

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

ANÁLISE NUMÉRICA DO EFEITO DE REAÇÕES HOMOGÊNEAS NA CORRENTE LIMITE DO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO

Pedro Henrique Moura Leal

Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/COPPE/UFRJ
Rio de Janeiro – RJ

Oswaldo Esteves Barcia

Departamento de Físico-Química/IQ - LNDC/
UFRJ
Rio de Janeiro – RJ

Oscar Rosa Mattos

Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/COPPE/UFRJ Rio de Janeiro – RJ

RESUMO: Neste capítulo, apresentamos soluções numéricas precisas das equações de convecção-difusão em casos de processos químico-eletróquímicos (CE) simples em sistema de eletrodo de disco rotatório (EDR) sem a introdução de hipóteses adicionais. As simulações são realizadas com programa em linguagem Fortran 90 desenvolvido em nosso laboratório. Utiliza-se o método das diferenças finitas para discretizar as equações, que são, em seguida, solucionadas com uso do algoritmo de Thomas para diferentes valores de constante de equilíbrio. Os resultados mostram desvios da dependência linear esperada entre densidade de corrente limite e a raiz quadrada da velocidade de rotação quando valores maiores de constante de equilíbrio são empregados. Além disso, mostra-se como uma análise

incompleta do comportamento de um sistema pode causar graves erros de interpretação.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrodo de disco rotatório, camada de reação, simulação de processos eletroquímicos

ABSTRACT: This chapter aims to present precise numerical solutions of the convection-diffusion equations in the case of a simple chemical-electrochemical (CE) process of a rotating disk electrode (RDE) system without resort to any additional assumptions. The simulations are performed using a Fortran 90 program developed in our lab. The finite differences method is used to discretize the equations, which were solved using the Thomas algorithm for different values of the equilibrium constant. The results show deviations from the expected linear dependence between limiting current density and the square root of the rotation speed for increasing values of the equilibrium constant and that an incomplete account of the behavior of a system under study may lead to serious misinterpretation of data.

KEYWORDS: Rotating disk electrode, reaction layer, electrochemical simulation

1 | INTRODUÇÃO

O eletrodo de disco rotatório (EDR), desenvolvido por Levich e detalhado em seu

clássico livro *Physicochemical hydrodynamics* (LEVICH, 1962), faz parte de um dos desenvolvimentos mais importantes dentro da eletroquímica. Seu uso contínuo está ligado à facilidade de operação e montagem e ao estudo teórico rigoroso das premissas básicas que sustentam a técnica (OPEKAR; BERAN, 1976). De fato, desde o seu surgimento, são vastos os trabalhos encontrados na literatura em que se busca testar cada uma das hipóteses utilizadas na construção da teoria que permite prever, por exemplo, a densidade de corrente limite para sistemas eletroquímicos simples. Assim, há tanto trabalhos de cunho experimental (para, por exemplo, verificar a acessibilidade uniforme da superfície do eletrodo (BEACOM; ROBERT N. HOLLYER, 1962) quanto de natureza teórico-computacional (como o estudo do erro introduzido ao se desprezar a difusão radial (SMYRL; NEWMAN, 1971)) que confirmam a solidez dos fundamentos por trás do EDR. Para o experimentador, sobretudo, esta garantia é importante, pois lhe permite identificar com facilidade inconsistências entre teoria e experimento. Além disso, dá-lhe a garantia de que, operando sob as condições bem definidas e controladas, as hipóteses comumente adotadas são válidas.

Contudo, tamanha certeza não se estende além dos casos mais simples de sistemas eletroquímicos. Exige-se, por exemplo, que as reações eletroquímicas se processem sem etapas intermediárias e que não haja reações homogêneas no seio da solução. Neste último caso, mesmo um sistema relativamente simples (dito CE) composto por uma reação química de volume do tipo $A \rightleftharpoons B$ seguida de etapa eletroquímica $A + e^- \rightarrow C$ apenas possui solução analítica se considerada uma hipótese adicional: a existência de uma *camada de reação* entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Esta camada deve possuir uma espessura (δ_r) muitas vezes inferior à da *camada de difusão* (δ_d) (TOLMACHEV; SCHERSON, 1999).

