

Tendências e Progressos da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil

CARMEN LÚCIA VOIGT
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Tendências e Progressos da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

T291 Tendências e progressos da eletroquímica e eletroanalítica no Brasil [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-85107-36-9
DOI 10.22533/at.ed.369181909

1. Eletroquímica. I. Voigt, Carmen Lúcia.

CDD 541.37

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo do livro e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br E-mail: contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Nos dias atuais estamos diretamente ligados às tecnologias em desenvolvimento. Muitas vezes não nos damos conta de conhecer todos os processos em evolução e nem mesmo todos os produtos desenvolvidos usados em nosso cotidiano. O conhecimento dos métodos e técnicas utilizados auxilia na compreensão dos sistemas modernos que envolvem a ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente.

Relacionando o desenvolvimento à ciência, está a Química, presente em tudo, por isso chamada de ciência central, sendo uma ponte entre outras ciências. Diversos processos tecnológicos usam diretamente relação com a química para avaliação e avanço em suas pesquisas. Dentre suas diversas áreas, encontra-se a Eletroquímica, que estuda o fenômeno da transferência de elétrons para a transformação de energia química em energia elétrica e vice-versa.

A eletroquímica se faz presente em nossa rotina diária incluindo aparelhos tão utilizados como celulares, relógios e computadores, ou seja, quando falamos nestes dispositivos que possuem uma bateria, desconectados de uma fonte de energia elétrica, que seja oriunda de uma fonte geradora, estamos falando em processos relacionados a essa área da química.

Para desenvolvimento tecnológico, a eletroquímica se divide em eletroanalítica que compreende um grupo de métodos analíticos baseado nas propriedades elétricas de um analito em solução. As técnicas eletroanalíticas podem ser utilizadas em caracterizações entre compostos e validação de novos métodos.

Neste volume, organizado para você, apresentamos estudos eletroquímicos de interação entre nanocarreadores e compostos bioativos, estes apresentam elevado potencial terapêutico, mas dificuldade na obtenção de uma forma farmacêutica estável. Neste contexto estudos bioanalíticos empregam a eletroquímica, surgindo uma nova área que está sendo conhecida como Bioeletroquímica.

Além desta nova área de pesquisa, trazemos técnicas de caracterização usadas no estudo do comportamento de células solares fotovoltaicas. O aumento do interesse por aplicações fotovoltaicas tem estimulado intensivas pesquisas em materiais semicondutores que oferecem maior eficiência de conversão para as células solares. Com isso ocorre avanço tecnológico pensando no meio ambiente.

O meio ambiente também se torna foco quando existe a busca de fontes de energias renováveis, sustentáveis e menos agressivas à natureza. Ainda neste volume apresentamos outro ramo muito interessante da eletroquímica: o uso de eletrodos modificados para processos ambientais, a exemplo da reação de eletro-oxidação de glicerol, um subproduto de biocombustível. A redução eletroquímica do CO_2 utilizando novos eletrodos também se trata de estudo ambiental que mostramos neste volume.

Além disso, trazemos neste volume estudos com eletrodo de disco rotatório, um dos dispositivos experimentais mais utilizados no estudo de sistemas eletroquímicos, quando a influência do transporte de massa está presente, sendo trabalhos realizados

com cálculos e esquema numérico. Também são apresentadas tendências de validação de métodos eletroquímicos que visam validar metodologias eletroanalíticas, visando atestar a confiabilidade dos resultados gerados por estas técnicas.

Com base nestes experimentos, convidamos você a aperfeiçoar seus conhecimentos no que se refere à eletroquímica e seus diversos ramos. Os experimentos oportunizam uma nova visão de materiais, processos e técnicas na área, como desenvolvimento de novos sensores e eletrodos modificados, interações eletroquímicas, estudos de caracterizações eletroquímicas, cálculos numéricos e validação de metodologias. Enfim, deduz-se que a eletroquímica tem relação direta com a ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente, uma vez que pode ser utilizada em todas as áreas, tendo diferentes funções, mas com um bem em comum, desenvolver novos materiais, processos, métodos e técnicas para uso do homem em auxílio no seu cotidiano, influenciando direta e indiretamente toda a sociedade.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA INTERAÇÃO ENTRE COMPOSTOS BIOATIVOS E DENDRÍMERO PAMAM IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO	
Anna Caroline Lima Candido Marílya Palmeira Galdino da Silva Emanuela Gomes da Silva Fabiane Caxico de Abreu Galdino Thiago Mendonça de Aquino	
CAPÍTULO 2	18
CARACTERIZAÇÃO MOTT-SCHOTTKY EM CÉLULA FOTOVOLTAICA DE SILÍCIO	
Francisco Marcone Lima Vanja Fontenele Nunes Antonio Paulo Santos Souza Ana Fabíola Leite Almeida Francisco Nivaldo Aguiar Freire	
CAPÍTULO 3	26
ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM TELLURIDE ON CONDUCTIVE GLASS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS	
Raquele Lima Moreira Francisco Nivaldo Aguiar Freire Ana Fabiola Leita Almeida Francisco Marcone Lima Paulo Herbert França Maia Júnior Manuel Pedro Fernandes Graça	
CAPÍTULO 4	36
NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO DE RUTÊNIO PARA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL	
Deracilde Santana da Silva Viégas Deranilde Santana da Silva Ismael Carlos Braga Alves Isaíde de Araújo Rodrigues Aldalea Lopes Brandes Marques	
CAPÍTULO 5	53
UTILIZAÇÃO DE POLIACRILAMIDA-CO-DIALILDIMETILAMÔNIO COMO IMOBILIZADOR DE CUO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	
Ruan Roberto Henriques Jorge Amim Júnior Ana Lucia Shiguihara Robson Valentim Pereira Kênia Silva Freitas	
CAPÍTULO 6	66
CARACTERIZAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO CuO/Cu NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE CO ₂ UTILIZANDO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO	
Ruan Roberto Henriques	

