

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 ELETROQUÍMICA DA INTERAÇÃO ENTRE COMPOSTOS BIOATIVOS E DENDRÍMERO PAMAM IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO

Anna Caroline Lima Candido

Universidade Federal de Alagoas-Instituto de Química e Biotecnologia
Maceió-AL

Marílya Palmeira Galdino da Silva

Universidade Federal de Alagoas-Instituto de Química e Biotecnologia
Maceió-AL

Emanuela Gomes da Silva

Universidade Federal de Alagoas-Instituto de Química e Biotecnologia
Maceió-AL

Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Universidade Federal de Alagoas-Instituto de Química e Biotecnologia
Maceió-AL

Thiago Mendonça de Aquino

Universidade Federal de Alagoas-Instituto de Química e Biotecnologia
Maceió-AL

RESUMO: Diversos compostos bioativos com potencial farmacológico esbarram em um fator intrínseco a sua estrutura química e que limita o seu uso clínico, a baixa solubilidade em meio aquoso, prejudicando sua biodisponibilidade e aumentando sua toxicidade. Diante disto, é possível associar a estes compostos nanocarreadores, que além de superar estas dificuldades, podem melhorar

a eficácia terapêutica. Diversas técnicas podem ser utilizadas para avaliar a interação entre nanocarreadores e compostos bioativos, aqui é proposto o uso da eletroquímica para investigar a associação desses carreadores com a β -lapachona e o 6CN10, compostos pertencentes a classe das quinonas e nitrocompostos, respectivamente. Ambos possuem baixa solubilidade em água e por isto foi avaliado a interação destes compostos com o dendrímero Poliamidoamida (PAMAM), um nanocarreador, imobilizado em um eletrodo de ouro. O PAMAM é um dos mais promissores e importantes dendrímeros já sintetizados. Sua estrutura química permite a associação de fármacos hidrofóbicos. A partir dos estudos eletroquímicos realizados pela técnica de voltametria cíclica e dos resultados obtidos, foi possível calcular a constante de associação entre o nanocarreador e os compostos avaliados, que foi de $2,16 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ para o 6CN10 com o PAMAM de geração 3 e $2,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ para a β -lapachona com o PAMAM de geração 2. Além deste estudo, foram conduzidos experimentos com a técnica espectroscópica de UV-vis, afim de corroborar com os resultados já obtidos, onde foram avaliados complexos previamente preparados entre a quinona e nitrocomposto estudados com o dendrímero PAMAM.

PALAVRAS CHAVE: Eletroquímica, PAMAM, Quinonas, Nitrocompostos, SAM

ABSTRACT: Several bioactive compounds with pharmacological potential find an intrinsic barrier to the chemical structure and limit its clinical use, which is the low solubility in aqueous medium, harming its bioavailability and increasing its toxicity. In spite of this, it is possible to associate to these compounds nanocarriers, that in addition to overcoming these difficulties, can improve the therapeutic efficacy. Several techniques can be used to evaluate the interaction between nanocarriers and bioactive compounds, but here it is proposed the use of electrochemistry to investigate the association of the carriers with the β -lapachone and 6CN10, belonging to the class of quinones and nitro compounds, respectively. Both have low solubility in water and therefore the interaction of these compounds with the polyamidoamide dendrimer (PAMAM), a nanocarrier, immobilized on a gold electrode was evaluated. PAMAM is one of the most promising and important dendrimers ever synthesized, its chemical structure allows the association of hydrophobic drugs. From the electrochemical studies performed by the cyclic voltammetry technique and the results obtained, it was possible to calculate the association constant between the nanocarrier and the evaluated compounds, which was $2.16 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ for 6CN10 with generation 3 PAMAM and $2,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ for β -lapachone with generation 2 PAMAM. In addition, experiments were carried out with the UV-vis spectroscopic technique, in order to corroborate the already obtained results, where previously prepared complexes between the quinone and nitro compound studied with the PAMAM.

KEYWORDS: Electrochemistry, PAMAM, quinones, nitro compounds, SAM

1 | INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado um panorama geral sobre estudos eletroquímicos de compostos bioativos em sistemas de *drug delivery*. Para tanto, serão abordados tópicos como nanocarreadores, com ênfase nos dendrímeros do tipo PAMAM; as bases da técnica de eletroquímica, sua importância e aplicação como parâmetro para teste *in vivo* (dentro da perspectiva do estresse oxidativo e interação com DNA); e a aplicabilidade da monocamadas auto-organizadas, na construção de sensores eletroquímicos, finalizando essa primeira etapa com alguns conceitos e exemplos de compostos bioativos de interesse para eletroquímica, caso de nitroaromáticos e quinonas. Em um segundo momento receberá destaque alguns estudos recentes realizados pelo Laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de Análise, da Universidade Federal de Alagoas que se mostram bastante promissores dentro de todo quadro descrito para representantes das quinonas e nitroaromáticos em associação com o dendrímero PAMAM.

2 | TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os principais dados abordados nesse capítulo terão como base uma técnica analítica muito aplicada em diversos estudos bioanalíticos, a eletroquímica. A

eletroquímica é composta por um conjunto de métodos qualitativos e quantitativos que utiliza as características elétricas a fim de mensurar o analito a partir de fenômenos onde a espécie redox interage fisicamente e/ou quimicamente com os demais componentes do meio, ou mesmo com as interfaces. Essas interações podem ser notadas através do emprego de perturbações controladas ao sistema, como por exemplo, a aplicação de uma diferença de potencial e as medidas, conhecidas por sinais eletroquímicos que podem ser relacionadas com parâmetros intrínsecos da espécie avaliada (PACHECO, 2013; SKOOG, 2009).

A voltametria ganha destaque entre as técnicas eletroquímicas tratando-se de um método interfacial e estático. Os estudos voltamétricos podem nos fornecer informações qualitativas ou quantitativas de uma determinada espécie química a depender do tipo de voltametria utilizada, e essas informações são geradas através do registro de curva corrente vs potencial durante a realização das análises. Os sistemas eletroquímicos (voltamétricos) geralmente são constituídos por três eletrodos: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar, o qual assegura uma maior estabilidade ao sistema. As análises são realizadas através da aplicação do potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência e como resposta obtemos o processo redox do componente analisado representado através de um voltamograma (SKOOG, 2009; PACHECO et al., 2013).

Como já mencionado anteriormente a eletroquímica vem sendo empregada em muitos estudos bioanalíticos, numa área que atualmente é denominada como *Bioeletroquímica*. Em muitos casos já se provou possível relacionar os dados eletroquímicos com os resultados obtidos em estudos “convencionais” *in vitro* (FERREIRA et al., 2010; FERREIRA et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2014), de todo modo tal correlação precisa ser feita de forma cautelosa (DE ABREU; FERRAZ; GOULART, 2002).

Mas porque isso é possível?

É certo que muitos dos processos fisiológicos fundamentais são baseados em reações de oxirredução auxiliados por sucessivos processos catalisados por enzimas. Existe, portanto, um conjunto de semelhanças entre reações eletroquímicas e biológicas ligadas às vias de transferências de elétrons, e tal comportamento não pode ser visualizado em outros sistemas químicos. Sendo assim os estudos eletroquímicos podem fornecer uma enorme quantidade de evidências sobre os mecanismos de processos biológicos de transferência de elétrons (DE ABREU; FERRAZ; GOULART, 2002).

Para que tais processos possam ser observados de formas mais clara, a célula eletroquímica deve mimetizar dentro das possibilidades as condições biológicas. Assim como no meio celular o ambiente da célula eletroquímica pode ser hidrofílico ou lipofílico, uma vez que os processos redox podem ocorrer tanto em meio não aquoso (assemelhando-se as condições de sistemas lipofílicos) como em meio aquoso (equiparando-se a maioria dos fluidos biológicos) (DE ABREU; FERRAZ; GOULART,

2002).

Outro ponto importante está ligado a quantidade de oxigênio presente na célula. Em tumores sólidos, por exemplo, é possível encontrar regiões onde a concentração de oxigênio seja baixa, consequência do tecido desorganizado e pobre suprimento de sangue da região. A concentração de O₂ influencia profundamente nos resultados das reações eletroquímicas biológicas. E do mesmo modo que os fatores citados anteriormente, estes também pode ser controlado na tentativa de mimetizar ambientes biológicos (DA SILVA et al., 2017).

Ainda dentro da dinâmica da presença de oxigênio no sistema eletroquímico, este também é capaz de inferir sobre a capacidade de a espécie estudada ser ou não capaz de gerar espécies reativas de oxigênio (DA SILVA et al., 2017; PAULAI; SERRANO; TAVARES, 2009)v. Além disso, as técnicas eletroquímicas podem ponderar sobre a relação de composto bioativos com macromoléculas como o DNA, isso porque através dos sinais eletroquímicos do DNA e/ou composto analisado é possível estabelecer seu mecanismo de interação (CATALÁN; ÁLVAREZ-LUEJE; BOLLO, 2010

Para finalizar essa seção apresentamos de forma sucinta um outro ramo muito interessante da eletroquímica: o uso de eletrodos modificados, de modo especial, a modificação de sua superfície para formação de Monocamada auto-organizada (SAM, do inglês “*Self Assembled Monolayer*”), que são uma camada de espessura molecular formada por moléculas quimicamente ligadas à superfície de um sólido com alto grau de organização (ARYA et al., 2009).

A estrutura de uma SAM é melhor entendida quando avaliada em partes, sendo três partes principais: um grupo ativo com forte interação por um substrato, uma cadeia alquila para promover estabilidade à montagem devido às interações de *van der Waals* e um grupo funcional na cauda da cadeia alquila que desempenha um papel importante em termos de acoplamento de uma biomolécula à monocamada (ARYA et al., 2009).

Para a formação dessas camadas auto-organizadas, o grupo mais empregado e estudado são, indubitavelmente, os tióis sobre superfícies de ouro, devido à estabilidade da ligação Au-SH. (FREIRE; PESSOA; KUBOTA, 2003; FERREIRA et al., 2010; ECKERMANN et al., 2010). O artifício de produção das monocamadas auto-organizadas já foi descrito em associação a agentes encapsulantes, como os dendrímeros, sendo uma alternativa de produção de sensores eletroquímicos, estáveis, reprodutíveis e que permitam um estudo com maior precisão e determinação de constante de formação dos complexos mais confiáveis (JICSINSZKY; IVÁNYI, 2001; TANG et al., 2005; BUSTOS et al., 2008).

3 | NANOCARREADORES

Apesar do elevado potencial terapêutico de muitos compostos bioativos, alguns nunca chegam a serem comercializados devido à dificuldade na obtenção de uma forma farmacêutica estável, pois apresentam baixa solubilidade em meio

aquoso, inviabilizando sua biodisponibilidade. Existem diversas formas de aumentar a solubilidade de um fármaco, entre elas pode-se citar: modificações químicas, complexação, aumento da área superficial de dissolução e dispersões sólidas (LEUNER; DRESSMAN, 2000). Para evitar modificações na estrutura de um fármaco e com isso alterar suas propriedades farmacológicas, é importante encontrar uma metodologia que permita associar este composto a outro, formando um complexo estável.

