

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

UTILIZAÇÃO DE POLIACRILAMIDA-CO-DIALILDIMETILAMÔNIO COMO IMOBILIZADOR DE CUO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂

Ruan Roberto Henriques

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

Macaé- Rio de Janeiro

Jorge Amim Júnior

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

Macaé- Rio de Janeiro

Ana Lucia Shiguihara

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 Silva Freitas

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

Macaé- Rio de Janeiro

RESUMO: As membranas poliméricas utilizadas em eletrocatalise devem ter propriedades estruturais e morfológicas que permitam uma melhora tanto na condutividade, quanto na velocidade de transferência de elétrons,

promovendo uma melhor seletividade na formação de produtos da reação. Sendo assim, o polímero poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio) (PAADDA), foi utilizado como imobilizador do óxido de cobre (II) para o estudo da reação de redução do CO₂. O PAADDA é um copolímero policationico, muito utilizado na preparação de membranas de troca aniônica em células a combustível, caracterizado pela presença de um grupo quaternário de amônio.

PALAVRAS-CHAVE: redução eletroquímica do CO₂, CuO, PAADDA

ABSTRACT: The polymer membranes used in electrocatalysis should have structural and morphological properties that allow an improvement in both the conductivity and the electron transfer rate, promoting a better selectivity in the formation of reaction products. Therefore, the polyacrylamide-co-diallyldimethylammonium polymer (PAADDA) was used as immobilizer of copper (II) oxide for the study of the CO₂ reduction reaction. PAADDA is a polycationic copolymer, widely used in the preparation of anion exchange membranes in fuel cells, characterized by the presence of a quaternary ammonium group.

KEYWORDS: electrochemical CO₂ reduction, CuO, PAADDA

1 | INTRODUÇÃO

A elevada demanda por combustíveis fósseis, ocasionada pelo desenvolvimento da sociedade, tem contribuído para a crescente concentração de CO_2 na atmosfera. A emissão global de 35 a 40 gigatoneladas do gás por ano traz sérios prejuízos ao meio ambiente, em decorrência de variações climáticas oriundas do efeito estufa (BAUER et al., 2013). Segundo a *United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), órgão internacional para avaliação das mudanças climáticas, é necessário à redução de 50 a 85% da emissão global de CO_2 até 2050, para limitar o aumento da temperatura média global a 2,0-2,4°C (KUMAR et al., 2016). Várias estratégias têm sido investigadas para reduzir a concentração de CO_2 , sendo as mais utilizadas àquelas que, além de capturar o gás, convertem em produtos com aplicação industrial. Dentre essas estratégias pode ser citada a reforma a seco, o método fotoquímico, bioquímico e eletroquímico, sendo este último o mais interessante, desde que a eletricidade seja obtida de fontes renováveis (AZUMA et al., 1990; HALMANN; STEINBERG, 1999; SCIBIOH; VISWANATHAN, 2004; MIKKELSEN et al., 2010).

A redução eletroquímica do CO_2 promove a formação de vários produtos como CO, metano, etileno, etanol, n-propanol, aldeídos, metanol e glicóis, que podem ser utilizados como insumos nas mais diversas áreas (JHONG et al., 2013; SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2001). Somado a isso, o baixo custo energético e seletividade na formação dos produtos torna o método de eletrorredução muito vantajoso. Porém, vários fatores influenciam o processo como o material de escolha do eletrodo, o eletrólito, o pH, a temperatura, o potencial aplicado (JITARU et al., 2007; OGURA et al., 1989; SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2001) e a pressão de CO_2 (HARA et al., 1995).

A seletividade na formação dos produtos é dependente dos materiais que constituem o eletrodo, podendo ser variada a sua composição, como metais, óxidos, nanopartículas, dentre outros. Dependendo do metal utilizado no eletrodo, produtos distintos são obtidos (HALMANN; STEINBERG, 1999). Catalisadores a base de Ag, Au, Zn, Pb reduzem o CO_2 a ácido fórmico e/ou CO, enquanto que os catalisadores Fe, Co, Rh, Ni, Pd e Pt levam a geração de hidrogênio gasoso (HARA et al., 1995).