Robson Valentim Pereira
Kênia da Silva Freitas

CAPÍTULO 7	79
ANÁLISE NUMÉRICA DO EFEITO DE REAÇÕES HOMOGÊNEAS NA CORRENTE LIMITE DO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO	
Pedro Henrique Moura Leal	
Oswaldo Esteves Barcia	
Oscar Rosa Mattos	
CAPÍTULO 8	91
CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA ATRAVÉS DE SÉRIES NUMÉRICAS	
Oswaldo Esteves Barcia	
Nathália de Almeida Leite da Silva	
Flávio Vieira Vasques de Sousa	
Pedro Rupf Pereira Viana	
Oscar Rosa Mattos	
CAPÍTULO 9	110
TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS NA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS	
Sthéfane Valle de Almeida	
Andressa Galli	
Maria Lurdes Felsner	
SOBRE A ORGANIZADORA.....	122

CARACTERIZAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO CUO/CU NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO

Ruan Roberto Henriques

Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé, Laboratório de Materiais Poliméricos e Eletroquímica.

Macaé- Rio de Janeiro

Robson Valentim Pereira

Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé, Laboratório de Materiais Poliméricos e Eletroquímica.

Macaé- Rio de Janeiro

Kênia da Silva Freitas

Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé, Laboratório de Materiais Poliméricos e Eletroquímica.

Macaé- Rio de Janeiro

RESUMO: A reação eletroquímica de redução de CO₂ tem ganhado interesse devido à possibilidade de reciclagem de CO₂ em combustíveis renováveis como CH₄, C₂H₂, CH₃OH e C₂H₄, possibilitando uma grande demanda de fontes alternativas de energia. Diante disso, este trabalho tem como objetivo, o estudo das propriedades catalíticas do CuO/Cu para a reação de redução eletroquímica do CO₂, analisando o comportamento da reação frente a variações do eletrólito e da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho. O eletrocatalisador foi preparado pelo método de sol gel e a composição dos catalisadores foi analisada por difração de

raios X, e o estudo da atividade eletroquímica do sistema foi feito imobilizando uma camada ultrafina porosa contendo os catalisadores em um eletrodo policristalino de disco rotatório, cuja velocidade de rotação varia entre 360 a 3600 rpm. O comportamento eletroquímico do catalisador imobilizado foi estudado utilizando técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. Os resultados mostraram que o CuO/Cu desloca o potencial de início da reação para valores mais positivos quando comparados ao Cu metálico apresenta como etapa determinante da reação a transferência de elétrons sobre o eletrodo.

PALAVRAS-CHAVE: Redução eletroquímica, CO₂, óxido de cobre, eletrodo rotatório

ABSTRACT: The electrochemical CO₂ reduction reaction has gained interest due to the possibility of CO₂ recycling in renewable fuels such as CH₄, C₂H₂, CH₃OH and C₂H₄, making possible a great demand of alternative sources of energy. The objective of this work is to study the catalytic properties of CuO/Cu for the electrochemical CO₂ reduction reaction analyzing the behavior of the reaction against electrolyte variations and rotation speed of the working electrode. The electrocatalyst was prepared by the sol gel method and the composition of the catalysts was analyzed by X-ray diffraction, and the study of the electrochemical activity of the

system was made by immobilizing a porous ultrafine layer containing the catalysts in a polycrystalline rotating disk electrode whose velocity rotation ranges from 360 to 3600 rpm. The electrochemical behavior of the immobilized catalyst was studied using cyclic voltammetry and linear scanning voltammetry techniques. The results show that CuO/Cu shifts the initial reaction potential to more positive values when compared to Cu metal, as the reaction determinant of the transfer of electrons on the electrode

KEYWORDS: Electrochemical reduction, CO₂, copper oxide, rotational electrode

1 | INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono é o quarto gás abundante na atmosfera terrestre. Portanto esta naturalmente disponível na nossa atmosfera, mas nas últimas décadas há um aumento gradual na concentração do dióxido de carbono atmosférico. A principal razão para o aumento do dióxido de carbono é o aumento da emissão de gases poluentes provindos da utilização de combustíveis fósseis tem agravado o aquecimento global contribuindo para efeitos climáticos indesejáveis como o efeito estufa, sendo o CO₂ o principal responsável pelos efeitos negativos desse processo (BEER et al., 2010; FRIEDLINGSTEIN et al., 2011; GILLET et al 2011).

O Efeito estufa é a absorção da radiação infravermelha pelos gases atmosféricos resultando no aprisionamento de calor, o que resulta em aquecimento da superfície da Terra – (IPCC, 2007). Como resultado, a temperatura da terra está aumentando com o aumento do gás de efeito estufa.

Há várias formas de eliminar ou reduzir a concentração de dióxido de carbono na atmosfera. Entre elas incluem a captura e sequestro de dióxido de carbono (SHI et al., 2015; SANNA, et al., 2014), fontes de energia alternativas livre de emissões de carbono e a conversão do dióxido de carbono em diferentes produtos (SONG, 2002; KAUFFMAN et al., 2015; BERARDI et al., 2014; GOEPPERT et al., 2014; COSTENTIN et al., 2013)

Dentre os métodos de conversão do dióxido de carbono em outros reagentes estão o método fotoquímico, bioquímico, reforma a seco e o método eletroquímico (APPEL et al., 2013; KUMAR et al., 2012; WANG et al., 2012)

Entre esses processos relatados, a redução do dióxido de carbono por meios eletroquímicos oferece vantagens em relação a outros processos, desde que a eletricidade possa ser obtida através de fontes de energia de renováveis (AZUMA et al., 1990; HALMANN et al. 1999; SCIBIOH et al. 2004; MIKKELSEN et al., 2010).