Uma alternativa bastante viável para solubilizar estes compostos é a utilização de nanomateriais como carreadores de fármacos, pois apresentam inúmeras propriedades, tais como, aumentar a solubilidade em água e proteger os fármacos dissolvidos na corrente sanguínea; melhorar as propriedades farmacocinéticas e farmacológicas dos fármacos; direcionar a distribuição de fármacos de um modo específico a um tecido ou célula, limitando assim a acumulação de fármacos nos rins, fígado, baço e outros órgãos não alvos e aumentando a eficácia terapêutica; possibilitar a combinação de agentes de imagem e terapêuticos para monitoramento em tempo real da eficácia terapêutica (LI et al, 2017).

3.1 Dendrímeros e PAMAM

Dendrímeros são moléculas poliméricas, versáteis e tridimensionais com síntese química bem definida. Apresentam tamanho nanométrico e baixo índice de polidispersidade, além de possuírem propriedades físico-químicas, tamanho e forma comparáveis a biomacromoléculas, proteínas e enzimas, e serem geralmente, não-imunogênicos (CAMINADE; TURRIN, 2014; GONZALO; FERNANDES, 2009).

Uma grande parte das propriedades biológicas dos dendrímeros diz respeito à entrega de substâncias ativas (“*drug delivery*”) no local de ação e por isso tem se mostrado como uma nova e das mais eficientes plataformas para sistema de liberação de fármacos (CAMINADE; TURRIN, 2014; GONZALO; FERNANDES, 2009; MADAAN et al 2014).

Eles são caracterizados por camadas entre cada ponto de ramificação, popularmente conhecido como “gerações”. A arquitetura completa pode ser distinguida na porção interior do núcleo seguido de gerações radialmente ligadas que possuem grupos funcionais químicos na superfície terminal no exterior do dendrímero. Com o aumento da geração, o peso molecular e os grupos superficiais terminais aumentam o que oferece grande potencial para interações múltiplas e, portanto, designando-o como altamente funcional (MADAAN et al 2014).

Entre os dendrímeros disponíveis destaca-se o dendrímero poliamidoamina (PAMAM), já testado com diversos fármacos antitumorais e o primeiro a apresentar sua série completa, ou seja, da geração 0 até 10, sendo os de geração mais baixa (G0-G3) aqueles que apresentam quase nula ou nenhuma citotoxicidade (PAN et al, 2013; POURIANAZAR; MUTLU; GUNDUZ, 2014).

Moléculas de fármacos podem ser incorporadas nos dendrímeros PAMAM, quer através de encapsulação ou complexação. Uma vez que os agentes terapêuticos

podem ser encapsulados dentro da estrutura dendrítica ou ligados aos grupos funcionais terminais, através de ligações eletrostáticas ou covalentes (pró-fármaco) para serem entregues (POURIANAZAR; MUTLU; GUNDUZ, 2014).

Devido as suas excelentes propriedades estruturais, há um grande uso de dendrímeros PAMAM para modificar a superfície de eletrodos no desenvolvimento de biossensores, podendo estar associados a outros nanomateriais ou não e com isso auxiliar no reconhecimento de diversas substâncias bioativas (BAHADIR; SEZGINTÜRK, 2016).

4 | COMPOSTOS BIOATIVOS

Compostos extraídos (origem animal ou vegetal) ou sintetizados que produzem efeitos sobre o organismo, tecidos e células, são o que conhecemos como compostos bioativos; uma quantidade bastante expressiva desses compostos possui a capacidade de transferência de elétrons.

Quando avaliamos a atividade farmacológica e toxicológica de um medicamento, nota-se que muitos de seus aspectos estão ligados direta e indiretamente ao seu metabolismo. Em alguns casos, apenas após sofrer a ação de enzimas é que os metabólitos geradores são capazes de levar à transferência de elétrons.

Há vários grupos químicos de promotores de transferência de elétrons como: nitroaromáticos, quinonas, complexos metálicos, azo-compostos, dentre outros (FUKUDA; MAEDA; KITANO, 1999; FERREIRA et al., 2010; PAIVA et al., 2012; SILVA et al., 2016; DA SILVA et al., 2017). De maneira significativa, uma enorme quantidade de substâncias fisiologicamente ativas possui um potencial de redução, como valores maiores que $-0,5V$, dentro da faixa ativa fisiológica, na qual pode haver a aceitação de elétrons a partir de doadores biológicos ou esse pode sofrer alterações metabólicas, gerando derivados facilmente reduzidos (KOVACIC; OSUNA, 2000; DE ABREU; FERRAZ; GOULART, 2002).

Nas próximas sub sessões, veremos com mais detalhes duas classes: nitroaromáticos (ou nitrocompostos) e quinonas.

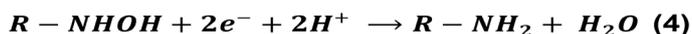
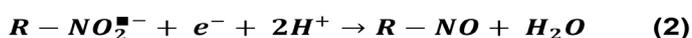
4.1 Nitrocompostos

Compostos nitroaromáticos, ao longo das décadas têm se destacados por suas diversas características dentre as quais mutagênese, toxicidade, carcinogênese, ação terapêutica variada e como intermediários na síntese de moléculas orgânicas complexas (KOVACIC, P. & SOMANATHAN, R., 2014). De maneira mais intensa no início da década de 40, com a inserção e emprego de nitrocompostos na terapêutica, muitos compostos desta classe foram sintetizados e testados frente a diversas doenças (HORROCKS et al., 2007; REMERS et al., 1997).

O grupo nitro ligado a molécula é fundamental para a atividade biológica desta classe de compostos como resultado de alterações na estabilidade do mesmo,

intermediada por interações entre o nitrocomposto e o seu alvo na biofase. Por ser um forte aceptor de elétrons, o grupo nitro reduz facilmente em nível molecular levando a alterações, com contribuição do efeito de ressonância entre o nitrocomposto e os dois átomos de oxigênio de sua estrutura (KOROLKOVAS et al., 1988). A maioria dos compostos nitratos tem por mecanismo de ação a biorredução enzimática, levando a formação de radicais livres com toxicidade preferencial para células bacterianas e parasitárias.

Por sofrer processos de oxirredução, os nitroaromáticos, veem sendo alvo de variados estudos no campo da eletroquímica desde o início do século XX (CARBAJO, J. et al, 2000, DA SILVA et al., 2017); como resultado desse processo produz um ânion nitro radical, derivado hidroxilamínico, nitroso e uma amina, como observado nas equações (ABREU et al., 2002; NÚÑEZ-VERGARA et al., 2001; MOSCOSO et al., 2011; PAULAI; SERRANO; TAVARES, 2009; BOELSTERLI et al., 2002):



Em um trabalho recentemente publicado é possível observar este comportamento eletroquímico, através do nitroaromático 6CN10 (2-[(4-nitrofenil)-amino]-4,5,6,7-tetraidro-4H-benzo[b]tiofeno-3-carbonitrila), Figura 1, onde, em meio aquoso-etanólico os voltamogramas cíclicos apresentam um sistema de natureza irreversível, representado por E_{pc_1} (onda 1) em $-0,45$ V e um sistema reversível, com E_{pc_2} (onda 1a) em $0,0$ V e E_{pc_3} (onda 1b) em $0,07$ V a 100 mV/s, que se referem, conforme as equações abaixo, à redução do grupo nitro presente no 6CN10 de 4 elétrons/4 prótons gerando a hidroxilamina que após oxidação produz o sistema reversível hidroxilamina/nitroso, observado na segunda varredura (DA SILVA et al., 2017).

Tais espécies exibem citotoxicidade em vários sistemas celulares de mamíferos, incluindo, protozoário e células bacterianas e podem ser identificadas por via eletroquímica (CARBAJO, 2000). Os potenciais redox são considerados um parâmetro físico-químico fundamental para determinar a eficiência dos compostos nitro. A técnica como já mencionado dentre outras vantagens permite a imitação das condições celulares, ambientes hidrofílicos (meio prótico) ou lipofílico (meio aprótico), essencial para entender o processo de redução, atividade biológica e mecanismo de ação (PAIVA et al, 2012).

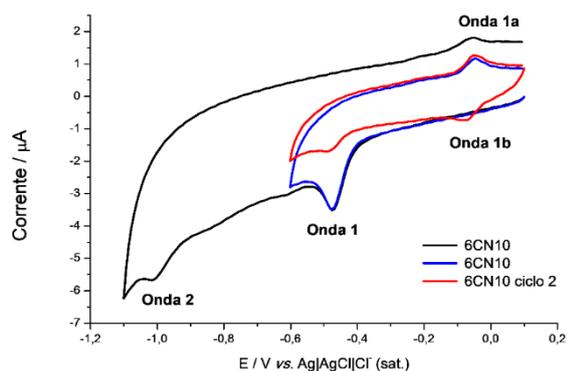


Figura 1 – Voltamograma cíclico do 6CN10 em meio aquoso-etanólico, eletrodo de carbono vítreo, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Fonte: DA SILVA et al., 2017

4.2 Quinonas

O interesse em compostos isolados de fontes naturais tem crescido nas últimas décadas, principalmente de plantas, devido à presença de inúmeros compostos bioativos, como as quinonas, possuidoras de potentes e variados tipos de atividades biológicas (FERREIRA et al, 2011).

A ação das quinonas pode estar envolvida com sua capacidade de gerar estresse oxidativo ao induzirem a formação deletéria endógena de espécies bioativas derivadas do oxigênio (O_2 , $\cdot\text{OH}$, O_2^- e H_2O_2), pois quando reduzidas ocorre a formação do radical semiquinona (Q^-) ou hidroquinona (HQ - relativamente mais estável), que pode ser oxidado quando ocorre a transferência de elétrons a uma molécula ou radical acceptor (SILVA; FERREIRA; SOUZA, 2003).

A produção dessas espécies, peróxido de hidrogênio e radicais hidroxilas, é o principal mecanismo do estresse oxidativo, sendo elas responsáveis pela inativação da enzima e danos na membrana celular. O radical semiquinona é uma espécie extremamente reativa o que favorece a ocorrência de lesões em estruturas celulares (peroxidação lipídica, destruição de proteínas, danificação de ácidos nucleicos e quebra das fitas do DNA), que podem provocar a morte celular. Além do estresse oxidativo, as quinonas também são capazes, diretamente ou através de intermediários, de formar ligações covalentes com estruturas celulares (proteínas e ácidos nucleicos). A alteração da normalidade celular pode induzir a apoptose como alternativa, caso não se consiga eliminar por completo o estresse oxidativo, como ocorre no *Trypanosoma cruzi*, agente causador da doença de Chagas. (SILVA; FERREIRA; SOUZA, 2003; SILVA, 2008).

A β -lapachona (3,4-di-hidro-2,2-dimetil-2H-naftol [1,2-b] pirano-5,6-diona) (Fig. 3) é um ortonaftoquinona originalmente obtido das folhas e casca interna da árvore lapacho ou ipê-roxo (*Tabebuia avelanadae*) na América do Sul. Os compostos que contêm o grupo quinona são encontrados em vários produtos naturais e muitas vezes

estão associados a diferentes atividades farmacológicas, como fungicida (FREIRE et al, 2010), antimalárico (SHARMA et al, 2013), tripanossomicida (CARNEIRO et al, 2012), antituberculose (FERREIRA et al, 2010) e antibacteriana (FRANCISCO et al, 2010).

