequenos usar meios como espuma de álcool, pó seco ou dióxido de carbono. Para grandes fogos aplicar água desde o mais longe possível, usar grandes quantidades de água (inundação) aplicadas como nevoeiro ou spray; córregos sólidos de água podem não ser efectivos. Esfrie todos os depósitos ou vasilhas com grandes e inundantes quantidades de água.

Equipamento especial de protecção a utilizar pelo pessoal de combate a incêndio

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

Outras informações

Os jactos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Precauções individuais

Usar equipamento de protecção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

Precauções ambientais

Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

Métodos e materiais para a contenção e a limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com um produto absorvente não combustível, (por exemplo areia, terra, terra diatomácea, vermiculite) e pôr o líquido dentro de contentores para eliminação de acordo com os regulamentos locais / nacionais (ver secção 13). Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Precauções para um manuseamento seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa.

Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

Condições para uma armazenagem segura

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção individual

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, use um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Manusear com luvas.

Protecção dos olhos

Mascaras de protecção e óculos de segurança.

Protecção do corpo e da pele

Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico claro, líquido

Cor incolor

Dados de segurança

pH dados não disponíveis

Ponto de fusão -74 °C - lit.

Ponto de ebulição 121 °C - lit.

Ponto de inflamação 22 °C - câmara fechada

Temperatura de ignição	dados não disponíveis
Limites de explosão, inferior	dados não disponíveis
Limite de explosão, superior	dados não disponíveis
Pressão de vapor	12,5 hPa a 20 °C
Densidade	0,842 g/cm ³ a 25 °C
Hidrossolubilidade	dados não disponíveis

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Estabilidade química

Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

Matérias a evitar

Agentes oxidantes fortes, Ácidos fortes

Produtos de decomposição perigosos

Produtos perigosos de decomposição formados durante os incêndios. - Óxidos de carbono

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda

DL50 Oral - ratazana - 4.390 mg/kg

Observações: Comportamento: anestésico geral Aparelho gastrointestinal: outras alterações. Rins, ureteres e bexiga urinária: outras alterações.

Corrosão/irritação cutânea

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Grave irritação dos olhos

Sensibilização respiratória ou da pele

dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

dados não disponíveis

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade reprodutiva

Toxicidade reprodutiva - coelho - Oral

Efeitos sobre a fertilidade: Mortalidade post-implantação (por exemplo: nº de implantes mortos ou reabsorvidos por nº total de implantes) Efeitos no embrião ou no feto: Fetotoxicidade (excepto a morte, por exemplo, atrofia do feto). Malformações Específicas do Desenvolvimento: Sistema musculoesquelético

Toxicidade reprodutiva - rato - Oral

Efeitos sobre a fertilidade: Mortalidade post-implantação (por exemplo: nº de implantes mortos ou reabsorvidos por nº total de implantes)

Toxicidade reprodutiva - rato - Oral

Efeitos sobre a fertilidade: Tamanho da ninhada (por ex: nº de fetos por ninhada, medido antes do parto).

Efeitos no recém nascido: Índice de recém nascidos vivos (nº de indivíduos por parto, medido após o nascimento) Efeitos no recém nascido: Estatísticas de crescimento (por exemplo, aumento reduzido do peso)

Efeitos tóxicos no desenvolvimento - rato - Oral

Efeitos no embrião ou no feto: Fetotoxicidade (excepto a morte, por exemplo, atrofia do feto). Efeitos no embrião ou no feto: morte fetal

Efeitos tóxicos no desenvolvimento - rato - Oral

Anomalias Específicas do desenvolvimento: crâniofaciais (incluindo nariz e língua) Malformações Específicas do Desenvolvimento: Sistema musculoesquelético

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única

Inalação - Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

dados não disponíveis

Perigo de aspiração

dados não disponíveis

Efeitos potenciais para a saúde

Inalação	Pode ser perigoso se for inalado. Causa uma irritação no aparelho respiratório.
Ingestão	Pode ser perigoso se for engolido.
Pele	Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Causa uma irritação da pele.
Olhos	Provoca irritação ocular grave.