O significado físico da camada de reação está ligado ao processo de reações homogêneas. No seu interior, o equilíbrio químico $A \rightleftharpoons B$ não é mantido, pois há consumo de A no eletrodo. Fora desta camada, entretanto, as velocidades de reação são altas o suficiente para permitir o restabelecimento do equilíbrio, o qual se estenderá até o seio da solução. Assumindo-se estas elevadas constantes de reação, tem-se como pressuposto básico a baixa espessura da camada de reação se comparada à camada de difusão medida de acordo com a teoria clássica de Levich. Partindo desta hipótese, dois desenvolvimentos analíticos importantes foram feitos. Primeiramente, Koutecký e Levich mostraram que a introdução da nova hipótese permite a dedução de uma forma analítica para a densidade de corrente limite no caso em que os coeficientes de difusão de A e B são iguais (KOUTECKÝ; LEVICH, 1958). Em seguida, Dogonadze estendeu estes resultados a sistemas com coeficientes de difusão distintos (DOGONADZE, 1958). As principais equações utilizadas são apresentadas a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} A \rightleftharpoons B \\ A + e^- \rightarrow C \end{array} \right\} \parallel K = \frac{C_B^b}{C_A^b} = \frac{k_A}{k_B} \quad (1)$$

$$i_{KL} = \frac{FD(C_A^b + C_B^b)}{\delta_D + K \sqrt{\frac{D}{k_A + k_B}}} \quad (2)$$

$$i_{DG} = \frac{FD_{\text{eff}}(C_A^b + C_B^b)}{\delta_{\text{eff}} + K \frac{D_B}{D_A} \sqrt{\frac{D_A D_B}{D_B k_A + D_A k_B}}} \quad (3)$$

$$\delta_D = \sqrt{\frac{v}{\Omega}} \left[1.611(S_{C_A})^{-\frac{1}{3}} + 0.480(S_{C_A})^{-\frac{2}{3}} + 0.234(S_{C_A})^{-1} \right] \quad (4)$$

Nestas equações, o termo i_{KL} representa a densidade de corrente limite derivada por Koutecký e Levich, i_{DG} representa aquela desenvolvida por Dogonadze, C_x^b representa a concentração molar da espécie X no seio da solução (mol m^{-3}), ν é a viscosidade cinemática ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), $sc_i = \frac{\nu}{D_i}$ é o número de Schmidt da espécie i, Ω é a velocidade de rotação (Hz), $D_{\text{eff}} = \frac{D_B k_A + D_A k_B}{k_A + k_B}$, $\delta_{\text{eff}} = \delta_D \left(\frac{D_{\text{eff}}}{D_A} \right)^{1/3}$, e os demais termos têm seus significados usuais.

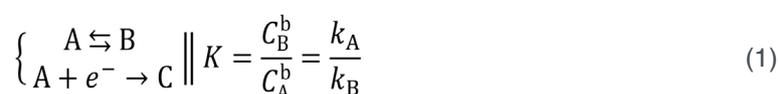
É evidente que a validade das equações apresentadas é limitada. Texter, por exemplo, mostra que a suposição da existência de equilíbrio químico em sistemas com coeficientes de difusão distintos leva à contraditória conclusão de que os coeficientes de difusão devam ser iguais (TEXTER, 1991). É importante, portanto, que o experimentador saiba das limitações desta abordagem e que o seu uso indiscriminado pode causar erros graves de interpretação. Nas seções a seguir, apresenta-se um método numérico capaz de resolver as equações de convecção-difusão em estado estacionário pertinentes a sistemas do tipo CE sem que hipóteses adicionais sejam introduzidas. Dessa forma, evidenciam-se as limitações do conceito de camada de reação e dos erros de interpretação que podem surgir quando as equações dela derivadas são aplicadas a sistemas em que suas hipóteses não se sustentam.