Mais especificamente, a β -lapachona (β LP) demonstrou atividade citotóxica contra uma variedade de células cancerígenas *in vitro* e *in vivo*, até mesmo em doses micromolares, de modo que foi postulado como um novo agente antitumoral (LAMBERTI et al, 2013). Atualmente encontra-se em fase I, nos testes clínicos, para tratamento de tumores sólidos e câncer pancreático (CLINICAL TRIALS, 2018).

Quando nos referirmos ao comportamento eletroquímico desta quinona, em meio aquoso a β LP na ausência de co-solvente apresenta pico catódico em torno de -0,3 V (ABREU et al, 2002), que envolve o consumo de 2 elétrons e dois prótons gerando HQ e sua correspondente onda de redução, conforme representação na Figura 2:

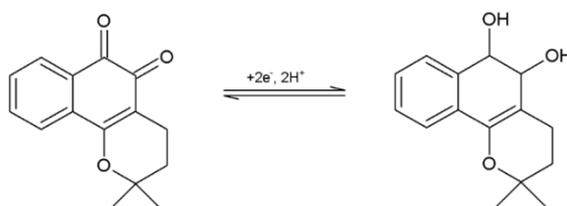


Figura 2: Mecanismo de redução da β LP em meio aquoso, gerando sua correspondente hidroquinona.

Fonte: CANDIDO et al, 2018.

5 | ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE PAMAM EM ELETRODO DE OURO E COMPOSTOS BIOATIVOS (6CN10 E BLP)

A aplicação dos conceitos, metodologia e equações, foram abordados em dois trabalhos publicados recentemente (DA SILVA et al, 2017; CANDIDO et al, 2018). Em ambos os casos os compostos (6CN10 e β LP) foram analisados via eletroquímica, por um eletrodo de ouro modificado para formação de uma SAM com o dendrímero PAMAM, como discutido a seguir.

Adaptando a metodologia de Bustos e colaboradores (2008), que em seu trabalho acoplou na superfície do eletrodo de ouro o PAMAM, por intermédio do ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) mediante a ligação entre superfície do ouro e o PAMAM, garantindo sua imobilização. Esta imobilização do PAMAM permite maiores possibilidades de sítio ativos disponíveis do dendrímero, visto que boa parte de suas aminas terminais ficam livres. Sendo assim, foi possível obter uma SAM com PAMAM e conseguimos avaliar a interação entre este dendrímero e diferentes compostos biativos.

Com o nitrocomposto 6CN10 o eletrodo foi modificado com eletrodo o PAMAM de geração 3 (G3) e com o a β LP de geração 2 (G2), obtendo assim os eletrodos Au/MUA/PAMAM G3 e Au/MUA/PAMAM G3, respectivamente. Uma representação do eletrodo de ouro modificado com PAMAM G2, quando avaliado com β LP, está na figura 3.

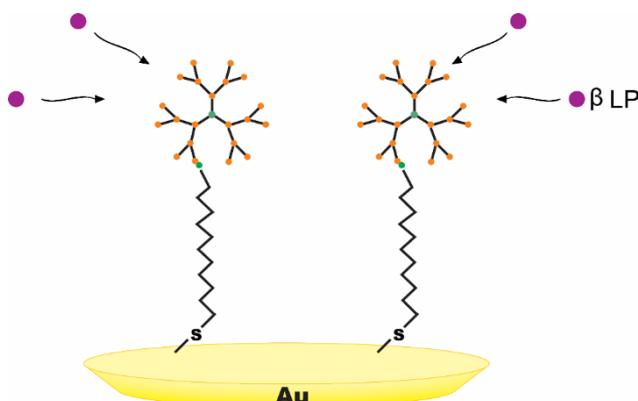


Figura 3: Representação do eletrodo de ouro modificado com dendrimeros PAMAM para avaliar interação com a β LP.

Fonte: CANDIDO et al, 2018.

O eletrodo Au/MUA/PAMAM G3 foi avaliado em meio aquoso-etanólico (10% de etanol), como diferentes concentrações de 6CN10 (7×10^{-6} a 5×10^{-4} mol L⁻¹), buscando determinar o número de sítios ativos no PAMAM 3G e a constante de equilíbrio entre 6CN10 e o referido dendrimeros (Figura 4).

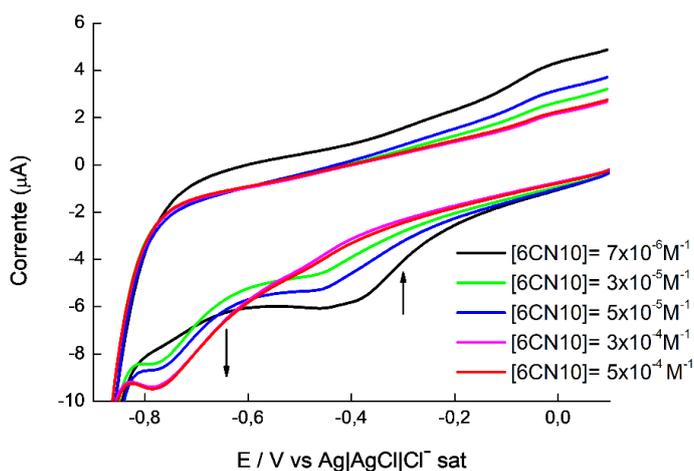


Figura 4 - Voltamograma cíclico para o 6CN10 em diferentes concentrações (7×10^{-6} a 5×10^{-4} mol L⁻¹) com eletrodo de ouro modificado com MUA e PAMAM G3. Tampão fosfato pH 7,03, 10% de etanol, $v = 0,05$ V s⁻¹.

Fonte: Adaptado de DA SILVA et al, 2017

Os picos catódicos do voltamograma cíclico apresentado são da substância livre e complexada, como mostrado em outros estudos (BOBROVNIK, 2002; BUCZKOWSKI et al, 2011), com a substância livre sendo localizada em torno de -0,4 V e complexada a cerca de -0,78 V. Também pode ser observado que, a um certo ponto, a substância

livre desaparece, indicando a completa complexação das moléculas 6CN10 disponíveis pelo PAMAM 3G.

A vinculação do número de moléculas de ligantes associadas por 1 mol de receptor e a concentração da substância adicionada no meio apresenta um caráter hiperbólico (BOBROVNIK, 2002; BUCZKOWSKI et al, 2011)

$$\frac{1}{\Delta I} = \frac{kn[6CN10]}{1 + K[6CN10]} \quad \text{equação 1}$$

sendo ΔI , é a diferença entre os valores de corrente ($I_p - I_M$) gerada pela redução do 6CN10 em diferentes concentrações, (I_p) a corrente referente a substância complexada e (I_M) a corrente referente a substância livre, n é o número de sítios ativos em que a droga pode se ligar no dendrímero, K a constante de equilíbrio do complexo formado e $[6CN10]$, a concentração do 6CN10.

O trabalho destaca então que uma melhor análise dos resultados pode ser obtida linearizando a equação anterior, o que resulta em um sistema duplamente inversamente proporcional, como descrito pela equação de Scatchard-Klotz (BOBROVNIK, 2002; BUCZKOWSKI et al, 2011; SCATCHARD, 1949):

$$\frac{1}{\Delta I} = \frac{1}{K[6CN10]} + \frac{1}{n} \quad \text{equação 2}$$

Os dados experimentais levaram a obtenção da reta mostrada na Figura 5, como sua respectiva equação da reta e valor de R^2 , além do número de sítio ativos n para o PAMAM G3 na condição apresentada e da constante de equilíbrio do complexo formado 6CN10:PAMAM G3 como o valor de $2,16 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$, indicando assim, segundo os autores uma tendência de afinidade da molécula com o nanocarreador em futuros testes *in vivo*, visto a alta ordem de grandeza da constante e as condições do meio de análise (DA SILVA et al., 2017).

Com o objetivo de investigar o número de sítios ativos no PAMAM e da constante de equilíbrio entre a β LP e este dendrímero, avaliou-se os valores de corrente catódica referente as concentrações crescentes da quinona para o eletrodo de ouro modificado apenas com MUA (Au/MUA) e com MUA e PAMAM (Au/MUA/PAMAM G2) (Figura 6). Diferentemente do que ocorreu com o 6CN10, o complexo da β LP com o PAMAM apresentou potencial de redução próximo ao da β LP sozinha, com isso foi necessário comparar os valores de corrente obtidos, conforme Figura 6.

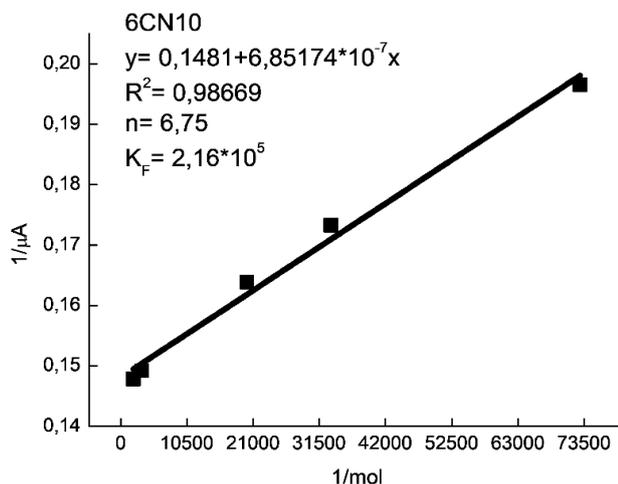


Figura 5 - Curva analítica gerada através dos valores de concentração e corrente da 6CN10 com eletrodo de ouro modificado com MUA e PAMAM G3. Tampão fosfato pH 7,03, 10% de etanol, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Fonte: DA SILVA et al., 2017.

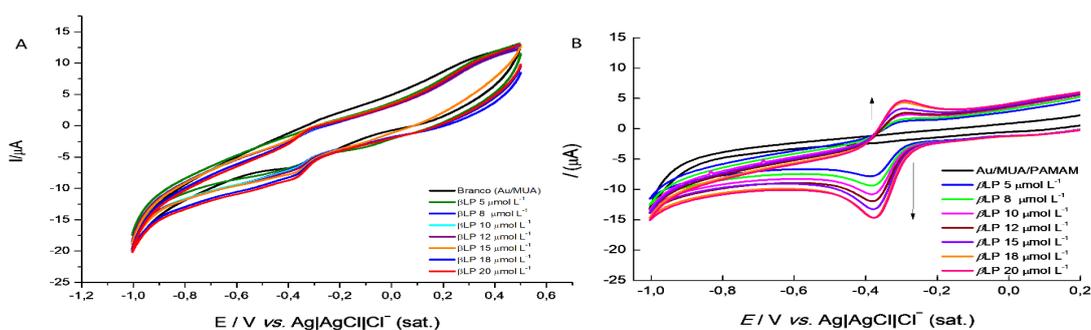


Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos para β LP ($5\text{-}20 \mu\text{mol L}^{-1}$) eletrodo de ouro modificado com A) Au/MUA e B) Au/MUA/PAMAM G2. Sulfato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, 5% v/v de etanol, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Fonte: Adaptado de CANDIDO et, 2018

Inicialmente, a interação da quinona com o PAMAM pode estar ocorrendo por encapsulamento, por isso sua identificação com este sensor se mostra tão eficiente quando comparado ao eletrodo modificado só com MUA. Isto ocorre devido as cavidades internas vazias do PAMAM que o tornam capaz encapsular moléculas de β LP.