O processo de eletrorredução do dióxido de carbono é caracterizado pela sua grande viabilidade devido ao baixo custo energético e seletividade na formação dos produtos. E de acordo com dados da literatura, o processo eletrocatalítico apresenta diversos fatores de influência, como o material de escolha para o eletrodo, o eletrólito, a pressão de CO₂ (KUDO et al., 1993; HARA et al, 1995; KANECO et al., 1998), o pH, a temperatura e o potencial aplicado. (JITARU et al, 1996; KANECO et al., 1998; OGURA

et al, 1999; SANCHEZ-SANCHEZ *et al*, 2001; FERREIRA, 2011;).

A redução eletroquímica do CO₂ pode originar vários produtos que dependem do material que é constituído o eletrodo metálico, onde cada metal apresenta certa seletividade (HALMANN *et al.*, 1999). Dependendo do material do eletrodo podem-se gerar diferentes produtos, por exemplo, catalisadores a base de Pt, Ni, Fe, Al, Ga e Ti, o principal produto é o CO (HORI, 1990; MURATA e HORI, 1991)

Catalisadores a base de Au, Ag, Zn, Cu produzem CO com alta eficiência de corrente, sendo que o Cu pode prosseguir a redução do CO a hidrocarbonetos como metano e etileno (KANEKO, *et al.*, 2002), aldeídos e cetonas com boa eficiência (MIKKELSEN *et al.*, 2010) quanto mais negativo se torna o potencial (KANEKO *et al.*, 2009). Porém, a eficiência de formação dos produtos depende além da estrutura e material do eletrodo, da temperatura, pH, pressão de CO₂, tipo e estado do eletrólito e potencial aplicado (KANEKO *et al.*, 2002 ; BAGOTSKY *et al.*, 2006 ; INNOCENT *et al.*, 2009 ; JÉSUS-CARDONA *et al.*, 2001 ; KANEKO *et al.*, 2007 ; BENSON *et al.*, 2009).

Eletrocatalisadores com alta área superficial como os óxidos também tem sido utilizados para a redução eletroquímica de CO₂. Catodos contendo Ga₂O₃, apresentaram alta seletividade para reduzir CO₂ em ácido fórmico (HCOOH) com uma eficiência faradáica de cerca de 80 % pelo método eletroquímico (SEKIMOTO *et al*, 2014), já materiais contendo complexos de rutênio e RuO₂ modificados com nanotubos de TiO₂, também tem sido utilizados para reduzir CO₂ em CH₃COOH (BEGUM, 2007). Estudos recentes mostraram que nanopartículas de ouro apresentaram grande eficiência energética, como os compostos macrocíclicos de níquel e paládio. (LATES *et al*, 2013; KHOSHRO *et al*, 2013). Le *et al* (2011) estudaram a redução direta de CO₂ para CH₃OH em filmes finos de óxido de cobre eletrodepositado e observaram uma eficiência faradáica de até 38 %, sugerindo que espécies de Cu (I) podem desempenhar um papel fundamental na atividade do eletrodo e seletividade para CH₃OH. Lebedeva *et. al* (2010) estudaram a reação de redução de CO₂ em eletrodos de PtWO₃/C e observaram que a presença do óxido diminui a adsorção de espécies como CO em comparação a platina.

Os óxidos metálicos são interessantes por apresentarem maior seletividade para álcoois, possivelmente por apresentarem todos os sítios necessários para a reação, ou seja, os sítios para a redução do CO₂ a CO e os sítios com hidrogênio adsorvido.

2 | OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foi o de estudar as propriedades eletrocatalíticas dos eletrocatalisadores contendo CuO/Cu e Cu metálico, a fim de comparação, para a reação de redução eletroquímica do CO₂, analisando o comportamento frente à variações do eletrólito e da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho utilizando um eletrodo de disco rotatório.

3 | METODOLOGIA

3.1 Preparação do suporte de óxido e da mistura

O suporte CuO foi preparado utilizando o método de sol gel, similar ao descrito previamente (SUFFREDINI et al., 2009; McLEOD, et al., 2005; CALEGARO, et al., 2006). O acetilacetonato de cobre foi dissolvido em álcool isopropílico (Synth) e ácido acético (Vetec), na proporção de 3:1 (v:v). Em seguida, a solução de sol gel foi submetida a um tratamento ultrasônico para favorecer a sua estabilização e a completa dissolução dos precursores. Posteriormente, o solvente foi vagorosamente evaporado, a uma temperatura de aproximadamente 50 °C. Neste processo, as cadeias poliméricas do xerogel foram degradadas para formar óxido de cobre após a eliminação dos resíduos orgânicos e água. O produto resultante foi submetido a um tratamento térmico final a 400 °C por 1 h.

3.2 Caracterização do eletrocatalisador

Os experimentos de difração de Raios X foram realizados em um difratômetro universal URD-6 Carl Zeiss-Jena operando com radiação Cu K α ($\alpha = 0,15406$) gerado a 30 kV e 15 mA. A varredura foi feita a 1° min⁻¹ entre valores de 2 Θ de 30 a 65°. A equação de Scherrer's foi utilizada para calcular o tamanho de cristalito (KLUG E ALEXANDER, 1986

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (1)$$

onde t é o tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração; K é a constante de proporcionalidade, λ o comprimento de onda da radiação; β largura a meia altura e θ ângulo de difração.