2 | PROCEDIMENTO NUMÉRICO

2.1 Equações principais e condições de contorno

Para a solução das equações de convecção-difusão referentes a um sistema CE em estado estacionário, as seguintes condições são impostas:

- Há equilíbrio químico no seio da solução (condição de contorno)
- Apenas uma espécie (A) é eletroativa:



- O sistema opera sob condições de corrente limite

$$\begin{cases} \frac{d^2 C_A}{d\xi^2} - H(\xi)S_{C_A} \frac{dC_A}{d\xi} + \frac{S_{C_A}}{\Omega} (k_B C_B - k_A C_A) = 0 \\ \dots \\ \frac{d^2 C_B}{d\xi^2} - H(\xi)S_{C_B} \frac{dC_B}{d\xi} - \frac{S_{C_B}}{\Omega} (k_B C_B - k_A C_A) = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Com as novas condições de contorno:

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\begin{cases} C_A(\xi \rightarrow \infty) = C_A^b \\ C_B(\xi \rightarrow \infty) = C_B^b \\ K = \frac{C_B^b}{C_A^b} = \frac{k_A}{k_B} \end{cases} \quad (13)$$

Na superfície do eletrodo ($\xi = 0$):

$$\begin{cases} C_A(0) = 0 \\ \dots \\ \left. \frac{dC_B}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \end{cases} \quad (14)$$

2.2 Método de discretização

O método de diferenças finitas é utilizado na discretização das equações, gerando uma malha linear em todas as aproximações de derivadas são de segunda ordem. Como resultado, obtêm-se um sistema de equações em forma linearizada:

$$\begin{cases} \frac{2 + (S_{C_A})(\Delta\xi)H^i}{2(\Delta\xi)^2} C_A^{i-1} - \frac{[2\Omega + (S_{C_A})(\Delta\xi)^2 k_A]}{\Omega(\Delta\xi)^2} C_A^i + \frac{2 - (S_{C_A})(\Delta\xi)H^i}{2(\Delta\xi)^2} C_A^{i+1} = \frac{-k_B(S_{C_A})C_B^i}{\Omega} \\ \dots \\ \frac{2 + (S_{C_B})(\Delta\xi)H^i}{2(\Delta\xi)^2} C_B^{i-1} - \frac{[2\Omega + (S_{C_B})(\Delta\xi)^2 k_B]}{\Omega(\Delta\xi)^2} C_B^i + \frac{2 - (S_{C_B})(\Delta\xi)H^i}{2(\Delta\xi)^2} C_B^{i+1} = \frac{-k_A(S_{C_B})C_A^i}{\Omega} \end{cases} \quad (15)$$

Os termos X^i correspondem ao valor da função X no nodo i e $\Delta\xi$ corresponde ao espaçamento entre os nodos.

Após discretização, as condições de contorno (aplicadas nos pontos $i = 0$ e $i = N + 1$) assumem a forma:

No seio da solução ($i = N + 1$)

$$\begin{cases} C_A^{N+1} = C_A^b \\ C_B^{N+1} = C_B^b \\ K = \frac{C_B^b}{C_A^b} = \frac{k_A}{k_B} \end{cases} \quad (16)$$

Na superfície do eletrodo ($i = 0$):

$$\begin{cases} C_A^0 = 0 \\ \square \\ C_B^0 = \frac{4}{3}C_B^1 - \frac{1}{3}C_B^2 \end{cases} \quad (17)$$

2.3 Solução numérica

Os valores de viscosidade cinemática ($\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) e dos coeficientes de difusão ($D_A = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_B = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) são selecionados de acordo com valores comumente reportados na literatura para soluções aquosas (ALBERY, 1966; COMPTON; HARLAND, 1989; REMITA et al., 2008). A tabela a seguir, tabela 1, mostra os valores de k_A e k_B utilizados nas simulações:

$k_A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_B \text{ (s}^{-1}\text{)}$	K
5	5	1
5	$5 \cdot 10^{-1}$	10
5	$5 \cdot 10^{-2}$	100

Tabela 1: Constantes de reação empregadas neste trabalho

Por um procedimento de tentativa e erro, foi verificado que uma extensão da malha equivalente a três vezes a espessura da maior camada de difusão entre A e B era suficiente para satisfazer a condição de contorno no seio da solução (ξ tendendo ao infinito). O valor de C_B^b é fixado em 1 mol m^{-3} e o valor de C_A^b foi calculado por meio da equação $C_B^b = \frac{\kappa_A}{\kappa_B} C_A^b$.