Analisando o voltamograma da Figura 6B, em que foi realizada modificação do eletrodo de ouro com PAMAM G2, observou-se uma variação de potencial correspondente à (ΔE) 83 mV e uma diminuição da reversibilidade do processo, que é notável neste mesmo voltamograma, isto pode ser explicado pelo fato da oxidação da quinona semirreduzida está sendo dificultada, provavelmente devido a uma estabilização do radical gerado durante a redução da β LP. Durante a redução, a estabilidade do radical gerado na semirredução da β LP pode ser atribuída a uma interação eletrostática entre este radical e os grupamentos aminos (aminas primárias e terciárias) que estão protonados em pH 7,0.

Os resultados experimentais obtidos foram também aplicados na equação adaptada de Scatchard-Klotz (equação 2) para avaliar o intervalo de variação em que se deve procurar o número de sítios ativos e a constante de equilíbrio da combinação β LP-PAMAM G2 em solução aquosa. A dependência inversa da corrente (ΔI), pela concentração de β LP adicionada (Figura 7) é descrita com a equação de linha reta: $Y = (0,0439) X + (1,51107) \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,98954$). O número de sítios ativos n em dendrímeros e a K entre β LP e PAMAM a partir da Equação de Scatchard-Klotz, forneceu os valores de 22,77 e $2,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$, respectivamente.

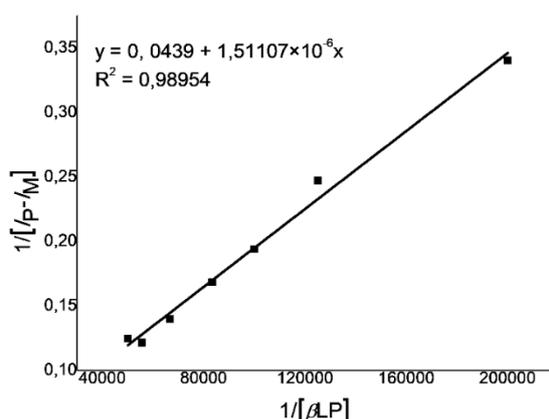


Figura 7: Curva analítica gerada através dos valores de concentração e corrente da β LP com eletrodo de ouro modificado com MUA e PAMAM G2. Sulfato de sódio $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$, 5% de etanol, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Fonte: CANDIDO et al, 2018

6 | ESTUDOS COMPLEMENTARES

Como forma de agregar aos resultados eletroquímicos, em muitos casos, é viável lançar mão de outras técnicas auxiliares. Uma técnica clássica no estudo de complexo entre moléculas e carreadores é a espectrometria de UV-Vis. Nos trabalhos de Da Silva e colaboradores (2017) e Candido e colaboradores (2018), é apresentada uma metodologia via espectrometria de UV-Vis, que possibilita a caracterização do complexo entre o composto bioativo (6CN10 e β -lapachona, respectivamente) com o nanocarreador PAMAM.

Com o resultado foi possível sugerir o número de moléculas (do composto analisado) incorporadas em 1 mol de PAMAM. No estudo com o 6CN10, os dados mostram que no complexo 1:32 (PAMAM:6CN10) o número de moléculas incorporadas é no total de 39,35, indicando, nesse caso, que o 6CN10 pode interagir não apenas com os grupos superfícies do PAMAM, como também com os espaços hidrofóbicos do seu interior (DA SILVA et al., 2017). Já para β -lapachona a mesma metodologia indica que a molécula tem mais afinidade com o interior do PAMAM, uma vez que na proporção do complexo de 1:12 (PAMAM: β -lapachona), a quantidade de moléculas incorporadas por mol de PAMAM foi de 9,31 (CANDIDO et al., 2018). Em ambos os casos se obteve um dado importante para melhor compreensão das análises eletroquímicas.

7 | CONCLUSÃO

A análise de compostos bioativos por técnicas eletroquímicas, apresenta-se como uma alternativa viável e com resultados confiáveis, que possibilitam o emprego dessa técnica para determinação não somente de mecanismos de ação, estresse oxidativo, interação com o DNA mas, como discutido amplamente neste capítulo, na avaliação de complexo nanocarreador e molécula alvo, medindo está interação de forma quantitativa, bem como a influência do nanocarreador no processo de solubilização das moléculas, passo essencial na etapa de absorção dessas pelo organismo e conseqüentemente em sua ação farmacológica.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. C. D.; FERRAZ, P. A. D. L.; GOULART, M. O. **Some applications of electrochemistry in biomedical chemistry. Emphasis on the correlation of electrochemical and bioactive properties.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, n. 1, p. 19-35, 2002. ISSN 0103-5053.

ARYA, S. K. et al. **Recent advances in self-assembled monolayers based biomolecular electronic devices. Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 9, p. 2810-2817, 2009. ISSN 0956-5663

BAHADIR, E.B.; SEZGINTÜRK, M.K. **Poly(amidoamine) (PAMAM): An emerging material for electrochemical bio(sensing) applications**, Talanta, v 148, p. 427–438, 2016.

BOBROVNIK, S. **Ligand–receptor interaction. Klotz–Hunston problem for two classes of binding sites and its solution.** Journal of biochemical and biophysical methods, v. 52, n. 2, p. 135-143, 2002. ISSN 0165-022X.

BOELSTERLI, U. A. et al. **Bioactivation and hepatotoxicity of nitroaromatic drugs.** Current drug metabolism, v. 7, n. 7, p. 715-727, 2006. ISSN 1389-2002.

BUCZKOWSKI, A. et al. **Interaction between PAMAM-NH 2 G4 dendrimer and 5-fluorouracil in aqueous solution.** International journal of pharmaceutics, v. 408, n. 1, p. 266-270, 2011. ISSN 0378-5173.

BUSTOS, E. et al. **Electrochemical study of β -Cyclodextrin binding with ferrocene tethered onto a gold surface via PAMAM dendrimers.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 19, n. 5, p. 1010-1016, 2008. ISSN 0103-5053.

CAMINADE, A-M.; TURRIN, C-O. **Dendrimers for drug delivery.** Journal of Materials Chemistry B, v 2, p. 4055, 2014.

CANDIDO, A.C.L. et al. **Electrochemical and spectroscopic characterization of the interaction between β -lapachone and PAMAM derivatives immobilized on surface electrodes.**Journal of Solid State Electrochemistry, p. 1-10, 2018.

CARBAJO, J. et al. **Voltammetric studies of aromatic nitro compounds: pH-dependence on decay of the nitro radical anion in mixed media.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 494, n. 1, p. 69-76, 2000.

CARNEIRO, P.F. et al. **New oxirane derivatives of 1,4-naphthoquinones and their evaluation**

against T. cruzi epimastigote forms. Bioorganic & Medicinal Chemistry, v 20, p. 4995–5000, 2012.

CATALÁN, M.; ÁLVAREZ-LUEJE, A.; BOLLO, S. **Electrochemistry of interaction of 2-(2-nitrophenyl)-benzimidazole derivatives with DNA.** Bioelectrochemistry, v. 79, n. 2, p. 162-167, 2010.

CLINICAL TRIALS < <https://clinicaltrials.gov/ct2/home>>. Acesso em 21 de maio de 2018.

DA SILVA, M. P. G. et al. **Electrochemical investigation of the toxicity of a new nitrocompound and its interaction with β -cyclodextrin and polyamidoamine third-generation.** Electrochimica Acta, v. 251, p. 442-451, 2017.

ECKERMANN, A. L. et al. **Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers.** Coordination chemistry reviews, v. 254, n. 15, p. 1769-1802, 2010. ISSN 0010-8545.

FERREIRA, F. da R. et al. **Antioxidant activity of the mangiferin inclusion complex with β -cyclodextrin.** LWT-Food Science and Technology, v. 51, n. 1, p. 129-134, 2013.

FERREIRA, F. da R. et al. **Electrochemical investigations into host–guest interactions of a natural antioxidant compound with β -cyclodextrin.** Electrochimica Acta, v. 56, n. 2, p. 797-803, 2010.

FERREIRA, S. B. et al. **b-Lapachona: sua importância em química medicinal e modificações estruturais.** Revista Virtual de Química, v. 2, n. 2, p. 140-160, 2010.

FRANCISCO, A.I. et al. **Theoretical studies of the tautomerism in 3-(2-R-Phenylhydrazono)-naphthalene-1,2,4-triones: synthesis of copper(II) complexes and studies of antibacterial and antitumor activities.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v 21, 1293–1302, 2010.

FREIRE, C. P. V., et al. **Synthesis and biological evaluation of substituted a- and b-2,3-dihydrofuran naphthoquinones as potent anticandidal agents.** Medical Chemical Communication, 229(1), 2010.

FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. **Self-assembled monolayers applications for the development of electrochemical sensors.** Química Nova, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003. ISSN 0100-4042.

FUKUDA, T.; MAEDA, Y.; KITANO, H. **Stereoselective inclusion of DOPA derivatives by a self-assembled monolayer of thiolated cyclodextrin on a gold electrode.** Langmuir, v. 15, n. 5, p. 1887-1890, 1999. ISSN 0743-7463.

GONZALO, T.; FERNÁNDEZ, M. A. M. **Dendrímeros y sus aplicaciones biomédicas,** Monografía XXVIII: Nanotecnología farmacéutica, p. 169-200, 2009.

HORROCKS, S. M. et al. **Effects of Short-Chain Nitrocompounds against Campylobacter jejuni and Campylobacter coli in vitro.** Journal of food science, v. 72, n. 2, p. M50-M55, 2007. ISSN 1750-3841.

JICSINSZKY, L.; IVÁNYI, R. **Catalytic transfer hydrogenation of sugar derivatives.** Carbohydrate polymers, v. 45, n. 2, p. 139-145, 2001. ISSN 0144-8617.

KOVACIC, P.; OSUNA, J. **Mechanisms of anti-cancer agents emphasis on oxidative stress and electron transfer.** Current pharmaceutical design, v. 6, n. 3, p. 277-309, 2000.

KOVACIC, P.; SOMANATHAN, R. **Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism.** Journal of Applied Toxicology, v. 34, n. 8,

p. 810-824, 2014. ISSN 1099-1263.

LAMBERTI, M.J. et al. **Synergistic enhancement of antitumor effect of β -Lapachone by photodynamic induction of quinone oxidoreductase (NQO1).** *Phytomedicine*, v 20, p. 1007– 1012, 2013.

LEUNER, C.; DRESSMAN, J. **Improving drug solubility for oral delivery using solid dispersions.** *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v.50, p. 47-60, 2000.

Li Z, Tan S, Li S, Shen Q, Wang K. **Cancer drug delivery in the nano era: An overview and perspectives.** *Oncology Reports*, v 38(2), p 611-624, 2017.