3.3 Célula eletroquímica e preparação do eletrodo

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho era composto pelo catalisador depositado em uma camada ultrafina sob carbono pirolítico (com 3,0 mm de diâmetro e 0,070 cm²) de um eletrodo de disco rotatório (RDE). Uma suspensão aquosa de 1,0 mg mL⁻¹ do catalisador foi preparada por dispersão em ultrassom em metanol. Uma alíquota de 10 μ L dessa suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico e, em seguida, o solvente foi evaporado em um dessecador. Depois disso, uma alíquota de 10 μ L de solução de Nafion® (0.05 wt.%, DuPont) foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação das partículas do catalisador no carbono pirolítico (SCHMIDT et al., 2001)

Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl como referência.

3.4 Estudo eletroquímico e redução de CO₂

O comportamento eletroquímico dos catalisadores foi acompanhado através da técnica de voltametria de varredura linear, cujos potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato da Autolab. Todas as soluções foram preparadas com água purificada Milli-Q. Como eletrólito suporte utilizou-se sulfato de lítio (Li₂SO₄), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfato de potássio (K₂SO₄) (Vetec), todos com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹. Os eletrólitos foram saturados com os gases puros argônio e CO₂ dependendo do experimento. As curvas de polarização da reação de redução de CO₂ foram obtidas com um RDE em varias velocidades de rotação (360, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm), usando um sistema de rotação da (RRDE 3A Rotating Ring Disk Electrode Apparatus), em um intervalo de potencial de 1,0 a 2,0 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

Os dados de difração de raios X obtidos para o eletrocatalisador CuO/Cu mostraram que o material é formado por Cu metálico com tamanho de partícula de 5 nm, calculado pela equação de Scherrer (Equação 1) e óxido de cobre (II).

4.2 Curvas corrente-potencial para a redução de CO₂

A Figura 1 mostra a atividade eletrocatalítica para os eletrocatalisadores, Cu metálico, CuO/Cu e CuO.

Observa – se que os potenciais de início da reação de redução de CO₂ para os eletrocatalisadores Cu, CuO/Cu e CuO são respectivamente -1,34 V, -1,02 V, e -0,88 V ,ou seja, deslocamento dos potenciais para valores mais positivos. Esse comportamento indica uma melhora da atividade catalítica para a mistura CuO/Cu quando comparado aos outros materiais. Tal comportamento pode ser entendido como uma contribuição do efeito sinérgico entre as espécies presentes no catalisador (ANGCHUN et al., 2014).

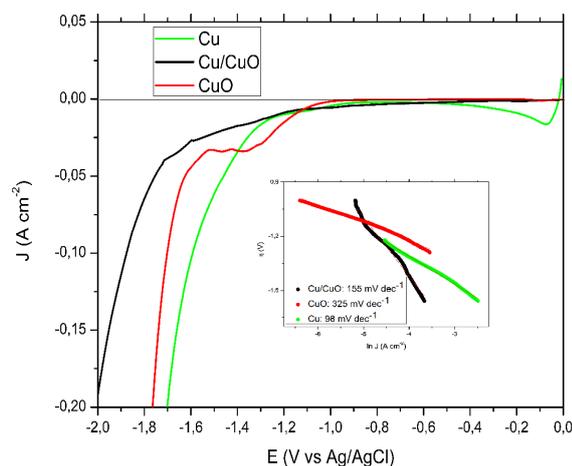


Figura 1. Curvas de polarização em estado estacionário no intervalo 1,0 a -2,0 V em atmosfera de CO_2 para os catalisadores. Eletrólito: K_2SO_4 0,1 mol/L a 25°C , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A corrente foi normalizada pela área geométrica

O efeito do potencial nas densidades de correntes para a redução de CO_2 pode ser avaliado pelos coeficientes de Tafel, obtidos na aplicação da equação 2.

$$\eta = A \ln(j) \quad (2)$$

Sendo η , o sobrepotencial, A , o coeficiente de Tafel, e j , a densidade de corrente.

No insert da Figura 1 observa-se que pelas curvas de Tafel obtidas na região de redução de CO_2 , que o processo catalítico segue mecanismos bem distintos, pois os valores dos coeficientes são alterados significativamente. O valor do coeficiente obtido na mistura é intermediário ao dos componentes do catalisador, e isso pode ser devido ao fato de que diferentes processos, como a evolução de hidrogênio, oxidação do Cu e a redução de CO_2 , ocorrem na superfície do eletrodo de modo simultâneo nesta região de potencial. A velocidade da reação eletroquímica de redução de CO_2 nos eletrodos é governada por diferentes processos, tais como a adsorção, dessorção, cinética e difusão, o que pode afetar os valores dos coeficientes de Tafel. O alto valor dos coeficientes de Tafel para os catalisadores CuO e CuO/Cu sugerem que o processo limitante de velocidade possa ser a transferência de elétrons no processo.

4.2.1 Efeito do eletrólito

A Figura 2 mostra o comportamento de corrente – potencial obtida para o eletrocatalisador CuO/Cu em eletrólitos diferentes, saturados com Ar e CO_2 .

Observa-se que o uso do eletrólito contendo íons K^+ desloca o potencial para valores mais positivos, bem como a inibição da reação de desprendimento de hidrogênio, seguindo dos íons Na^+ e por último Li^+ . Este resultado é uma consequência do efeito de hidrofobicidade do cátion constituinte do sal. Esse comportamento é esperado, pois quanto maior o cátion, menos hidratado ele estará e, portanto, é mais facilmente

adsorvido na superfície do eletrodo (BLAJENI 1992; MURATA *et al* 1991; KANECO *et al* 1999; KANECO *et al*, 2002; YANO, 2008). Uma vez adsorvido, o cátion facilitará a seletividade dos produtos formados, a densidade de corrente e a eficiência energética (THORSON *et al.*, 2013).