As equações, linearizadas segundo o procedimento descrito, formam um sistema tridiagonal, o qual pode ser resolvido de forma iterativa por meio do algoritmo de Thomas (BRITZ; STRUTWOLF, 2016). O critério de parada se baseia na imposição de que o maior valor de diferença entre as iterações sucessivas de todos os nodos seja inferior a 10^{-15} , isto é:

$$\varepsilon = \max_{1 \leq i \leq N} |C_X^{i+1} - C_X^i| \leq 10^{-15} \quad (18)$$

Obtido o perfil de concentração, calcula-se a densidade de corrente limite ($A \text{ m}^{-2}$) em forma linearizada:

$$i_{\text{lim}} = FD_A \left(\frac{4C_A^1 - C_A^2 - 3C_A^0}{2\Delta\xi} \right) \sqrt{\nu} \quad (19)$$

2.4 Validação do método numérico

Para validar o método numérico, duas simulações distintas são apresentadas: em um dos casos, não há reação homogênea; no outro, utilizam-se constantes de reação de tal forma que a constante de equilíbrio fosse 10^{-3} , simulando um sistema de cinética extremamente lenta. Espera-se que tais sistemas tenham variação de densidade de

corrente limite conforme previsto pela equação de Levich, aplicada a sistemas nos quais não há reação homogênea (OPEKAR; BERAN, 1976):

$$i_{\text{Levich}} = \frac{FD_A C_A^b}{\delta_D} \quad (20)$$

A comparação, apresentada na figura 1, evidencia que há grande acordo entre valores analíticos e simulados. Conclui-se que o esquema numérico é capaz de resolver, corretamente, as equações de convecção-difusão na ausência de reações homogêneas e que, havendo reações homogêneas, converge, corretamente, para a solução de Levich quando as constantes de reação são suficientemente baixas. Diante destas observações, consideramos que o método numérico está apto a ser utilizado em simulações de sistema CE.

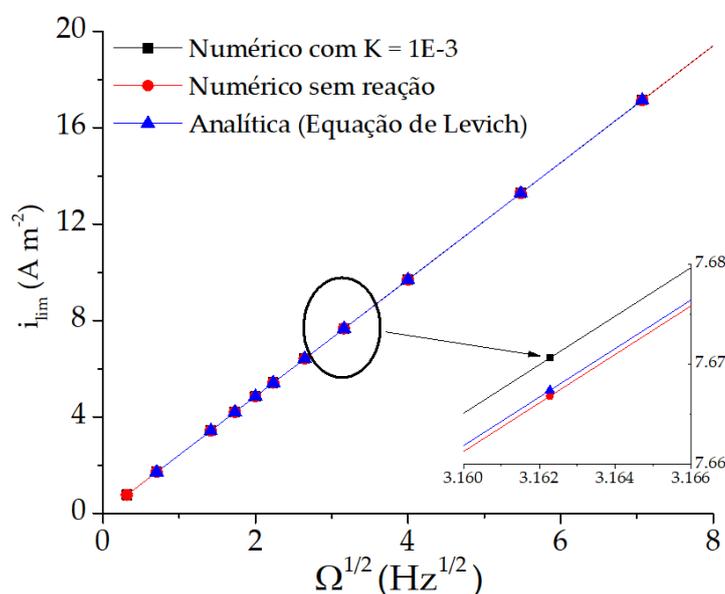


Figura 1: Comparação gráfica da variação de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ entre resultados numéricos (sem reação homogênea ou com cinética lenta) e equação analítica (sem reação homogênea)

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentamos, primeiramente, uma comparação de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ para diferentes valores de constante de equilíbrio (figura 2). É notável a perda da dependência linear entre i_{lim} e $\Omega^{1/2}$ com o aumento do valor de K. A divergência entre os valores de i_{lim} aparenta ser maior para velocidades de rotação mais baixas, havendo uma convergência à medida em que $\Omega^{1/2}$ aumenta.