Os estudos de redução de CO_2 utilizando eletrodos de cobre foram intensificados na década de 90, em virtude dos resultados promissores alcançados (HARA et al., 1995; TERUNUMA et al., 1997). Ohya e colaboradores (2009) investigaram a redução do CO_2 sobre eletrodos de CuO e Cu_2O suportados em pó de zinco e em meio de etanol e hidróxido de potássio, observando produção de H_2 , CO e ácido fórmico. Outro trabalho avaliou o uso de eletrodos de cobre com filmes espessos de Cu_2O para a redução de CO_2 a baixo sobrepotencial, verificando a formação de CO, metano, eteno, etano e ácido fórmico com sobrepotencial menor que 0,4 V (LI; KANAN, 2012). A utilização de óxidos metálicos é interessante por exibirem maior seletividade para álcoois, possivelmente por apresentarem todos os sítios necessários para a reação, ou seja, os sítios para a redução do CO_2 a CO e os sítios com hidrogênio adsorvido (LE et al.,

2011).

Diante do contexto apresentado, o presente estudo teve como objetivo a imobilização do óxido de cobre (II) com o polímero poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio) (PAADDA), e avaliação da redução do CO_2 com este novo eletrodo. O PAADDA é um copolímero catiônico derivado do cloreto de (dialildimetil)amônio e acrilamida, Figura 1.

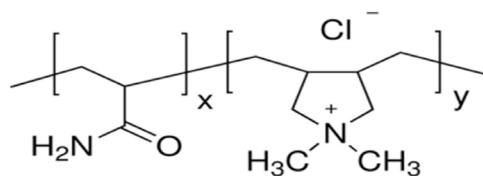


Figura 1. Estrutura química do PAADDA.

O PAADDA possui um grande destaque dentro do grupo de polímeros catiônicos de amônio quaternário, devido a propriedades como cadeia de alto peso molecular, cargas expressivas, solubilidade em água, atoxicidade, estrutura catiônica estável, alta estabilidade dos monômeros e obtenção por síntese simples e de baixo custo, sendo seu preço inferior aos demais polímeros catiônicos do mercado internacional. Por possuir todas essas características, este polímero é utilizado em indústrias de produção de papel, tratamento de água, como aditivo para fins cosméticos e farmacêuticos (BRAND et al., 1997; GUAN et al., 2015; MELO et al., 2010), além da utilização no preparo de membranas de troca catiônica em células a combustível (ZHOU et al, 2013; ZHANG et al. 2014).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O copolímero poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio) (10% m/v) foi adquirido da Sigma-Aldrich. O precursor do metal utilizado neste trabalho foi o acetilacetato de cobre (II) (Sigma Aldrich). Todas as soluções foram preparadas com água purificada Milli-Q. Como eletrólito suporte utilizou-se o sulfato de potássio (K_2SO_4) (Vetec). O eletrólito foi desaerado pelo borbulhamento de Ar antes das medidas eletroquímicas e mantidas à temperatura ambiente

2.2 . Métodos

2.2.1 Preparação do óxido

O óxido de cobre (II) 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, 99,5 %) e ácido acético (Vetec, 99,7 %), 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 vagarosamente 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.

2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro vibracional na região do infravermelho do PAADDA foi obtido em um aparelho IRAffinity-1 da Shimadzu. O espectro foi obtido na região entre 4000-700 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se a técnica de reflectância total atenuada.

2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica do PAADDA foi realizado em um aparelho TG-DSC Netzsch, modelo STA 409 PC - Luxx, empregando cadinho de alumina, fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e intervalo de análise de 25 a 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} .

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do filme de PAADDA foi obtida em um microscópio Field Emission Scanning Electrons Microscope da Jeol, modelo JSM 7401F. O filme foi depositado sobre uma fita adesiva de cobre dupla face, aderida ao porta-amostra de alumínio.

2.2.5 Célula eletroquímica e preparação do eletrodo

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl como referência. 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 cm^2) de um eletrodo de disco rotatório (Rotating disc electrode, RDE). Uma suspensão aquosa de 1,0 mg mL^{-1} do catalisador foi preparada por dispersão em ultrassom em metanol e uma alíquota de 10 μL 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 μL de solução de PAADDA foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação das partículas do catalisador no carbono pirolítico.

2.2.6 Estudo eletroquímico e redução de CO_2

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. O eletrólito foi saturado com os gases puros argônio e CO_2 dependendo do experimento. As curvas de polarização da reação de redução de CO_2 foram obtidas com um RDE em várias velocidades de rotação (360, 900, 1600, 2500 e 3600 rpm), usando um sistema de rotação (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} .

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do PAADDA

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais do copolímero PAADDA. A Figura 2 mostra o espectro ATR-FTIR obtido para o PAADDA.