MADAAN, K. et al. **Dendrimers in drug delivery and targeting: Drug-dendrimer interactions and toxicity issues.** *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, v 6, p. 139-150, 2014.

MOSCOSO, R. et al. **A simple derivatization of multiwalled carbon nanotubes with nitroaromatics in aqueous media: Modification with nitroso/hydroxylamine groups.** *Electrochemistry Communications*, v. 13, n. 2, p. 217-220, 2011. ISSN 1388-2481.

NÚÑEZ-VERGARA, L. J. et al. **An electrochemical evidence of free radicals formation from flutamide and its reactivity with endo/xenobiotics of pharmacological relevance.** *Bioelectrochemistry*, v. 53, n. 1, p. 103-110, 2001. ISSN 1567-5394.

OLIVEIRA, A. C. de et al. **Molecular Mechanism of Action of 2-Ferrocenyl-1, 1-diphenylbut-1-ene on HL-60 Leukemia Cells.** *ChemMedChem*, v. 9, n. 11, p. 2580-2586, 2014.

PACHECO, W. F. et al. **Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos.** *Virtual química*, v.5, n.4, p. 516-537, 2013.

PAN, S. et al. **Cellular uptake and transfection activity of DNA complexes based on poly(ethylene glycol)-poly-(L-glutamine) copolymer with PAMAM G2.** *Journal of Materials Chemistry B*, v 1, p. 5114–5127, 2013.

PAULAI, F. R.; SERRANO, S. H. P.; TAVARES, L. C. **Aspectos mecanísticos da bioatividade e toxicidade de nitrocompostos.** *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 1013-1020, 2009. ISSN 0100-4042.

POURIANAZAR, N.T.; MUTLU, P.; GUNDUZ, U. **Bioapplications of poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers in nanomedicine.** *Journal of Nanoparticle Research*, v 16:2342, 2014.

REMERS, W.; BEARS, S. **Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery.** *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, v. 4, 1997.

SCATCHARD, G. **The attractions of proteins for small molecules and ions.** *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 51, n. 4, p. 660-672, 1949. ISSN 1749-6632.

SHARMA, A. et al. **Addition of thiols to o-quinone methide: New 2-hydroxy-3-phenylsulfanylmethyl[1,4]naphthoquinones and their activity against the human malaria parasite *Plasmodium falciparum* (3D7).** *European Journal of Medicinal Chemistry*, v 59, p.48–53, 2013.

SILVA, A. C. O. et al. **Electrochemical Study of Carbon Nanotubes/Nanohybrids for Determination of Metal Species Cu²⁺.** *Journal of analytical methods in chemistry*, v. 2016, 2016.

SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. **Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na β -lapachona e derivados.** *Química Nova*, v. 26, p. 407-416, 2003.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Pioneira: São Paulo, 2005

TANG, B. et al. **An improved synthesis of disulfides linked β -cyclodextrin dimer and its analytical application for dequalinium chloride determination by spectrofluorimetry**. *Analytica chimica acta*, v. 554, n. 1, p. 31-36, 2005. ISSN 0003-2670.

CARACTERIZAÇÃO MOTT-SCHOTTKY EM CÉLULA FOTOVOLTAICA DE SILÍCIO

Francisco Marcone Lima

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Fortaleza - Ceará

Vanja Fontenele Nunes

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Fortaleza - Ceará

Antonio Paulo Santos Souza

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Fortaleza - Ceará

Ana Fabíola Leite Almeida

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Fortaleza - Ceará

Francisco Nivaldo Aguiar Freire

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Fortaleza - Ceará

RESUMO: Técnicas de caracterização têm sido usadas no estudo do comportamento de células solares fotovoltaicas. Neste trabalho, a técnica eletroquímica Mott-Schottky foi usada na caracterização de células solares fotovoltaicas de silício. Diferente da abordagem tradicional, o chamado comportamento Mott-Schottky foi determinado para uma célula solar em função da densidade de potência luminosa. Além disso, a caracterização foi feita também para células de silício danificadas. As quantidades de densidade de luz usadas foram 0 mW/cm², 20 mW/cm², 40 mW/cm², 60 mW/cm², 80 mW/cm²

e 100 mW/cm² sob um intervalo de frequências de 0,1 MHz até 10 Hz para cada densidade. O comportamento Mott-Schottky foi identificado à alta frequência. Os gráficos de Mott-Schottky revelaram fotogeração de corrente similar a de um semicondutor do tipo n. Os resultados mostraram que a técnica tem potencial para aplicação na caracterização de dispositivos fotovoltaicos.

PALAVRAS-CHAVE: Células Solares, Silício, Fotovoltaico, Mott-Schottky.

ABSTRACT: The several characterization techniques have been used to study the nonlinear electrical behavior in photovoltaic solar cells into generation region of energy. In this work, to explain that behavior was used an approach different than generally has been reported using the Mott-Schottky electrochemical technique. In this technique differently of traditional technique, the Mott-Schottky characterization was made in function of the light energy and frequency. Also, the characterization was made on a photovoltaic device. Silicon photovoltaic solar cells were characterized in the generation region using the photovoltaic Mott-Schottky technique. Furthermore, the characterization was made also in broken silicon cells. The conditions of light energy were 0 mW/cm², 20 mW/cm², 40 mW/cm², 60 mW/cm², 80 mW/cm² and 100 mW/cm² under scan in the frequency range about

0.1 MHz until 10 Hz per radiation. The Photovoltaic Mott-Schottky plots showed that cells can be described as have an n-type dominant photoconductivity. The flat-band potentials were estimated for the space charge capacitance at a high frequency to mimic cell behavior without the influence of frequency into of the capacitance. The results revealed that the technique has potential to photovoltaic applications.

KEYWORDS: Solar Cells, Silicon, Photovoltaic, Mott-Schottky.

1 | INTRODUÇÃO

O termo célula solar fotovoltaica é referente a qualquer dispositivo com a propriedade de conversão da energia solar em eletricidade usando uma junção p-n. Estes dispositivos são particularmente importantes na geração de eletricidade usando mecanismo de geração mais limpa. As células solares fotovoltaicas (CSFs) existem em diferentes tipos e cada um é composto por diferentes materiais. Células solares fotovoltaicas têm sido usadas em sistemas de potência como gerador de energia. Um dispositivo fotovoltaico muito importante comercialmente é a célula solar fotovoltaica de silício.

Sob uma fonte de radiação de energia adequada, sol ou fonte artificial, uma corrente elétrica irá fluir através da célula fotovoltaica e uma voltagem associada gera um produto de energia chamado potência elétrica. Para operar neste mecanismo a célula deve apresentar um alto comportamento não linear. As características de corrente e voltagem têm sido geralmente usada como base para estudar o comportamento elétrico de dispositivos fotovoltaicos (CASHMORE et al., 2016, GULI et al., 2013, GUOA et al., 2017, KHALIFA; KAOUACH; CHTOUROU, 2015, XIONG et al., 2014).

Além da caracterização por corrente e voltagem, outras técnicas podem ser utilizadas, entre eles estão à espectroscopia de impedância eletroquímica (COTFAS; COTFAS; KAPLANIS, 2016), eficiência de conversão de fótons para corrente elétrica (TSAI; FEI; WU, 2015), responsividade espectral (BARDIZZA et al., 2016) e Mott-Schottky (JAROSZ, 2008, XIONG et al., 2014). A capacitância uma das propriedades elétricas dos materiais pode ser estudada usando a técnica Mott-Schottky (M-S). O estudo da capacitância pode ser favorável ao entendimento do desempenho de dispositivos fotovoltaico.

A técnica M-S é uma técnica de caracterização de materiais semicondutores. Em M-S, a caracterização dos materiais semicondutores sólidos explora o comportamento da junção sólido/líquido com o uso de célula eletroquímica com três eletrodos e um eletrólito (BONDARENKO; RAGOISHA, 2005, FABREGAT-SANTIAGO et al., 2003, FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2016, KARAZEHIR; ATES; SARAC, 2015, REN et al., 2015, XIONGA et al., 2016, ZHU et al., 2016). Nesta caracterização, a capacitância (C) da junção é determinada a partir da variação do potencial elétrico (E) e da frequência (f). Para a situação onde o quadrado do inverso da capacitância ($1/C^2$) versus E gera uma linha reta há o chamado comportamento M-S. De outro modo, o comportamento

M-S é a condição onde a C varia somente em função de E.

Além da abordagem tradicional, a técnica M-S tem sido explorada em dispositivos fotovoltaicos usando a variação de potencial e frequência (JAROSZ, 2008, XIONG et al.,2014). Neste trabalho é reportado o uso da técnica M-S como ferramenta para estudar o comportamento da capacitância de uma junção p-n da célula fotovoltaica. A diferença entre este trabalho e outros citados na literatura é que na caracterização é estudo o comportamento da capacitância em função da radiação luminosa incidente sobre a célula e da variação da frequência para determinar o comportamento M-S de células fotovoltaicas de silício.

2 | EXPERIMENTAL

Os materiais usados foram à célula comercial de silício (área ativa de 332.558,92 cm²) e os sistemas sanduíches com vidros condutores de óxido de estanho dopado com flúor (A) e frações com e sem camada antirreflexo de célula de silício quebrada (B), isto é, geometria do tipo A/B/A. A camada antirreflexo foi removida usando lixa 1200 e água deionizada.

Para fração de célula de silício sem camada antirreflexo, a caracterização foi feita usando célula eletroquímica com três eletrodos e uma solução de 1 molar de cloreto de potássio (1M KCl) como eletrólito. A fração de silício foi usada como eletrodo de trabalho, placa de platina como contraeletrodo e eletrodo prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência. Variação de potencial aplicado foi +0,9 V até -0,9 V e intervalo de frequência de 0,1 MHz até 10 Hz.

A célula comercial de silício e o sistema A/B/A foram submetidos a intensidades de radiação de 0 mW/cm², 20 mW/cm², 40 mW/cm², 60 mW/cm², 80 mW/cm² e 100 mW/cm² usando a radiação visível oriunda de fonte de LED e para cada intensidade foi aplicada a variação de frequência de 0,1 MHz até 10 Hz. Todas as medidas foram feitas com auxílio de equipamento para análise eletroquímica potenciostato/galvanostato AUTOLAB (Metrohm) controlado por programada de computador NOVA®.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

A variação de potencial e frequência para determinar a região onde a capacitância é função apenas do potencial tem sido adotada na caracterização de dispositivos fotovoltaicos usando M-S (JAROSZ, 2008, XIONG et al.,2014). A caracterização M-S foi reportada para dispositivo fotovoltaico orgânico com geometria ITO/orgânico/Au (JAROSZ, 2008). Neste trabalho, a caracterização foi baseada na variação de radiação e frequência. O comportamento M-S da capacitância da camada do espaçamento de carga da junção p-n da célula de silício é ilustrado na Figura 1.

A técnica M-S pode ser interpretada como uma técnica eletroquímica que permite

identificar a região onde a capacitância do espaçamento de carga de uma junção (C) é função somente do potencial aplicado (E). Nesta situação, o gráfico $(1/C^2)$ versus E gera uma reta. A partir de gráficos M-S, como reportado na literatura, a inclinação positiva da reta é atribuído a semicondutores do tipo n (excesso de elétrons na banda de condução), enquanto que a inclinação negativa é associado a semicondutores do tipo p (excesso de lacunas na banda de valência).