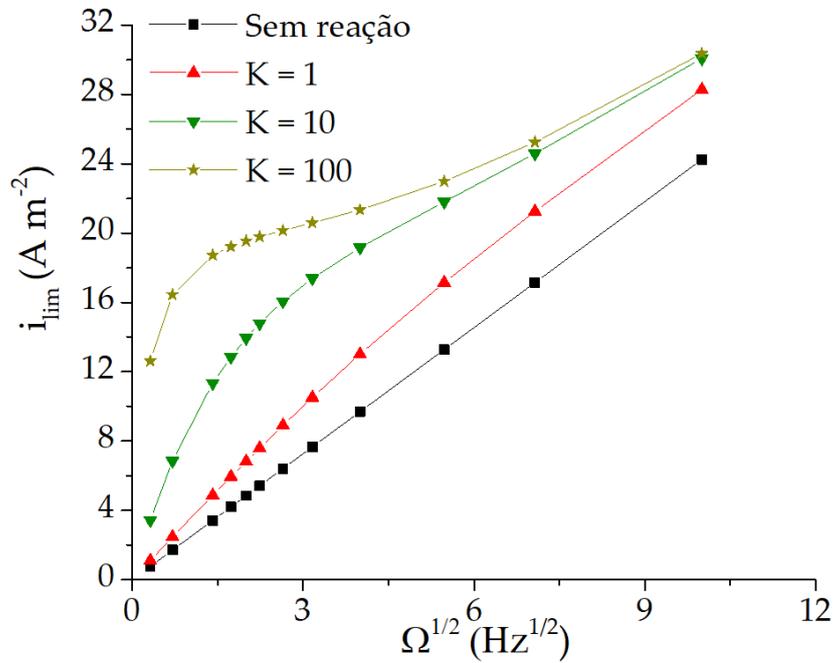


Figura 2: Variação de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ para diferentes valores de constantes de equilíbrio

Para melhor verificar os comportamentos assintóticos destas curvas, calcula-se a razão entre i_{lim} e a densidade de corrente calculada segundo a equação de Levich (i_{Levich}).

Os gráficos, apresentados na figura 3, confirmam a divergência dos valores i_{lim} em relação a i_{Levich} para baixas velocidades de rotação e uma convergência com o seu aumento. Uma análise mais detalhada das equações que governam estes sistemas demonstra a relação entre velocidade de rotação e o efeito de reações homogêneas no perfil de concentração. Tomando a forma do sistema de equações (13):

$$\begin{cases} \frac{d^2 C_A}{d\xi^2} - H(\xi)Sc_A \frac{dC_A}{d\xi} + \frac{Sc_A}{\Omega} (k_B C_B - k_A C_A) = 0 \\ \frac{d^2 C_B}{d\xi^2} - H(\xi)Sc_B \frac{dC_B}{d\xi} - \frac{Sc_B}{\Omega} (k_B C_B - k_A C_A) = 0 \end{cases} \quad (13)$$

Quando a velocidade de rotação tende ao infinito, o termo $\frac{Sc_A}{\Omega} (k_B C_B - k_A C_A)$, que representa os efeitos da reação homogênea, tende a zero. Por isso, com o aumento de Ω , as distorções da densidade de corrente limite em relação ao caso sem reação se tornam cada vez menores e, eventualmente, desprezíveis.

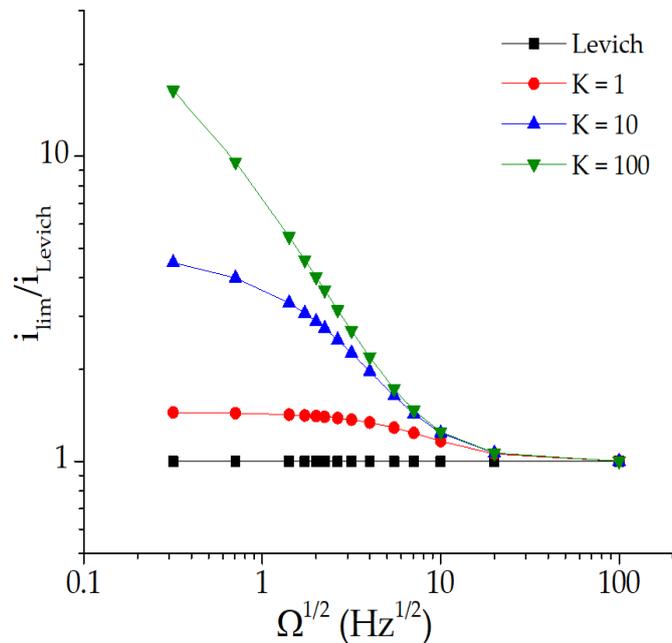


Figura 3: Variação de i_{lim}/i_{Levich} em função de $\Omega^{1/2}$ para diferentes constantes de reação