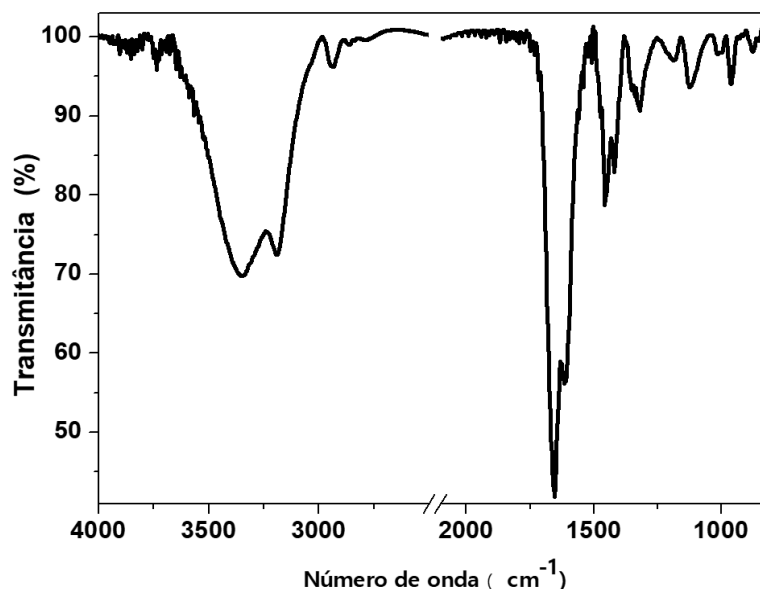


Figura 2. Espectro de ATR-FTIR do PAADDA

O espectro ATR-FTIR do PAADDA apresentou as principais bandas em: 3347 cm^{-1} , 3192 cm^{-1} , 2939 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} e 1451 cm^{-1} . As bandas em 3347 cm^{-1} e 3192 cm^{-1} são devido às vibrações de deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento amino (N-H), enquanto a deformação axial do C-H é observada em 2939 cm^{-1} . As bandas em 1655 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} e 1451 cm^{-1} referem-se aos grupos carbonila

(C=O), deformação angular de N-H e CH₂-N⁺, respectivamente (GUAN et al., 2015; SILVERSTEIN et al., 2005).

A Análise Termogravimétrica (TGA) é um dos métodos analíticos mais usados para investigar a estabilidade térmica de polímeros. A partir das curvas termogravimétricas (TGA) é possível determinar a temperatura de decomposição *onset* (T_{onset}), a temperatura de máxima perda de massa (T_{max}), a porcentagem da perda de massa (%) para cada etapa e o resíduo.

A Figura 3 mostra as curvas TGA e DTG para o PAADDA. Como pode ser observado, o PAADDA apresenta três etapas distintas de perda de massa. O primeiro evento, no intervalo da temperatura ambiente até 120°C é referente à liberação de moléculas de água. Para esta etapa o T_{max} é de 155°C. O segundo evento de perda de massa tem $T_{onset} = 267^\circ\text{C}$ e $T_{max} = 291^\circ\text{C}$ e está relacionado com a decomposição térmica do PAADDA. A terceira etapa possui $T_{onset} = 369^\circ\text{C}$ e $T_{max} = 401^\circ\text{C}$ e também está relacionada com a decomposição térmica do PAADDA. Além disso, a curva TGA mostra uma massa residual igual a 23,5% referente à formação de carvão.

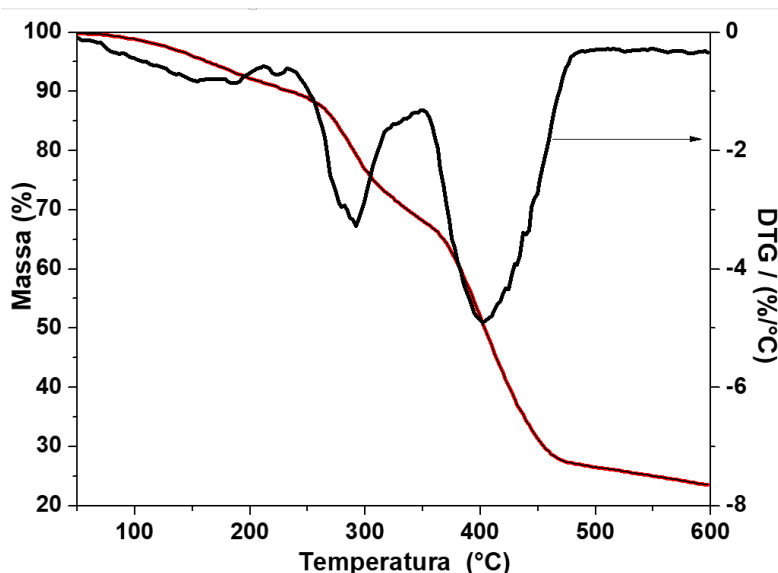


Figura 3 . Curvas TGA e DTG para o PAADDA.