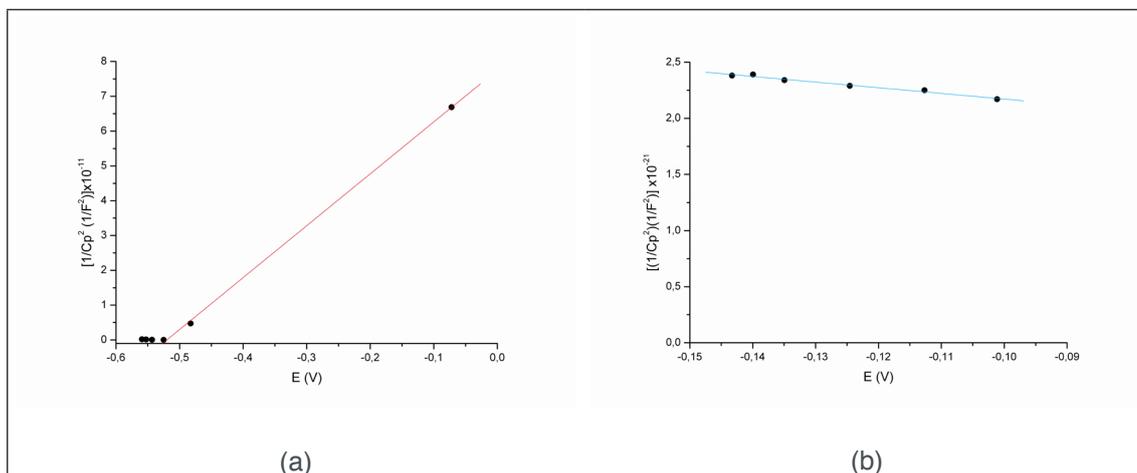


Figura 1. Caracterização por M-S: (a) Célula comercial de silício e (b) sistema A/B/A.

Na caracterização M-S com junção sólido/líquido, a influencia da frequência sobre a capacitância é considerada desprezível para valores igual ou maior que 1.000 Hz (FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2016, KARAZEHIR; ATES; SARAC, 2015, REN et al., 2015, XIONGA et al., 2016). Na Figura 1 os dados foram obtidos usando 81.113,00 Hz como frequência de referência e com E sendo o potencial gerado em função da quantidade de radiação incidente. A Figura 1a ilustra uma inclinação positiva da reta, enquanto inclinação negativa é visto na Figura 1b.

A inclinação positiva (Figura 1a) indica fotogeração de corrente é influenciada pelo tipo n da junção p-n da célula de silício, mas a situação parece ser inversa quando a célula é danificada (Figura 1b). A capacitância na célula danificada pode não ser determinada somente como uma função da quantidade de radiação no sistema A/B/A, onde os efeitos de interface A/B e presença de capturadores de elétrons podem ter contribuído para favorecer a dominância do tipo p na geração de corrente. A variação do comportamento M-S em função do tipo de dispositivo tem sido reportada (REN et al., 2015).

Em um gráfico M-S, a extrapolação da reta em direção ao eixo E permite determinar o valor do potencial de banda plana (E_{bp}). E_{bp} pode ser descrito como a energia necessária para remover a curvatura nas bandas de condução e valência gerada na interface de uma junção de dois materiais semicondutores. A ausência da curvatura induz um fluxo zero de elétrons através da junção.

A inclinação positiva (Figura 1a) pode ser atribuída à condutividade elétrica dominante por elétrons, o qual é similar ao que ocorrem em semicondutores do tipo

n. A partir do resultado é possível denominar a célula de silício como uma célula fotovoltaica do tipo n. Por outro lado, o sistema A/B/A é uma célula fotovoltaica do tipo p, cuja fotocondutividade é dominada por lacunas. A interseção da reta em direção ao eixo E permite estimar os potenciais de banda plana (E_{bp}) como - 0,52 V e + 0,33 V para célula de silício e sistema A/B/A, respectivamente.

No caso do contato entre um semiconductor e outro material (condutor, metal, eletrólito ou isolante), uma região chamada de depleção ou camada de espaçamento de carga com cargas positivas e negativas é gerada. Isso ocorre devido à difusão e recombinação de cargas móveis próximas à junção dos materiais. Para semiconductor em contato com eletrólito uma camada de depleção é formada e a capacitância dela é dependente do potencial aplicado. A partir da conhecida dependência da capacitância da camada de depleção em relação ao potencial em uma junção líquida, então foi usada uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos. A Figura 2 ilustra os dados obtidos pela técnica M-S para a célula de silício danificada sem a camada antirreflexo.

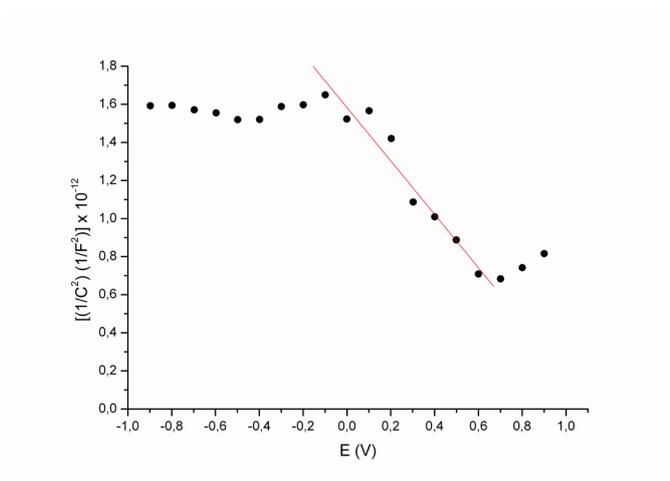


Figura 2. Caracterização M-S para célula de silício usando junção sólido/líquido.

A inclinação negativa da reta (Figura 2) ilustra condutividade dominante por lacunas similar aos semicondutores do tipo p e $E_{bp} = + 1.13$ V. O gráfico M-S mostra que a remoção da camada antirreflexo também induziu a perda da propriedade de conversão da luz em eletricidade, uma vez que o sistema A/B/A não gera eletricidade. Provavelmente, a remoção da camada antirreflexo também resultou na remoção da camada do tipo-n da célula.

Para uma célula solar, a voltagem de circuito aberto (E_{ca}) é definida como a quantidade em que a corrente gerada na célula sob iluminação é zero. A partir da curva de corrente (I) *versus* voltagem (E) sob uma iluminação de 100 mW/cm², para célula de silício comercial é identificado $E_{ca} = - 0,56$ V (Figura 3a) e $E_{ca} = - 0,52$ V para o sistema A/B/A (Figura 3b). O desvio da curva I *versus* E característica de uma célula fotovoltaica é observado somente na Figura 3b. Este desvio estar relacionado a perdas de energia influenciada pelos defeitos das interfaces A/B.

Uma vez que o valor $E_{bp} = - 0,52$ V para a célula comercial de silício funcional

é aproximadamente igual ao valor de E_{ca} da mesma, isto é, $E_{ca} \sim E_{bp}$. De forma que, então é possível inferir que E_{ca} é a energia que induz o desaparecimento da curvatura das bandas de energia na camada de espaçamento de carga da junção p-n da célula. Portanto, a técnica M-S quando é associada à curva *I versus E* identifica a relação entre dois parâmetros (E_{ca} e E_{bp}) importantes na caracterização de materiais e dispositivos.

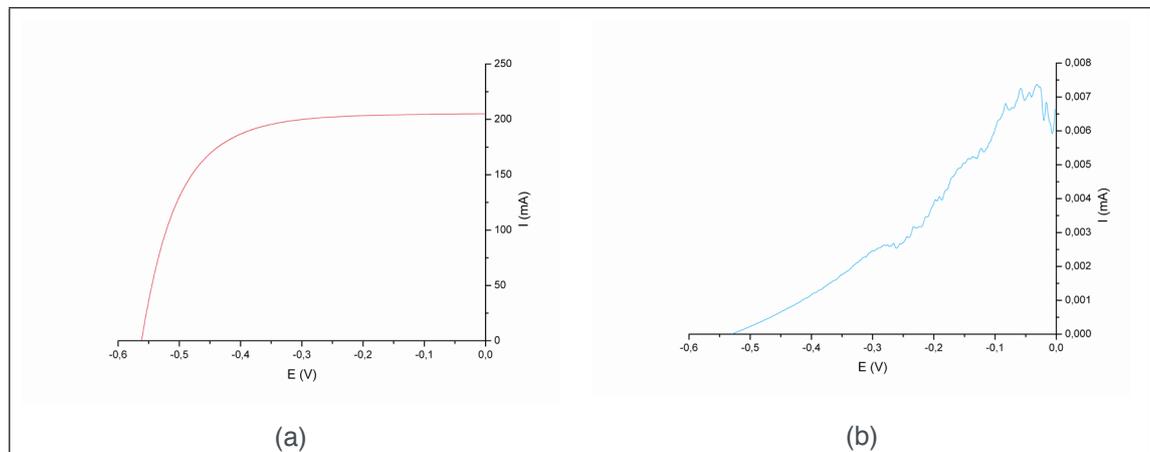


Figura 3. *I versus E* sob 100 mW/cm^2 : (a) célula comercial de silício e (b) sistema A/B/A.

4 | CONCLUSÃO

A aplicação da técnica M-S para a caracterização eletroquímica de células fotovoltaicas de silício, sobre o comportamento da junção p-n em função da radiação, enquadrou-se como uma ferramenta adequada para determinação de parâmetros de células fotovoltaicas. Quando comparada a técnica M-S com os dados da curva *I versus E*, observou-se que a mesma poderia substituir a curva *I versus E* na determinação de E_{ca} .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo auxílio econômico e financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

BARDIZZA, G. et al. Spectral responsivity measurements of DSSC devices at low chopping frequency (1 Hz). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, [S.l.], v.24, p.428-435, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1002/pip.2558>>. Acesso em: 23 maio 2018.

BONDARENKO, A.S.; RAGOISHA, G.A. Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S.l.], v.9, p. 845-849, 2005. Disponível em < <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10008-005-0025-7.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2018.

CASHMORE, J.S. et al. Improved conversion efficiencies of thin-film silicon tandem (MICROMORPH™) photovoltaic modules. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.I.], v.144, p. 84-95, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.022> >. Acesso em: 23 maio 2018.

COTFAS, D.T.; COTFAS, P.A.; KAPLANIS, S. Methods and techniques to determine the dynamic parameters of solar cells: Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v. 61, p. 213-221, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.051> >. Acesso em: 23 maio 2018.

FABREGAT-SANTIAGO F. et al. Mott-schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on SnO₂(F) conducting substrates. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], v.150, p.E293-E298, 2003. Disponível em < <http://jes.ecsdl.org/content/150/6/E293> >. Acesso em: 23 maio 2018.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R.M. et al. Photoelectrochemical characterization of anatase-rutile mixed TiO₂ nanosponges. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.I.], v.41, p.18380-18388, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.012> >. Acesso em: 23 maio 2018.