Para entender o limite em que a velocidade de rotação tende a zero, reescrevemos (13) como:

$$\begin{cases} \left(\frac{d^2 C_A}{d\xi^2} - H(\xi) S c_A \frac{dC_A}{d\xi} \right) \frac{\Omega}{S c_A} + (k_B C_B - k_A C_A) = 0 \\ \left(\frac{d^2 C_B}{d\xi^2} - H(\xi) S c_B \frac{dC_B}{d\xi} \right) \frac{\Omega}{S c_B} - (k_B C_B - k_A C_A) = 0 \end{cases} \quad (21)$$

Note que $\Omega \rightarrow 0$, no limite, toda a expressão $\left(\frac{d^2 C_A}{d\xi^2} - H(\xi) S c_A \frac{dC_A}{d\xi} \right) \frac{\Omega}{S c_A}$ se anula e o perfil de concentração passa a ser controlado pelo termo $(k_B C_B - k_A C_A) = 0$. Nesta situação, tem-se que o equilíbrio químico é atingido em praticamente toda a extensão da solução, salvo em regiões com altos gradientes de concentração, observadas nas proximidades do eletrodo. Esta descrição é uma reformulação do conceito de camada de reação, o que explica o desvio da densidade de corrente limite em relação a i_{Levich} .

Estes resultados mostram que *qualquer* sistema CE pode ser descrito tanto pelas equações aplicadas à camada de reação (i_{DG} ou i_{KL}) quanto pela equação de Levich (i_{Levich}) desde que haja uma combinação apropriada de parâmetros que aproxime o sistema dos limites assintóticos ilustrados acima. Mais importante ainda, nota-se que o uso do conceito de camada de reação é intrinsecamente limitado, pois *toda* sistema CE deixará de ser descrito pelas suas equações para velocidades de rotação suficientemente altas. De fato, conforme ilustrado na figura 4, o aumento de Ω tem por efeito um aumento da contribuição do termo convectivo, que irá contrabalancear os efeitos das reações homogêneas no perfil de concentração, aproximando-o daquele observado em sistemas sem reações de volume.

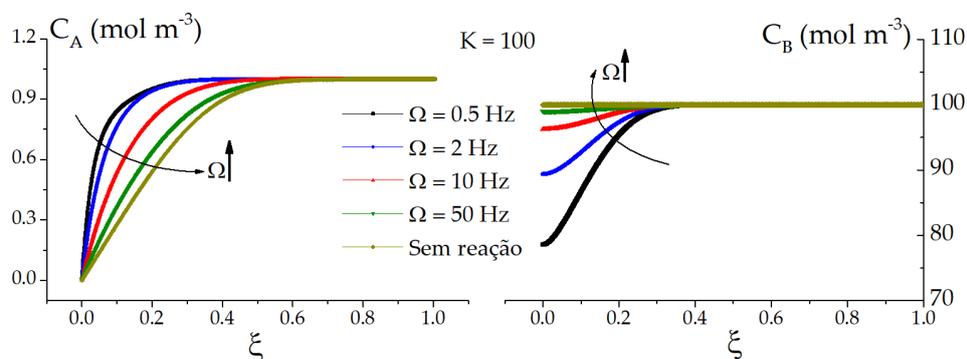


Figura 4: Perfis de concentração das espécies A e B para $K = 100$ e diferentes velocidades de rotação

Logo, é preciso ter cautela na interpretação de curvas experimentais de sistemas CE, principalmente nos limites a altas velocidades de rotação. Eventuais divergências entre os resultados experimentais e os valores de i_{DG} ou i_{KL} não devem ser descartados, *a priori*, como erros experimentais, pois há a possibilidade de que o sistema se encontre numa região de transição entre corrente controlada pela camada de reação e corrente controlada pela camada de difusão. É o que se observa, por exemplo, na figura 5 a seguir, que compara densidades de corrente limite das equações de convecção-difusão sem impor a condição de camada de reação com a expressão analítica i_{DG} . Há uma visível sobreposição para baixas velocidades de rotação seguida de afastamento para valores maiores de Ω .