Informação adicional

RTECS: KI1225000

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Toxicidade

dados não disponíveis

Persistência e degradabilidade

dados não disponíveis

Potencial de bioacumulação

dados não disponíveis

Mobilidade no solo

dados não disponíveis

Avaliação PBT e mPmB

dados não disponíveis

Outros efeitos adversos

dados não disponíveis

13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto

Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Esse material combustível deve ser queimado em um incinerador químico equipado com um pós-combustor e purificador de gases. Observar todos os regulamentos ambientais federais, estaduais e locais. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

ADR/RID

Número ONU: 1153 Classe: 3

Grupo de embalagem: II

Denominação de expedição correcta: ÉTER DIETÍLICO DO ETILENOGLICOL

IMDG

Número ONU: 1153

Classe: 3

Grupo de embalagem: II

EMS-No:

F-E, S-D

Denominação de expedição correcta: ETHYLENE GLYCOL DIETHYL ETHER
Poluente marinho: No

IATA

Número ONU: 1153 Classe: 3 Grupo de embalagem: II
Denominação de expedição correcta: Ethylene glycol diethyl ether

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Esta folha de dados de segurança obedece aos requerimentos da Regulamento (CE) No. 1907/2006

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Texto dos código(s) H e frase(s) R mencionados na secção 3

Eye Dam.	Lesões oculares graves
Flam. Liq.	Líquidos inflamáveis
H225	Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
H315	Provoca irritação cutânea.
H318	Provoca lesões oculares graves.
H335	Pode provocar irritação das vias respiratórias.
Skin Irrit.	Irritação cutânea
STOT SE	Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única
Xi	Irritante
R10	Inflamável.
R37/38	Irritante para as vias respiratórias e pele.
R41	Risco de lesões oculares graves.

Outras informações

Direitos exclusivos, 2010, da Sigma-Aldrich. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam corretas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A Sigma-Aldrich não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar o verso da fatura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

SIGMA-ALDRICHsigma-aldrich.com**FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA**

de acordo com a Regulamento (CE) No. 1907/2008

Versão 4.0 Data de revisão 12.03.2010

Data de impressão 09.09.2010

ENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/MISTURA E DA SOCIEDADE/EMPRESA

Nome do produto	: ACETONITRILA PARA HPLC
Referência do Produto	: 34998
Marca	: Sigma-Aldrich
Companhia	: Sigma-Aldrich Quimica SA Apt Correos 161 P-2810 ALCOBENDAS-MADRID
Telefone	: +35116619977
Número de Fax	: +35116619642
Número de Telefone de Emergência	: +44-(0)-208 762 8322
Email endereço	: eurtechserv@sial.com

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS**Classificação da substância ou da mistura**

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Líquidos inflamáveis (Categoria 2)

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Dérmico (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4)

Irritação ocular (Categoria 2)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Facilmente inflamável. Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Irritante para os olhos.

Elementos da etiqueta**Pictograma****Palavra-sinal**

Perigo

Declaração de perigo

H225

Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H319

Provoca irritação ocular grave.

H302

Nocivo por ingestão.

H312

Nocivo em contacto com a pele.

H332

Nocivo por inalação.

declaração de precaução

P210

Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.

P280

Usar luvas de protecção/vestuário de protecção.

P305 + P351 + P338

SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

símbolo de perigosidade

F

Facilmente inflamável

Xn

Nocivo

Frase(s) - R
 R11 Facilmente inflamável.
 R20/21/22 Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.
 R36 Irritante para os olhos.

Frase(s) - S
 S16 Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.
 S36/37 Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.

Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Sinónimos : Methyl cyanide
 ACN

Formula : C₂H₃N
 Peso molecular : 41,05 g/mol

No. CAS	No. CE	No. de Index	Classificação	Concentração
Acetonitrile				
75-05-8	200-835-2	608-001-00-3	Flam. Liq. 2; Acute Tox. 4; Eye Irrit. 2; H225, H319, H302, H312, H332 F, Xn, R11 - R20/21/22 - R36	-

Para o pleno texto das DECLARAÇÕES H mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção

Para fogos incipientes ou pequenos usar meios como espuma de álcool, pó seco ou dióxido de carbono. Para grandes fogos aplicar água desde o mais longe possível, usar grandes quantidades de água (inundação) aplicadas como nevoeiro ou spray; córregos sólidos de água podem não ser efectivos. Esfrie todos os depósitos ou vasilhas com grandes e inundantes quantidades de água.

Equipamento especial de protecção a utilizar pelo pessoal de combate a incêndio

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

Outras informações

Os jactos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Precauções individuais

Usar equipamento de protecção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

Precauções ambientais

Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

Métodos e materiais para a contenção e a limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com um produto absorvente não combustível, (por exemplo areia, terra, terra diatomácea, vermiculite) e pôr o líquido dentro de contentores para eliminação de acordo com os regulamentos locais / nacionais (ver secção 13).

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM**Precauções para um manuseamento seguro**

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa.

Mantém afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

Condições para uma armazenagem segura

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

Manipular e estocar sob gás inerte.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL**Protecção individual****Protecção respiratória**

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, use um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Manusear com luvas.

Protecção dos olhos

Mascaras de protecção e óculos de segurança.