GULI, M. et al. Preparation and characterization of TiO₂ anode film with spinodal phase separation structure in dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**, [S.I.], v. 35, p. 2175-2182, 2013. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.041> >. Acesso em: 23 maio 2018.

GUOA, M. et al. An In_{2.77}S₄@conductive carbon composite with superior electrocatalytic activity for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S.I.], v.332, p. 87-91, 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.029>>. Acesso em: 23 maio 2018.

JAROSZ, G. On doubts about mott-schottky plot of organic planar heterojunction in photovoltaic cell. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.I.], v.354, p.4338-4340, 2008. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.077> >. Acesso em: 23 maio 2018.

KARAZEHIR, T.; ATES, M.; SARAC, A.S. Mott-schottky and morphologic analysis of poly(pyrrole-N-propionic acid) in various electrolyte systems. **International Journal of Electrochemical Science**, [S.I.], v.10, p.6146 - 6163, 2015. Disponível em < <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100806146.pdf> >. Acesso em: 23 maio 2018.

KHALIFA, N.; KAOUACH, H.; CHTOUROU, R. Improvement of a Si solar cell efficiency using pure and Fe³⁺ doped PVA films. **Optical Materials**, [S.I.], v. 45, p. 9-12, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.03.003> >. Acesso em: 23 maio 2018.

REN, C. et al. Physicochemical performance of FeCO₃ films influenced by anions. **RSC Advances**, [S.I.], v.5, p. 20302-20308, 2015. Disponível em < <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/ra/c4ra14313b> >. Acesso em: 23 maio 2018.

TSAI, C.H.; FEI, P.H.; WU, W.C. Enhancing the efficiency and charge transport characteristics of dye-sensitized solar cells by adding graphene nanosheets to TiO₂ working electrodes. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v.165, p.356-364, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.241> >. Acesso em: 23 maio 2018.

XIONG, D. et al. Crystal structural, optical properties and mott-schottky plots of p-type Ca doped CuFeO₂ nanoplates. **Materials Research Bulletin**, [S.I.], v.83, p.141-147, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.05.031> >. Acesso em: 23 maio 2018.

XIONG, J. et al. Efficient and stable inverted polymer solar cells using TiO₂ nanoparticles and analyzed by mott-schottky capacitance. **Organic Electronics**, [S.I.], v.15, p.1745-1752, 2014. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.04.041> >. Acesso em: 23 maio 2018.

ZHU, T. et al. High photovoltages of CuFeO₂ based p-type dye-sensitized solar cells. **Journal of**

Alloys and Compounds, [S.l.], v.685, p. 836-840, 2016. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.231>>. Acesso em: 23 maio 2018.

ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM TELLURIDE ON CONDUCTIVE GLASS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Raquele Lima Moreira

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - Ceará

Francisco Nivaldo Aguiar Freire

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - Ceará

Ana Fabiola Leita Almeida

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - Ceará

Francisco Marccone Lima

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - Ceará

Paulo Herbert França Maia Júnior

Universidade Federal do Ceará
Fortaleza - Ceará

Manuel Pedro Fernandes Graça

Universidade de Aveiro
Aveiro - Portugal

ABSTRACT: Cadmium Telluride (CdTe) films were deposited on transparent conductor fluorine oxide doped tin oxide (FTO) by electrodeposition in aqueous sulfuric acid solution (H_2SO_4), with cadmium sulfate ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$) and tellurium dioxide (TeO_2). The electrodeposition mechanism was previously investigated by cyclic voltammetry. The voltammograms detected CdTe electrodeposition at negative potentials, with cathodic peaks at potentials between -0.7

and -0.3 V and anodic peaks about + 0.75 V. The electrodeposition was made by pulse voltammetry, with current periodic reversion. The films conductivity was verified by the Mott-Schottky, method, whose qualitative analyzes revealed a p-type CdTe. The morphology, the chemical composition and the films structure were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The films presented composition with tellurium excess, confirming the verified conductivity, and predominant cubic structure. From the obtained films, were built 1cm^2 solar cells, utilizing the n-type CdS as a cell optical window, and lithium perchlorate (LiClO_4) and polyaniline based electrodes. The cell electrical parameters were determined by the construction of current-tension curves. The cell presented short circuit current of 0.134 mA, open circuit voltage of 400 mV and maximum power of 0.0216 mW.

KEYWORDS: cadmium telluride, electrodeposition, cyclic voltammetry, photovoltaic solar cell.

1 | INTRODUCTION

The increased interest for photovoltaic applications has been stimulating intensive researches on semiconductors materials which

offer higher efficiency conversion to the solar cells. The cadmium telluride is a good alternative to the conventional silicon cells due to some of its particularly characteristics.

The cadmium telluride is an II B – VI A class binary semiconductor, with 1.5 eV direct band gap and high absorption coefficient ($> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) in the visible range of the solar spectrum (LUQUE; HEGEDUS, 2003; CHANDER; DHAKA, 2016). Due to this and others electronic and photochemical properties, it is a material much used in photovoltaic structures and other photoelectronic devices such as photodetectors and light emitting diodes (RAMI *et al*, 1998).

CdTe is a semiconductor that can present conductivity of the p or n type. Obtaining other kind occur by doping processes or by variation of the compound stoichiometry. In the doping, impurities are introduced into the structure, such as indium (In), n type dopant, and gold (Au), p type dopant. Changing the stoichiometry, the Cd excess leads to the p type conductivity, while the Te excess leads to the p type conductivity (LUQUE; HEGEDUS, 2003; UENG; YANG, 2012)

CdTe films can be fabricated through many techniques, such as spray pyrolysis, screen printing, sputtering and electrodeposition (CHANDER; DHAKA, 2016; SOLIMAN *et al*, 2001). Electrodeposition is a very attractive technique to obtain thin films, due to process simplicity and low material and energy spending, besides low cost production to large scale and high automation level (RAMI *et al*, 1998; CHEN; WAN, 1994). Through the application of a range of potentials during the electrodeposition, it is possible to obtain CdTe with different conductivities.

The CdTe films formation mechanism was previously investigated by cyclic voltammetry, to verify the cadmium and tellurium deposition potentials. The films conductivity was verified by the Mott-Schottky method. The morphology and chemical and structural compositions were analyzed by SEM, EDS and XRD.

2 | EXPERIMENTAL ASPECTS

The films were obtained from an aqueous sulfuric acid solution (H_2SO_4), with cadmium sulfate ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$) and tellurium dioxide (TeO_2) at concentrations 0.48 M and 0.06 M, respectively. The solution pH was adjusted between 0 and 1 by H_2SO_4 addition and the temperature was kept constant at 70 °C, through thermostatic bath (CHEN; WAN, 1994).

The electrodeposition was realized by pulse, with current periodic reversion. In this method, one cycle is formed by a cathodic current pulse (j_c), followed by an anodic current pulse (j_a). Each pulse is applied in a specified potential, with controlled time. The cycle experimental parameters can be seen at Table 1. For the films formation, 30 cycles were performed.

Cathodic Potential (V)	Cathodic Time (s)	Anodic Potential (V)	Anodic Time (s)
- 0.6	25	+ 0.2	10

Table 1 Pulsed electrodeposition experimental parameters.

The films obtained were chemically treated in cadmium chloride solution ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.03 M in ethylic alcohol for 20 minutes, with previously annealing at 350 °C for 40 minutes in muffle oven.

The scanning electron microscopy and the EDS analysis were realized in SEM Quanta 450 FEG – FEI. The X-ray diffraction patterns were obtained from a D8 Advanced Bruker diffractometer.

All the electrochemical measures (cyclic voltammetry, pulsed electrodeposition and Mott-Schottky method) were executed using an AUTOLAB PGSTAT302N Metrohm potentiostat, with an electrochemical cell containing three electrodes: reference electrode (Ag/AgCl), work electrode (FTO conductive glass substrate, with resistance $17\Omega/\text{cm}^2$) and a platinum (Pt) counter electrode (CHEN; WAN, 1994).

3 | DISCUSSION AND RESULTS

3.1 Pulsed Electrodeposition

Figure 1 represents the generated graphic during electrodeposition, from which it is possible to observe the pulses symmetry and its respective cathodic ($j_c = - 0.06$ A) and anodic ($j_a = + 0.025$ A) current. At the end of the electrodeposition process, the films were as shown in Figure 2.

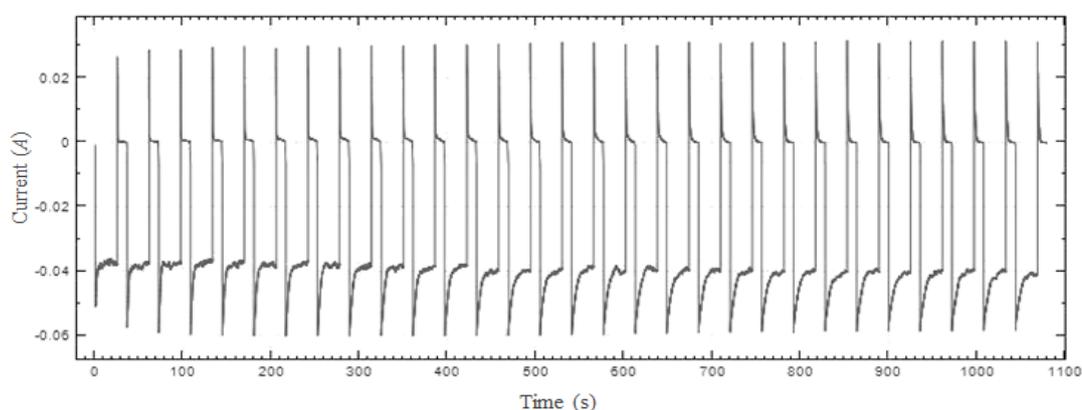


Fig 1. Pulsed Electrodeposition with current reversal graphic.

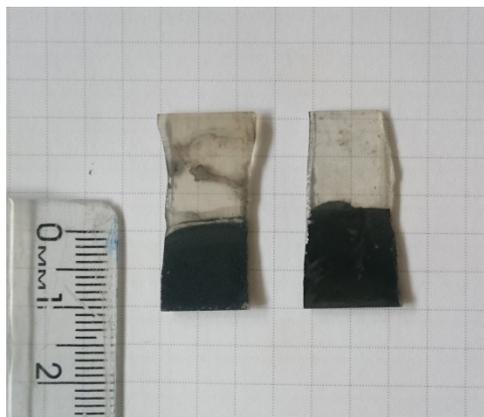


Fig 2. CdTe films on FTO glass substrate. Film area: 1 cm².

3.2 Cyclic Voltammetry

The cyclic voltammetry was performed in an electrochemical solution with 0.48 M CdSO₄ · 8/3 H₂O and 0.06 M TeO₂, at constant temperature of 70 °C. The -1.0 V to +1.0 V potentials were scanned, with a 100 mV/s rate. Figure 3 shows the voltammogram generated after three cycles, each cycle starting a scan from a different potential, so that there is no overlap of the curves. The scanning potentials for cycles (a), (b) and (c) were 0.06 V, 0.04 V and 0.02 V.