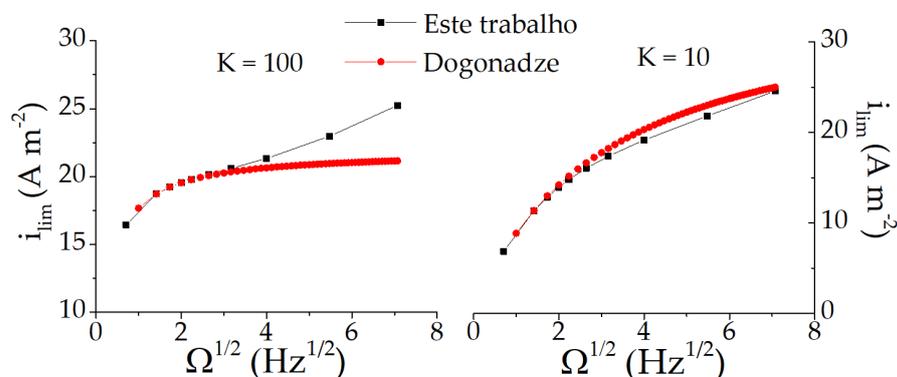


Figura 5: Comparação entre valores de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ obtidos numericamente e calculados segundo a expressão de i_{DG} para diferentes constantes de equilíbrio

Para confirmar que a concordância entre os valores simulados e aqueles calculados analiticamente se devem à validade da hipótese de camada de reação, pode-se analisar os perfis de C_A/C_B de um sistema com $K = 100$ em dois valores de velocidade de rotação: $\Omega = 0,5$ Hz e $\Omega = 25$ Hz. Os resultados, presentes na figura 6, mostram que, de fato, a razão C_A/C_B atinge um valor constante nas proximidades do eletrodo, demonstrando que a camada de reação, dentro da qual o equilíbrio não é mantido, é suficientemente inferior à camada de difusão para que as aproximações analíticas possam ser utilizadas. Por outro lado, para $\Omega = 25$ Hz, um afastamento muito maior do eletrodo é necessário para que se atinja o equilíbrio. Dessa forma, a

hipótese de que a espessura da camada de reação é muito inferior à da camada de difusão falha e há divergência entre valores simulados e valores analíticos.