Para investigar a morfologia do filme formado pelo PAADDA, 0,1g do PAADDA foi dissolvido em 25mL de água e a solução resultante foi deixada em uma estufa a 40°C. Após a evaporação do solvente (água), um filme do PAADDA foi obtido e em seguida foi deixado em um dessecador por 2 dias. A Figura 4 mostra a imagem de MEV para a superfície do filme do PAADDA. Como pode ser observado na Figura 4, a superfície do filme do PAADDA obtido, após a evaporação do solvente, é homogênea e não apresenta a formação de agregados.

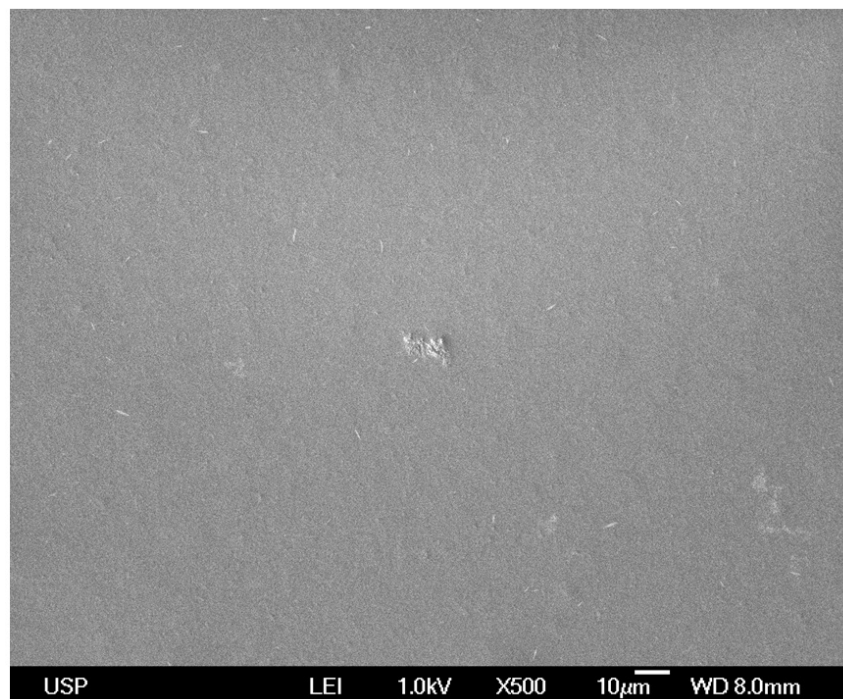


Figura 4 . Imagem de MEV para a superfície do filme de PAADDA obtido pelo método da evaporação do solvente

3.2 Caracterização Eletroquímica

Durante a redução eletroquímica do CO_2 em meio aquoso, ocorre além da reação de redução de CO_2 , a eletrólise da água que produz hidrogênio, ou seja, ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Portanto em sistemas aquosos, sempre há competição entre essas duas reações, no entanto, o sistema aquoso é bem utilizado no intuito de se obter tanto elétrons quanto prótons, para que CO_2 gere outros produtos.

A Figura 5 mostra o comportamento eletroquímico para o eletrocatalisador CuO/PAADDA em atmosfera de Ar e CO_2 . As correntes observadas nos ensaios com atmosfera de Ar a partir de potenciais próximos ou mais negativos que $-1,0\text{ V}$ são atribuídas à evolução de hidrogênio. Já nas curvas com CO_2 as correntes obtidas estão relacionadas tanto a redução de CO_2 quanto a redução do próton provindo da água, devido a essa competição entre as duas reações. É importante suprimir a reação de redução de próton, pois a energia aplicada é usada para formar H_2 ao invés de reduzir o CO_2 .