A variação da seletividade do produto com a espécie catiônica pode ser racionalizada em termos da distribuição do potencial na superfície do eletrodo. O potencial de carga zero (PZC) do Cu varia e -0,3 a -0,7 V e durante a reação o potencial se torna mais negativo do que o PZC. Essa diferença de potencial afeta a densidade de corrente de transferência de carga, modificando a adsorção das espécies e conseqüentemente a formação dos produtos da reação (MURATA *et al.*,1991).

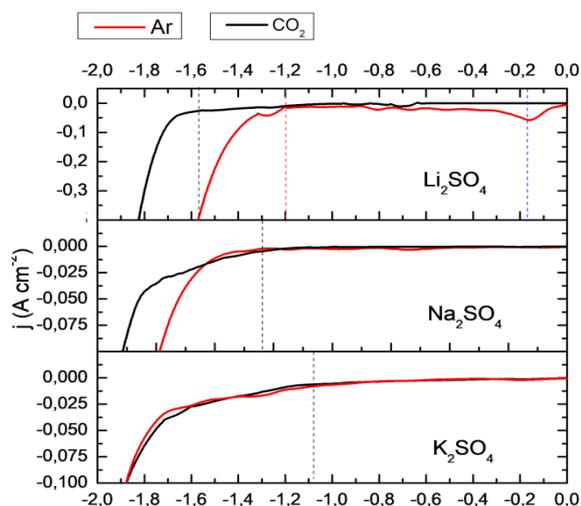


FIGURA 2: Voltametria linear de varredura no sentido catódico no intervalo 1,0 a - 2,0 V para CuO/Cu em atmosfera de Ar e CO₂ em diferentes eletrólitos 0,1 mol L⁻¹, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$. A corrente foi normalizada pela área geométrica

4.2.2 Efeito da velocidade de rotação

A variação da velocidade de rotação do eletrodo de trabalho, utilizando o método do eletrodo de disco rotatório, fornece informações a respeito da cinética de reação eletroquímica. O eletrodo de disco rotatório funciona basicamente em regime de convecção forçada, o que aumenta o transporte de substâncias eletroativas ao eletrodo, produzindo maiores densidades de corrente e, conseqüentemente, maior sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados (BRETT e BRETT, 1993).

A Figura 3 mostra a resposta de corrente-potencial a 25°C obtida em solução de K₂SO₄ saturada com CO₂ para (a) CuO/Cu, (b) Cu e CuO em eletrodo de disco rotatório em diferentes velocidades de rotação, $0 \leq \omega \leq 3600 \text{ rpm}$.

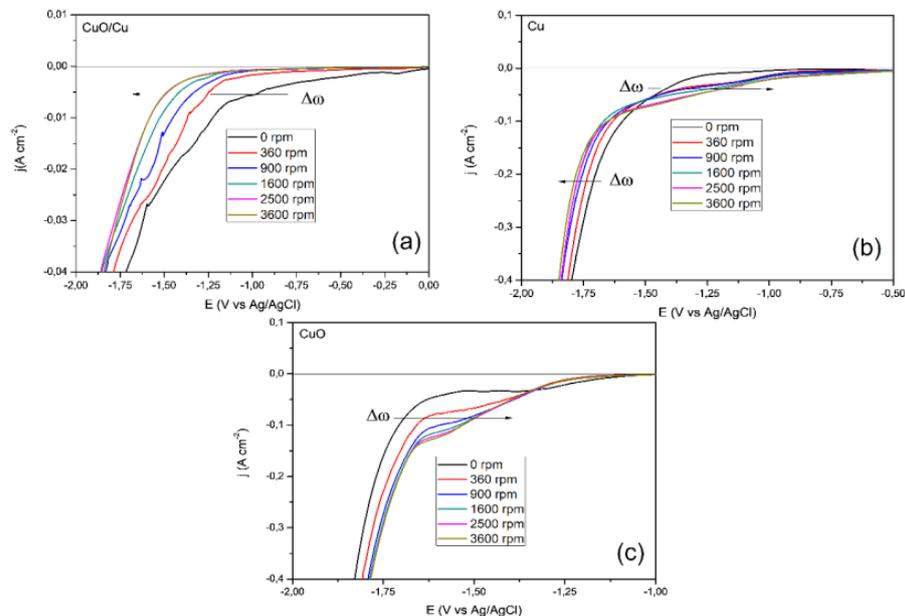


Figura 3. Curvas de polarização de uma solução de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) saturada com CO_2 a diferentes velocidades de rotação do eletrodo de trabalho (a) CuO/Cu, (b) Cu e (c) CuO

Para a Figura 3(a) observa-se que a reação de redução eletroquímica do CO_2 não apresenta dependência de processos difusivos, pois com o aumento de concentração de espécies na superfície do eletrodo por convecção, a corrente diminui, e o potencial de redução é deslocado para valores mais negativos. Esse comportamento só é observado para o eletrodo de Cu em potenciais mais negativos que $-1,51 \text{ V}$, onde a reação de evolução de hidrogênio (RHE) se manifesta mais significativamente, o que pode ser explicado pelo fato de que a eletrodessorção de CO_2 forma espécies solúveis, deixando os sítios ativos livres para a RHE. Como a velocidade de rotação do eletrodo aumenta, a concentração na interface estudada também aumenta, causando uma perda parcial dos sítios ativos para a RHE que só é alcançada a potenciais mais negativos. Para o óxido puro (Figura 3(c)), a dependência da velocidade de rotação só aparece em potenciais mais negativos, em aproximadamente $-1,34 \text{ V}$, onde o aumento da velocidade de rotação leva a um aumento da corrente e redução, sugerindo que a evolução de hidrogênio é suprimida neste catalisador.