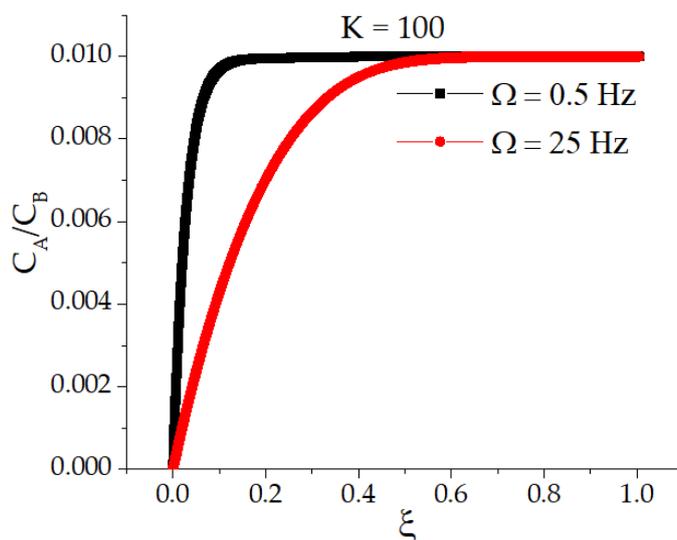


Figura 6: Perfil de C_A/C_B para $K = 100$ e diferentes velocidades de rotação

Neste caso, cabe ressaltar que o motivo pelo qual as expressões para i_{DG} e i_{KL} estão restritas a sistemas cuja cinética é *rápida* reside justamente na capacidade de manter a relação $\delta_k \ll \delta_d$ válida para toda a faixa de velocidades de rotação testadas. Por outro lado, pode-se identificar como sistema de cinética *lenta* aquele cujos valores observados de densidade de corrente limite divergem daqueles previstos pela teoria da camada de reação *dentro de uma faixa de Ω experimentalmente acessível*. Os resultados deste trabalho mostram que esta distinção se encaixa mais em uma classificação de base empírica do que em uma com base teórica; já que todos os sistemas irão, eventualmente, apresentar divergências entre sua densidade de corrente limite e os valores previstos segundo a teoria da camada de reação. Na prática, contudo, há um limite para as velocidades que se consegue impor a um sistema, de forma que nem sempre é possível atingir os valores de velocidade de rotação necessários para observar os desvios mencionados.

4 | CONCLUSÕES

Neste capítulo, apresentou-se um esquema numérico para solução das equações de convecção-difusão de sistemas químico-eletrorquímicos em eletrodos de disco rotatório. Os resultados mostram que, embora a hipótese de camada de reação possa ser aplicada com sucesso no cálculo da densidade de corrente limite de alguns processos CE, ela sempre divergir da solução real quando a velocidade de rotação for suficientemente elevada. Isto pode não se mostrar problemático para sistemas com constantes de reação homogênea da ordem de $10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$, para os quais a rotação necessária para causar desvios não é fisicamente executável, mas deve ser

considerado no estudo de sistemas cuja cinética é mais lenta. Sugere-se, portanto, que os resultados experimentais sejam também comparados a soluções numéricas com os parâmetros estimados para aumentar a robustez dos modelos empregados.

Além disso, demonstrou-se que a separação de sistemas CE entre aqueles de cinética *rápida* e de cinética *lenta* carece de embasamento teórico, sendo de caráter empírico-experimental. Visto que todos os sistemas podem apresentar desvios em relação à teoria da camada da reação, propõe-se separar os sistemas de acordo com a adequabilidade dos resultados experimentais às previsões teóricas.

Por fim, o desenvolvimento de um modelo simples pelo método das diferenças finitas se revelou não apenas visualmente esclarecedor (vide seção de discussão) como também capaz de processar os dados em tempo computacional hábil, mostrando-se como candidato à aplicação em modelos eletroquímicos mais complexos.

REFERÊNCIAS

ALBERY, W. J. Effect of the dissociation of water on electrochemical studies involving hydrogen ions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 62, p. 1575–1582, 1966.

BEACOM, Seward E.; ROBERT N. HOLLYER, Jr. Rotating Disk Electrode Techniques for the Study of Addition Agents. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 109, n. 6, p. 495–497, 1962.

BRITZ, Dieter; STRUTWOLF, Jörg. **Digital simulation in electrochemistry**. 4. ed. Springer, 2016.

COMPTON, Richard G.; HARLAND, Richard G. Rotating-disc electrodes and the theory of CE processes. Arbitrary rate constants and diffusion coefficients. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 85, n. 3, p. 761, 1989.

DOGONADZE, R. R. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 32, p. 2437, 1958.

KOUTECKÝ, J.; LEVICH, V. G. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 32, p. 1965, 1958.

LEVICH, V. G. **Physicochemical hydrodynamics**. 1. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1962.

OPEKAR, František; BERAN, Přemysl. Rotating disk electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 69, n. 1, p. 1–105, 1976.

REMITA, E. et al. Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: Quantitative contribution of the buffering effect. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1433–1440, 2008.

SMYRL, William H.; NEWMAN, John. Limiting Current on a Rotating Disk with Radial Diffusion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 118, n. 7, p. 1079, 1971.

TEXTER, John. Two-component diffusion and reaction in rotating disk voltammetry. Can fast kinetics force equilibration in the diffusion layer? **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 304, n. 1–2, p. 257–262, 1991.

TOLMACHEV, Y. V.; SCHERSON, D. A. Electrochemical reduction of bisulfite in mildly acidic buffers: Kinetics of sulfur dioxide bisulfite interconversion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 11, p. 1572–1578, 1999.

VON KÁRMÁN, T. Über Laminare und turbulente Reibung. **Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik**, p. 232, 1921.

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