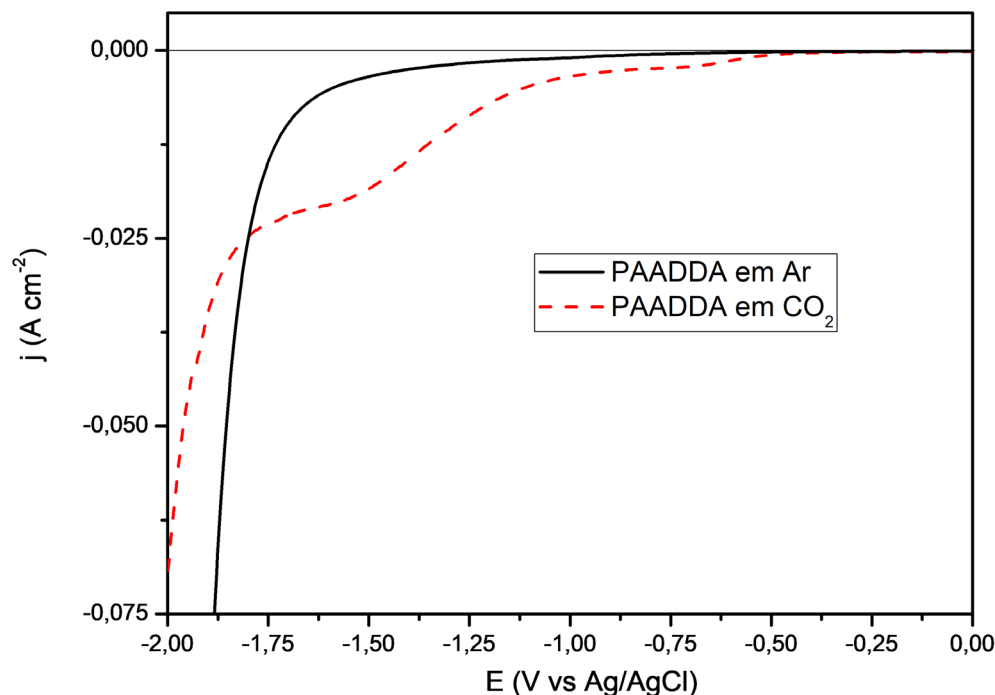


Figura 5. Curvas de polarização em estado estacionário no intervalo 1,0 a - 2,0 V em atmosfera de Ar e CO₂ para o catalisador CuO/PAADDA. Eletrólito: K₂SO₄ 0,1 mol/L a 25°C, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A corrente foi normalizada pela área geométrica

Para CuO/PAADDA, o início da reação de redução de CO₂ ocorre em potenciais mais positivos que para a curva em atmosfera de Ar, indicando que a evolução de H₂ é suprimida sob CO₂. O deslocamento de potencial catódico para valores mais positivos pode ser explicado pela adsorção favorável de CO₂ em interfaces contendo aminas e sais quaternários de amônio. Além disso, pode ter ocorrido uma estabilização do intermediário reacional CO₂⁻ (ZHANG et al., 2014) por influência da carga positiva presente na camada contendo CuO/PAADDA.

Nenhuma resposta anódica de espécies produzidas durante o processo de redução foi observada na região de potencial estudada para ambas as interfaces. Este resultado pode indicar que o processo de redução de CO₂ no eletrocatalisador é irreversível, ou que os produtos gerados durante este processo difundem para o seio da solução.

No sentido de estabelecer a influência da temperatura na redução do CO₂ no eletrocatalisador, foram realizadas medidas nas temperaturas de 293,15; 313,15 e 333,15 K. As respostas de corrente – potencial para o eletrocatalisador são mostradas na Figura 6.

Observa-se que com o aumento da temperatura, a redução de CO₂ é deslocada para potenciais mais positivos, isso é devido ao fato de que um aumento da temperatura favorece as reações que necessitam de maior energia de ativação (CHAPLIN; WRAGG, 2003), aumentando as densidades de corrente, reduzindo os sobrepotenciais, provocando tanto uma diminuição da cobertura das espécies adsorvidas nos eletrodos, pela diminuição da geração de hidrogênio, quanto na solubilidade do CO₂ (DUAN et

al., 2003).

A inibição da reação de desprendimento de hidrogênio pode ser explicada em termos da presença de um grupo catiônico na estrutura do polímero, que promove a repulsão dos prótons vindos da água.