A densidade total de corrente para a eletrorredução de CO_2 em eletrodos de disco rotatório está relacionada à densidade de corrente cinética e à densidade de corrente limite difusional da fronteira hidrodinâmica (VARGAS et al, 2012), combinada com a difusão do reagente no filme de Nafion[®]. Utilizando a camada ultrafina porosa, a camada de Nafion não influencia na densidade total de corrente na redução, dependente apenas da corrente cinética e difusional dos reagentes através da camada hidrodinâmica (camada de Nernst).

Nestas circunstâncias a corrente limite difusional pode ser descrita pela equação de Levich (LEVICH, 1962; BARD e FAULKNER, 1980) (equação 3), que tem a forma:

$$i_d = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad (3)$$

onde A é a área geométrica do eletrodo, D o coeficiente de difusão, C a solubilidade do CO_2 no eletrólito, ν é a viscosidade cinemática do eletrólito e ω a velocidade de rotação em rpm. Esta equação estabelece que a densidade de corrente limite difusional seja diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade angular de rotação do eletrodo, quando os demais parâmetros permanecem constantes.

A partir dos valores de corrente limite difusional para a curva de polarização para os catalisadores Cu, CuO e CuO/Cu, Figura 3 e da equação de Levich, foi possível construir os diagramas de Levich para a reação de redução de CO_2 apresentado na Figura 4 (a) e (b).

Observa-se pelos diagramas de Levich que os catalisadores seguem perfis distintos de dependência no transporte de massa. Para o Cu metálico, Figura 4 (a), os diagramas obtidos em $-0,82\text{ V}$ (diagrama em vermelho) mostram que para valores nulos de $\omega^{1/2}$, a reta apresenta um valor de corrente limite bem próximo à zero, obedecendo ao comportamento de Levich, caracterizando um processo difusivo. Para maiores valores de potenciais (diagrama em azul), o processo não obedece à equação de Levich, determinando assim um processo de transferência de elétrons de maior importância. Nota-se também um desvio do comportamento linear sugerindo que a etapa determinante de velocidade do processo de redução seja mista entre a difusão e uma limitação cinética da reação química de evolução de H_2 que ocorre simultaneamente com a reação principal.

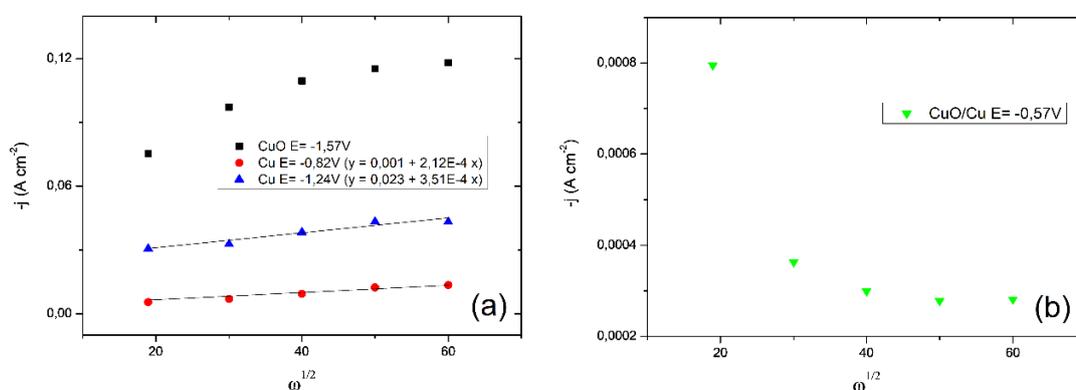


Figura 4: Curva de Levich obtida a partir das curvas do eletrodo de disco rotatório da figura 4 com os catalisadores e potenciais indicados no gráfico.

Tanto para o catalisador CuO (diagramas em preto, da Figura 4(a) quanto para o CuO/Cu (Figura 4(b)), o comportamento de levich também não é obedecido, o que pode estar caracterizando um mecanismo de reação limitado pela transferência de elétrons no processo para esses materiais.

Essa diferença de comportamento cinético corrobora com a ideia de que o mecanismo de reação de redução eletroquímica de CO_2 para o catalisador CuO/Cu é diferente e pode ser devido ao efeito sinérgico entre o óxido e o cobre metálico como já observado em outros trabalhos (LAN et al., 2014).

5 | CONCLUSÃO

O estudo eletroquímico do catalisador CuO/Cu apresentou resultados significativos no que se refere ao início da reação de redução de CO₂. O comportamento cinético avaliado pela equação de Tafel e pela curva de Levich apontou para um mecanismo de reação limitado pelo processo de transferência de elétrons. O eletrólito tem influência sobre a taxa de reação de desprendimento de hidrogênio, e isso é destacado pela relação entre o potencial de redução e o grau de hidratação dos diferentes eletrólitos utilizados.

REFERÊNCIA

APPEL, A.M, BERCAW, J.E, BOCARSLY, A.B, DOBBEK, H, DUBOIS, D.L, DUPUIS, M, FERRY, J.G, FUJITA, E, HILLE, R, KENIS, P.J. A, KERFELD, C.A, MORRIS, R.H, PEDEN, C.H.F, PORTIS, A.R, RAGSDALE, S.W, RAUCHFUSS, T.B, REEK, J.N.H, LSEEFELDT, L.C, THAUER, R.K, WALDROP, G.L. **Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO₂ Fixation**. Chem.Rev.113, 6621–6658, 2013.