Protecção do corpo e da pele

Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS**Aspecto**

Estado físico	líquido, claro
Cor	incolor
Odor	acre

Dados de segurança

pH	dados não disponíveis
Ponto de fusão	-48 °C - lit.
Ponto de ebulição	81 - 82 °C - lit.
Ponto de inflamação	2,0 °C - câmara fechada
Temperatura de ignição	523 °C
Limites de explosão, inferior	4,4 %(V)
Limite de explosão, superior	16 %(V)
Pressão de vapor	97,1 hPa a 20,0 °C
Densidade	0,786 g/cm ³ a 25 °C
Hidrossolubilidade	solúvel
Coefficiente de partição n-octanol/água	log Pow: -0,34

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE**Estabilidade química**

Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

Matérias a evitar

ácidos, Bases, Oxidantes, Agentes redutores, Metais alcalinos

Produtos de decomposição perigosos

Produtos perigosos de decomposição formados durante os incêndios. - Óxidos de carbono, óxidos de azoto (NOx), Cianeto de hidrogénio (ácido cianídrico)

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA**Toxicidade aguda**

DL50 Oral - ratazana - 2.460 mg/kg

CL50 Inalação - ratazana - 8 h - 7551 ppm

Observações: Comportamento: alterações do ciclo de sono (incluindo alterações no reflexo geral de postura).

Comportamento: Convulsões ou acção sobre o despoletamento da crise epiléptica. Sangue: hemorragia

DL50 Dérmico - coelho - 2.000 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - coelho - Leve irritação da pele

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Grave irritação dos olhos

Sensibilização respiratória ou da pele

Não provoca sensibilização em animais de laboratório.

Mutagenicidade em células germinativas

dados não disponíveis

Carcinogenicidade

Este produto é ou contém um componente que não é classificável quanto à sua carcinogenicidade segundo sua classificação pela IARC, ACGIH, NTP ou EPA.

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinogénio provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade reprodutiva

dados não disponíveis

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única

dados não disponíveis

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

dados não disponíveis

Perigo de aspiração

dados não disponíveis

Efeitos potenciais para a saúde

Inalação	Nocivo se for inalado. Pode causar uma irritação do aparelho respiratório.
Ingestão	Nocivo por ingestão.
Pele	Perigoso se for absorvido pela pele. Pode causar uma irritação da pele.
Olhos	Causa uma irritação nos olhos.

Sinais e sintomas de exposição

Tratar como envenenamento por cianeto., Ter sempre à mão um estojo de primeiros socorros contra envenenamento por cianeto juntamente com as instruções adequadas., O estabelecimento dos sintomas é geralmente retardado dependendo da conversão a cianeto., Náusea, Vômitos, Diarreia, Dor de cabeça, Vertigem, Erupção cutânea, Cianose, excitação, depressão, Sonolência, juízo prejudicado, Descoordenação, estupor, morte

Informação adicional

RTECS: AL7700000

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Toxicidade

Toxicidade em peixes	CL50 - Pimephales promelas (vairão gordo) - 1.640,00 mg/l - 96 h
Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos.	CE50 - Daphnia magna - 3.600,00 mg/l - 48 h
	NOEC - Daphnia magna - 640 mg/l - 14 d

Persistência e degradabilidade

dados não disponíveis

Potencial de bioacumulação

dados não disponíveis

Mobilidade no solo

dados não disponíveis

Avaliação PBT e mPmB

dados não disponíveis

Outros efeitos adversos

dados não disponíveis

13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS A ELIMINAÇÃO

Produto

Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Observar todos os regulamentos ambientais federais, estaduais e locais. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE**ADR/RID**

Número ONU: 1648 Classe: 3 Grupo de embalagem: II
Denominação de expedição correcta: ACETONITRILIO

IMDG

Número ONU: 1648 Classe: 3 Grupo de embalagem: II EMS-No:
F-E, S-D
Denominação de expedição correcta: ACETONITRILE
Poluente marinho: No

IATA

Número ONU: 1648 Classe: 3 Grupo de embalagem: II
Denominação de expedição correcta: Acetonitrile

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Esta folha de dados de segurança obedece aos requerimentos da Regulamento (CE) No. 1907/2006

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**Texto dos código(s) H e frase(s) R mencionados na secção 3**

Acute Tox.	Toxicidade aguda
Eye Irrit.	Irritação ocular
Flam. Liq.	Líquidos inflamáveis
H225	Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
H302	Nocivo por ingestão.
H312	Nocivo em contacto com a pele.
H319	Provoca irritação ocular grave.
H332	Nocivo por inalação.
F	Facilmente inflamável
Xn	Nocivo
R11	Facilmente inflamável.
R20/21/22	Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.
R36	Irritante para os olhos.

Outras informações

Direitos exclusivos, 2010, da Sigma-Aldrich. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam corretas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A Sigma-Aldrich não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar o verso da fatura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.