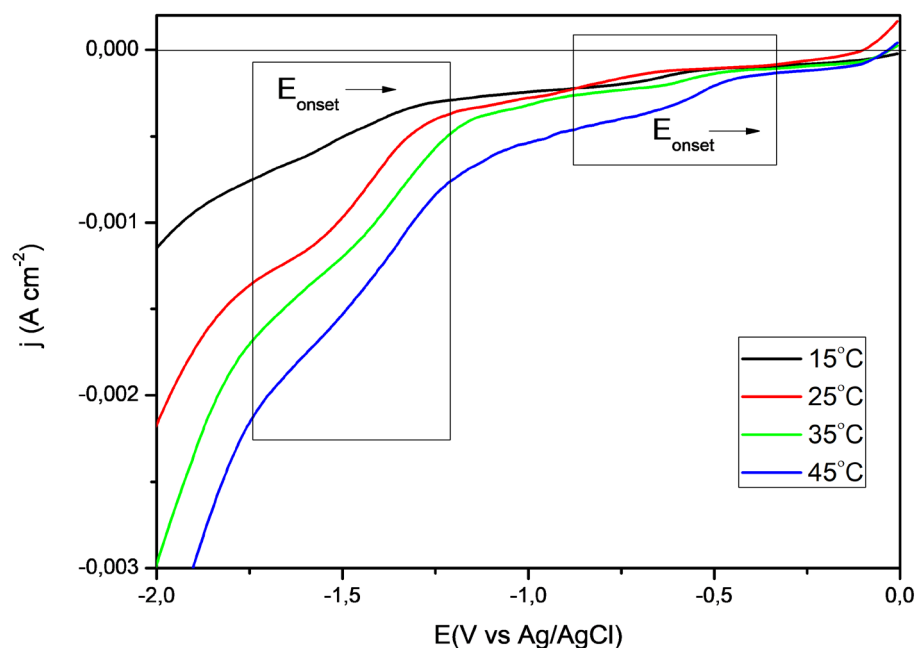


Figura 6. . Voltametria linear de varredura no sentido catódico no intervalo 1,0 a -2,0 V para CuO/PAADDA em atmosfera de CO₂ em diferentes temperaturas, contendo K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, v = 10 mV s⁻¹. Corrente normalizada pela área geométrica do eletrodo.

Desta forma, observou-se que o emprego do copolímero CuO/PAADDA melhora a eficiência catalítica do catalisador favorecendo a reação de redução do dióxido de carbono, pois disponibiliza sítios ativos por influência de sua carga.

A fim de se verificar se a reação de redução de CO₂ no sistema CuO/PAADDA é influenciada ou determinada pelo transporte de massa, a relação existente entre a taxa de reação e a agitação foi determinada através da variação da velocidade de rotação do eletrodo, utilizando o método do eletrodo de disco rotatório.

A Figura 7 mostra a resposta de corrente-potencial a 25°C obtida em solução de K₂SO₄ saturada com CO₂ para CuO/PAADDA utilizando um eletrodo de disco rotatório em diferentes velocidades de rotação, $0 \leq \omega \leq 3600$ rpm.

Estes voltamogramas mostram a existência de dois patamares de corrente limite, sendo o primeiro, em potenciais menos negativos, em aproximadamente - 0,48 V vs Ag/AgCl e o outro em - 1,08 V vs Ag/AgCl.

Observa-se também uma relação linear entre o aumento da velocidade de rotação e a corrente da reação de redução de CO₂ o que caracteriza uma dependência de processos difusivos para a reação no electrocatalisador.

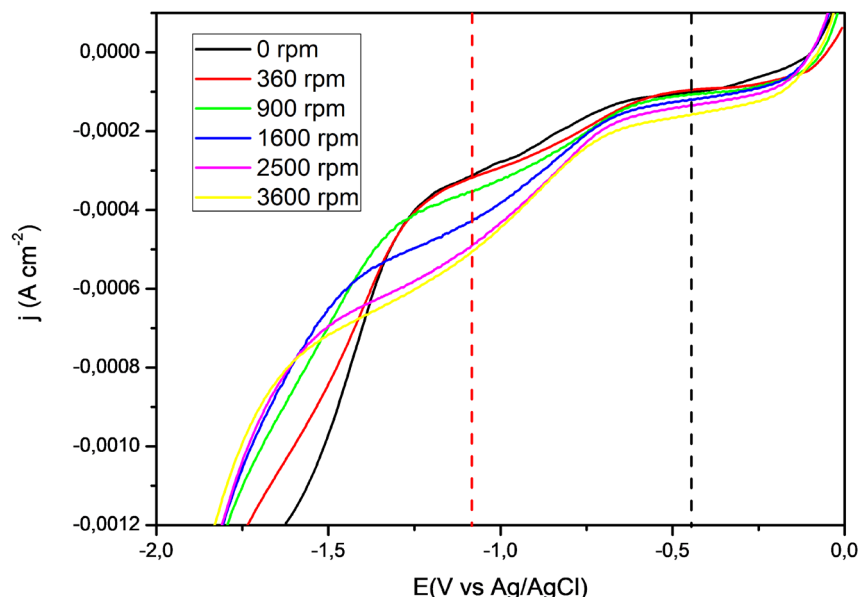


Figura 7. Curvas corrente-potencial em estado estacionário para reação de redução de CO_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} em várias velocidade angulares em solução de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) saturada com CO_2 à 25°C para o catalisador CuO/PAADDA . Corrente normalizada pela área geométrica do eletrodo.