AZUMA, M.; HASHIMOTO, K.; HIRAMOTO, M.; WATANABE, M.; SAKATA, T. **Electrochemical reduction of carbon dioxide on various metal electrodes in low-temperature aqueous KHCO₃ media**. J. of Electroche. Soc., v.137, p. 1772-1778, 1990.

BAGOTSKY, V.S. **Reactions at non consumable electrodes**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006.

BARD, A.J, FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**, John Wiley, Sons, New York, 1980).

BEER, C, REICHSTEIN, M, TOMELLERI, E, CIAIS, P, JUNG, M, CARVALHAIS, N, RODENBECK, C, ARAIN, M.A, BALDOCCHI, D, BONAN, G.B, BONDEAU, A, CESCATTI, A, LASSLOP, G, LINDROTH, A, LOMAS, M, LUYSSAERT, S, MARGOLIS, H, OLESON, K.W, ROUPSARD, O, VEENENDAAL, E, VIOVY, N, WILLIAMS, C, WOODWARD, F.I, PAPAIE, D. **Terrestrial Gross Carbon Dioxide Uptake: Global Distribution and Covariation with Climate**. Science 329, 834–838, 2010.

BENSON, E.R.; KUBIAK, C.P.; SATHRUM, A.J.; SMIEJA, J.M. **Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels**. Chem. Soc. Reviews, v.38, p.89-99, 2009.

BERARDI, S, DROUET, S, FRANCAS, L, GIMBERT-SURINACH, C, GUTTENTAG, M, RICHMOND, C, STOLL, T, LLOBET, A. **Molecular artificial photosynthesis**, Chem. Soc.Rev. 43, 7501–7519, 2014.

BRETT, C.M.A, BRETT, A.M.O, *Electrochemistry principles methods and applications*, Oxford University, Press, New York, 1993.

CALEGARO, M.L, SUFFREDINI, H.B, MACHADO, S.A.S, AVACA, L.A. **Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol–gel method**. J. Power Sources 156 (2006) 300-305.

COSTENTIN, C, ROBERT, M, SAVEANT, J.-M. **Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide**, Chem. Soc. Rev. 42, 2423–2436, 2013.

ETHIRAJ, A. S, KANG, D. J. **Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method**. Nanoscale research letters, 7(1), 70, 2012.

FERREIRA, L. H. -Tese de doutorado, **Eletroredução de CO₂ para Geração de Metanol, Etanol e**

FRIEDLINGSTEIN,P, SOLOMON,S, PLATTNER,G.K, KNUTTI,R, CIAIS,P, RAUPACH,M.R. **Long-term climate implications of twenty-first century options for carbon dioxide emission mitigation.** Nature Clim. Change 1, 457-461, 2011.

GILLETT, N.P, ARORA,V.K, ZICKFELD,K, MARSHALL,S.J. MERRYFIELD, A.J. **Ongoing climate changes following a complete cessation of carbon dioxide emission.** Nat.Geosci.4, 83–87), 2011.

GOEPPERT, A, CZAUN, M, JONES, J.-P, SURYA PRAKASH, G.K, OLAH, G.A. **Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop,** Chem.Soc. Rev. 43, 7995–8048, 2014.

HALMANN, M. M.; STEINBERG, M. **Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: science and technology.** USA: Boca Raton: Lewis, 1999.

HARA, K, KUDO, A, SAKATA, T. **Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte.** Journal of Electroanalytical Chemistry 391, 141-147, 1995.

HORI, Y, MURATA, A. **Electrochemical evidence of intermediate formation of adsorbed CO in cathodic reduction of CO₂ at a nickel electrode,** Electrochim.Acta 35, 1777–1780, 1990.

IPCC.. Glossary: IPCC Fourth Assesment Report: Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007.

JÉBUS-CARDONA, H.; MORAL, C.; CABRERA, C.R. **Voltametric study of CO₂ reduction at Cu electrodes under different KHCO₃ concentrations, temperatures and CO₂ pressures.** J. of Electroanalytical Chem., v.513, p.45-51, 2001.

JITARU, M. **Electrochemical carbon dioxide reduction - fundamental and applied topics (review).** Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, v.42, n.4, p.333- 344, 2007.

KANECO, S, IIBA, K, OHTA, K, MIZUNO, T, SAJI, A. **Electrochemical reduction ofCO₂at an Ag electrode in KOH-methanol at low temperature,** Electrochim. Acta 44, 573–578, 1998.

KANECO, S, IIBA, K, OHTA, K, MIZUNO, T, SAJI, A. **Electrochemical reduction of CO₂ on an in KOH plus methanol at low temperature,** J. Electroanal. Chem.441, 215–220, 1998.

KANECO, S; HIEI, N.; XING, Y; KATSUMATA, H.; OHNISHI, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. **Electrochemical conversion of carbon dioxide to methane in aqueous NaHCO₃ solution at less than 273 K.** Electrochimica Acta, v. 48, p. 51-55, 2002.

KANECO, S.; IIBA, K.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T. **Effect of sodium cation on the electrochemical reduction of CO₂ at a copper electrode in methanol.** J. of Solid State Electrochem., v.11, p.490-495, 2007.

KANECO, S.; UENO, Y.; KATSUMATA, H. **Photoelectrochemical reduction of CO₂ at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol.** Chem. Engineering J., v.148, p.57-62, 2009.

KUDO, A, NAKAGAWA, S, TSUNETO, A, SAKATA, T. **Electrochemical reduction of high-pressure CO₂ on Ni electrodes.** J. Electrochem. Soc. 140 1541–1545, 1993.