A relação entre a corrente limite e a velocidade angular de rotação é definida pela equação de Levich (equação 1), assumindo que mantendo o fluxo laminar no disco rotativo, este manterá a camada limite hidrodinâmica constante ao longo de toda a superfície e, conseqüentemente, a espessura da camada limite difusiva também será constante (LEVICH, 1962).

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

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 as curvas de polarização mostradas na Figura 7 e da equação 1, foi possível, construir os diagramas de Levich para a reação de redução de CO_2 em estado estacionário apresentados na Figura 8.

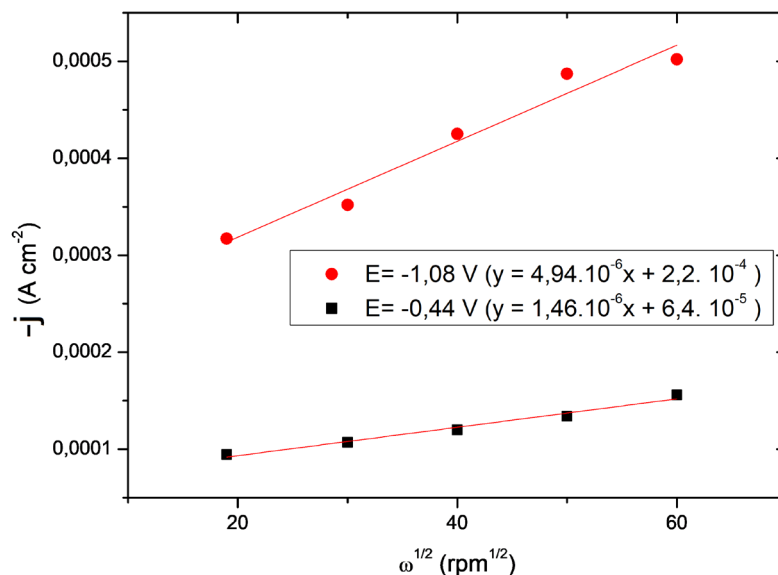


Figura 8. Diagramas de Levich obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 7 para o sistema CuO/PAADDA. O diagrama em vermelho é o obtido a um potencial de $-1,08$ V vs Ag/AgCl. O diagrama em preto é o obtido a um potencial de $-0,44$ V vs Ag/AgCl.

Os diagramas de Levich mostraram que os valores de corrente limite no potencial de corrente limite $E_L = -0,44$ V vs Ag/AgCl, apresentam uma linearidade entre os valores de I_{Lim} e $\omega^{1/2}$, comprovando que o processo nesta região é controlado pelo transporte de massa seguindo a equação de Levich.

Para valores de corrente limite no potencial de corrente limite $E_L = -1,08$ V vs Ag/AgCl, observa-se que para valores nulos de $\omega^{1/2}$, as retas apresentam um valor de corrente limite diferente de zero, indicando que a reação de redução de CO_2 do material CuO/PAADDA nesta região não obedece ao comportamento de Levich, caracterizando um processo governado pela transferência de elétrons (LEVICH, 1962). Essa diferença de comportamento com a mudança de potencial pode indicar que diferentes produtos da reação de redução, estão sendo formados (LAN et al., 2014; LI; KANAN, 2012).

4 | CONCLUSÃO

O emprego do copolímero PAADDA para imobilizar o CuO melhora a eficiência catalítica do catalisador favorecendo a reação de redução do dióxido de carbono, pois disponibiliza sítios ativos por influência de sua carga.

REFERÊNCIAS

AZUMA, M.; HASHIMOTO, K.; HIRAMOTO, M.; WATANABE, M.; SAKATA, T. **Electrochemical reduction of carbon dioxide on various metal electrodes in low-temperature aqueous $KHCO_3$ media.** Journal of the Electrochemical Society, v. 137, p. 1772-1778, 1990.

BAUER, N.; MOURATIADOU, I.; LUDERER, G.; BAUMSTARK, L.; BRECHA, R.; EDENHOFER, O.; KRIEGLER, E. **Global fossil energy markets and climate change mitigation – an analysis with**

REMIND. Climatic Change, p. 1-14, 2013.

BRAND., F.; DAUTZENBERG, H.; JAEGER, W.; HAHN, M.; **Polyelectrolytes with various charge densities: Synthesis and characterization of diallyldimethylammonium chloride-acrylamide copolymers.** Macromolecular Materials and Engineering, v. 248, p. 41- 71, 1997.

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, 300-305, 2006.

CHAPLIN, R.P.S.; WRAGG, A.A. **Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation.** J. of Applied Electrochem., v.33, p.1107-1123, 2003.

DUAN, Z., SUN, R. **An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar.** Chemical Geology 193: p. 257-271, 2003.

GUAN, Q.; ZHENG, H.; ZHAI, J.; LIU, B.; SUN, Y.; WANG, Y.; XU, Z.; ZHAO, C. **Preparation, characterization, and flocculation performance of P(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) by UV-initiated template polymerization.** Journal of Applied Polymer Science, v. 132, p. 1-7, 2015.

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, v. 391, p. 141-147, 1995.

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

JHONG, H. M.; MA, S.; KENIS, P. J. A. **Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities.** Current Opinion in Chemical Engineering, v. 2, p. 191-199, 2013.

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

KUMAR, B.; BRIAN, J. P.; ATLA, V.; KUMARI, S.; BERTRAM, K. A.; WHITE, R. T.; SPURGEON, J. M. **New trends in the development of heterogeneous catalysts forelectrochemical CO₂ reduction.** Catalysis Today, v. 270, p. 19-30, 2016.

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.

LE, M.; REN, M.; ZHANG, Z.; SPRUNGER, P. T.; KURTZ, R. L.; FLAKE, J. C. **Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces.** Journal of Electrochemical Society, v. 158, n. 5, p. E45-E49, 2011.

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.** The Journal of the American Chemical Society, v. 134, n. 17, p. 7231-7234, 2012.

- MCLEOD, E.J, BIRSS, V.I. **Sol-gel derived WO_x and WO_x/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications.** *Electrochim. Acta* 51, 684-693, 2005.
- MELO, L. D.; MAMIZUKA, E. M.; CARMONA-RIBEIRO, A. M. **Antimicrobial particles from cationic lipid and polyelectrolytes.** *Langmuir*, v. 26, n. 14, p. 12300-12306, 2010.
- MIKKELSEN, M.; JORGENSEN, M.; KREBS, F. C. **The teraton challenge: A review of fixation and transformation of carbon dioxide.** *Energy & Environmental Science*, v.3, p. 43-81, 2010.
- OGURA, K.; MIGITA, C.T.; NAGAOKA, T. **Electrochemical reduction of carbon dioxide with an electrode mediator and homogeneous catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis*, v. 56, p. 276-283, 1989.
- OHYA, S.; KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. **Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O.** *Catalysis Today*, v. 148, p. 329-334, 2009.
- SANCHEZ-SANCHEZ, C. M. V.; MONTIEL, D. A.; TRYK, A. **Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation.** *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 12, p. 1917-1927, 2001.
- SCIBIOH, M.A.; VISWANATHAN, B. **Electrochemical reduction of carbon dioxide: A status report.** *Proceedings of the Indian National Science Academy*, v. 70 A, n. 3, p.407-462, 2004.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSELER, G.C.; MORRIL, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds.** John Wiley & Sons, 2005.
- 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.
- TERUNUMA, Y.; SAITOH, A.; MOMOSE, Y. **Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO₂ and the characteristics of the Cu electrode.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 434, p. 69-75, 1997.
- ZHOU, T.; ZHANG, J.; JINGFU, J.; JIANG, G.; ZHANG, J.; QIAO, J. **Poly(ethylene glycol) plasticized poly(vinyl alcohol)/ poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) as alkaline anion-exchange membrane for potential fuel cell applications.** *Synthetic Metals*, v. 167, p. 43-50, 2013.
- ZHANG, S; KANG, P; UBNOSKE, S; BRENNAMAN, M.K; SONG, NA; HOUSE, R.L; GLASS, J.T; MEYER, T.J. **Polyethylenimine-Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate at Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials.** *Journal of American Chemistry Society, J. Am. Chem. Soc.*, 136 (22), pp 7845–7848, 2014.

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



9 788585 107369