KLUG,H, ALEXANDER, L. **X-ray Diffraction Procedures**, 2nd ed., John Willey & Sons, New York, 1954.; E.W. Nuffield, X-ray Diffraction Methods, John Willey & Sons, New York, 1986.

- LAN, Y, MA, S, LU, J, KENIS, P. J. **Investigation of a Cu (core)/CuO (shell) catalyst for electrochemical reduction of CO₂ in aqueous solution.** *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 7300-7308, 2014.
- LATES, V A, FALCH, A, JORDAAN, R, PEACH, R.J, KRIEK. **An electrochemical study of carbon dioxide electroreduction on gold-based nanoparticle catalysts,** *Electrochimica Acta* v.128 p.75-94, 2014.
- LEBEDEVA, N. P.; ROSCA, V.; JANSSEN, G.J.M. **CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported PtWO₃ catalyst.** *Electrochimica Acta* v. 55, p. 7659–7668, 2010.
- MIKKELSEN, M, JORGENSEN, M, KREBS, F. C. **The teraton challenge: A review of fixation and transformation of carbon dioxide.** *Energy & Environmental Sci.*, v.3, p. 43-81, 2010.
- MURATA, A, HORI, Y. **Electrochemical reduction of CO₂ to CO at Ni electrodes modified with CD.** *Chem. Lett.* 181–184, 1991.
- KAUFFMAN, D.R, THAKKAR,J, SIVA, R, MATRANGA, C, OHODNICKI, P.R, ZENG, C, JIN,R, **Efficient electrochemical CO₂ conversion powered by renewable energy.** *Appl. Mater. Interfaces* 7 15626–15632, 2015.
- KHOSHRO,H. ZARE* H.R.; GORJI, A. **A study of the catalytic activity of symmetric and unsymmetric macrocyclic [N42–] coordinated nickel complexes for electrochemical reduction of carbon dioxide.** *Electrochimica Acta* v.128 p.62-67, 2014.
- KUMAR, B, LLORENTE, M, FROEHLICH, J, DANG, T, SATHRUM, A, KUBIAK, C.P. **Photo- chemical and photoelectrochemical reduction of CO₂,** in: M.A.Johnson,T. J. Martinez(Eds.),*Annual Review of Physical Chemistry*,63, pp.541–569, 2012.
- LEVICH, V.J. **Physicochemical Hydrodinamica,** Prentice Hall, Englewood Cliffs, New, 1962.
- LI, C. W, KANAN, M. W. **CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films.** *Journal of the American Chemical Society*, 134(17), 7231-7234, 2012.
- MCLEOD, E.J, BIRSS, V.I. **Sol–gel derived WOx and WOx/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications.** *Electrochim. Acta* 51 (2005) 684-693
- MURATA A.; Y. HORI,. **Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO₂ and CO at a Cu Electrode).** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64, 123 (1991).
- OGURA, K. **Electrochemical reduction of carbon Dioxide with electrode mediator and homogeneous catalysts** – Department of applied chemistry, Yamaguchi University. Qu, J. *Electrochimica Acta* 50 3576–3580, 2005.
- PAULUS, U.A, SCHMIDT, T.J, GASTEIGER,H.A, BEHM, R.J, **Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study.** *J. Electroanal. Chem.* 495, 134, 2001.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ,C. M. V, MONTIEL, D. A, TRYK, A. **Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation.** *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp. 1917–1927, 2001.
- SANNA, A, UIBU, M, CARAMANNA, G, KUUSIK, R, MAROTO-VALER, M.M, **A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂,** *Chem. Soc. Rev.* 43, 8049–8080, 2014.
- SCIBIOH, M.A.; VISWANATHAN, B.. **Electrochemical reduction of carbon dioxide: A status**

report. *Proc. Indian Natn Sci. Acad.* 70 A(3): p.407-462. 2004.

SEKIMOTO, T.; DEGUCHI, M.; YOTSUHASHI, S.; YAMADA, Y.; MASUI, T.; KURAMATA, A.; YAMAKOSHI, S. **Highly selective electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH on a gallium oxide cathode.** *Electrochemistry Communications*. V. 43, June, Pages 95–9. 2014.

SHI, J, JIANG, Y, JIANG, Z, WANG, X, ZHANG, S, HAN, P, YANG, C. **Enzymatic conversion of carbon dioxide,** *Chem. Soc. Rev.* 44, 5981–6000, 2015.

SUFFREDINI, H.B, SALAZAR-BANDA, G.R, AVACA, L.A. **Carbon supported electrocatalysts prepared by the sol-gel method and their utilization for the oxidation of methanol in acid media.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; v. 49, n. 2, p. 131-136, 2009.

SONG, C. **CO₂ conversion and utilization: An Overview.** In ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2-30, 2002.

THORSON, M.R; SILL, K.I; KENIS, P.J.A. **Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO₂ to CO.** *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (1) F69-F74, 2013.

VARGAS, R.; BORRÁS, C.; MOSTANY, J.; SCHARIFKER, B. R. **Kinetics of Surface Reactions on Rotating Disk Electrodes.** *Electroch. Acta*, v.80, p. 326-333, 2012.

WANG, W, WANG, S.P, MA, X.B, GONG, J.L. **Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide.** *Chem.Soc.Rev.*40, 3703–3727, 2011.

YANGCHUN, LA; SICHAO, MA; LUN, J; KENIS, P.J.A. **Investigation of a Cu(core)/CuO(shell) Catalyst for Electrochemical Reduction of CO₂ in Aqueous Soutlion,** *Int. J. Electrochem. Sci.*,9, 7300 -7308, 2014.

YANO, J.; YAMASAKI, S. **Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene formation.** *J. of Applied Electrochem.* , v.38, p.1721-1726, 2008.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT: Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação lato sensu; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-36-9