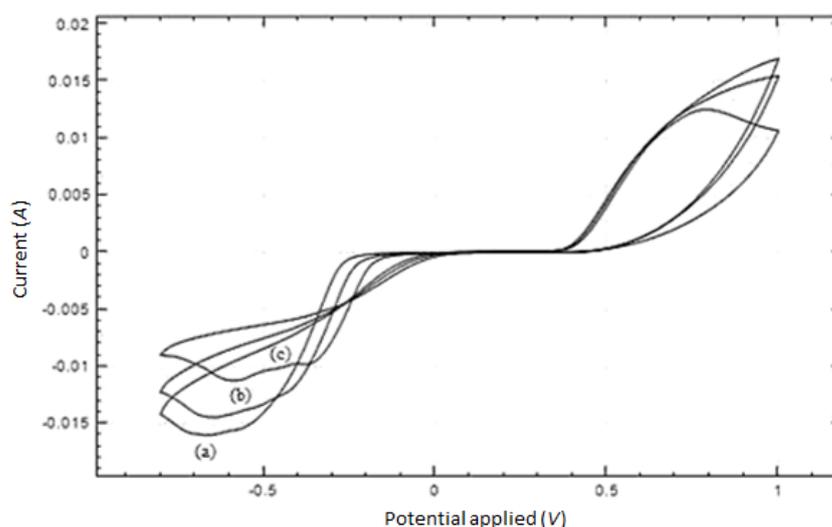
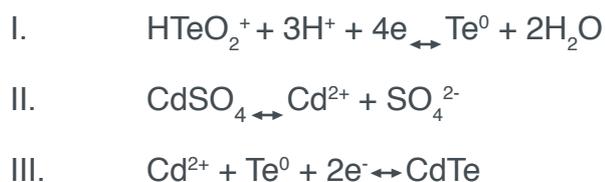


Fig 3. Electrochemical solution cyclic voltammogram with 0.48 M CdSO₄ · 8/3 H₂O and 0.06 M TeO₂, bath at 70 °C.

In the third cycle (c cycle) the peaks related to deposition potentials are more visible, indicating a greater amount of deposited species than in the first two cycles. It is possible to observe, from the c cycle, two cathodic peaks presence at the -0.35 V and -0.6 V potentials, which represent the tellurium and cadmium reduction, respectively. There is an anodic peak, at the potential about +0.75 V, indicating the species oxidation in the work electrode surface. The observed potentials acted accordingly to cyclic voltammograms obtained by Chander and Dhaka (2016), Chen and Wan (1994) and

Yang, Chou and Ueng (2010). The CdTe film formation happens according to the following reactions:



3.3 Mott-Schottky

Capacitance measures utilizing Mott-Schottky analysis were performed to determine the semiconductors properties of the electrodeposited CdTe films. The electrochemical measures were equally executed in AUTOLAB PGSTAT302N potentiostat, realized in the same three electrodes cell used in the electrodeposition, in a NaCl 1 M solution.

The Mott-Schottky method is based on capacitance measures as a function of the applied potential. The capacitance measures offer information about the charges distribution inside the semiconductor, which gives the p or n type semiconductivity. The used equations for the method are Eq. 1, to n type semiconductors, and Eq. 2, to p type semiconductors:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r N_D A^2} \left(E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r N_A A^2} \left(E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad (2)$$

Where ϵ_r is the film relative dielectric constant, ϵ_0 is the free space permittivity ($8.854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), e is the electron charge ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), A is the film area (cm^2), N_A and N_D are the charge donors density (cm^{-3}) and the charge acceptors density (cm^{-3}), E_{FB} is the flat band potential (V), K is the Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) constant and T the absolute temperature (in Kelvin) (REN *et al*, 2015).

The electronic conduction behavior can be analyzed through the method plotted curve. The Mott-Schottky graphic qualitative analyzes allows the conductivity characterization in p or n type, from the presented inclination. A positive inclination relates to the n type conductivity, while a negative inclination relates to the p type conductivity (REN *et al*, 2015; LIU, 2014), as the one which was verified to the electrodeposited CdTe films (Figure 4).

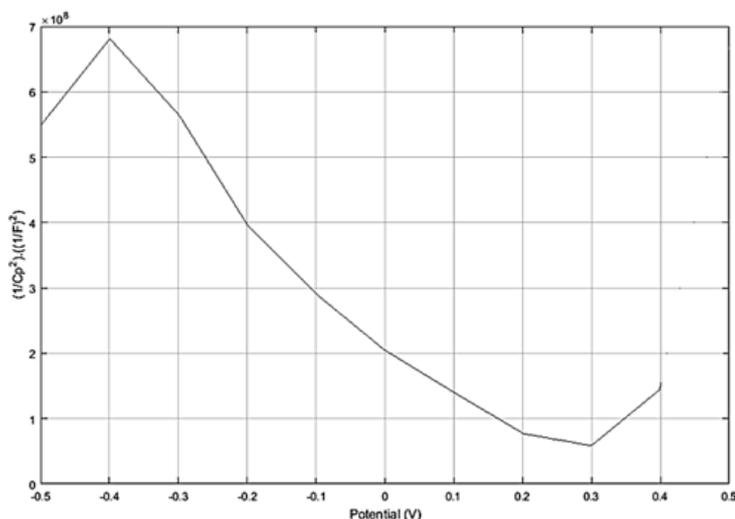


Fig 4. Mott-Schottky curve. Negative inclination indicates p type semiconductivity.

For CdTe, a p type conductivity indicates Te excess in the sample [1], fact proved by the following EDS analysis.

3.4 Chemical and Morphology analysis (SEM and EDS)

The CdTe electronic microscopy electrodeposited at -0.6 V is presented in the Figure 5.

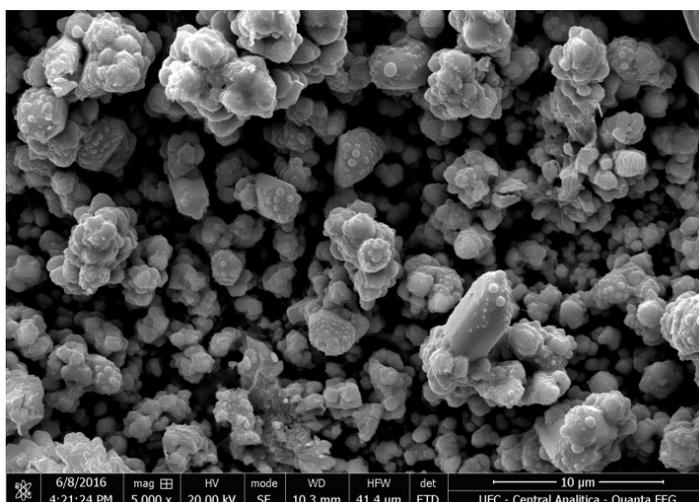


Fig 5. CdTe film SEM obtained at - 0.6 V, 70 °C. 5.000x magnitudes.

It is possible to observe a nodular morphology, with agglomerates similar to a “cauliflower” (DHARMADASA *et al*, 2014) and many voids, which will directly influence device performance. However, the film came out without cracks.

The chemical composition of the film was analyzed by EDS, whose spectrum (Figure 6) revealed the presence of cadmium and tellurium ions, the main film components, besides residual species from the reagents involved in the FTO substrate formation, as chlorine and tin (the fluorine doped tin oxide ($\text{SnO}_2:\text{F}$) is obtained from an ammonium fluoride (NH_4F) and tin chloride (SnCl_2) solution (GORDILLO *et al*, 1994).

The gold present in the sample is a contribution from the metallization stage, realized on the sample previously to the microscopy analyses. The film was formed by Te 71.7% and Cd 19.9%, which assigned type p conductivity, as previously verified by the Mott-Schottky method.

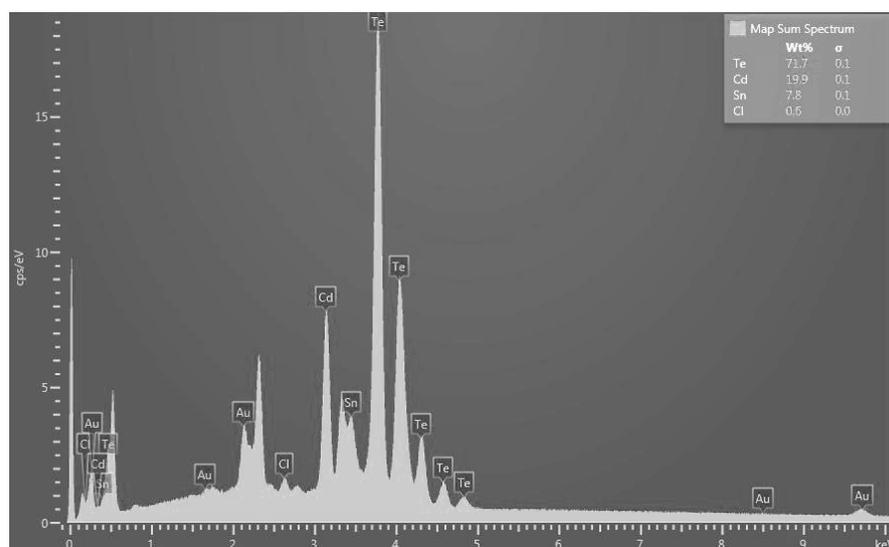


Fig 6. CdTe film EDS obtained at -0.6 V, 70 °C.

3.5 X-Ray Diffraction

The electrodeposited CdTe film diffractogram on FTO substrate glass is presented in Figure 7.

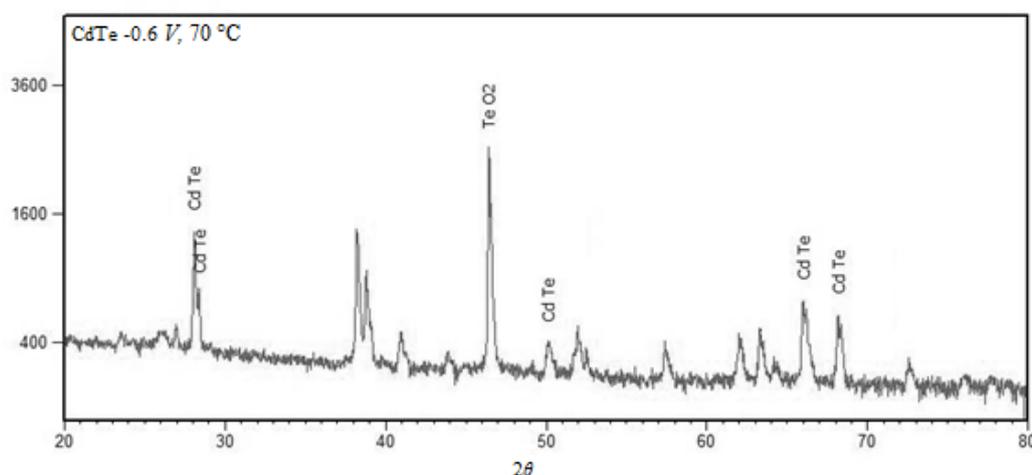


Fig 7. X-ray pattern of the CdTe sample electrodeposited, at -0.6 V and annealed at 350 °C.

The crystallographic file identified the CdTe as present in the compound as of cubic phase, with net parameters about $a = b = c = 6.3200$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. The higher intensity peak corresponds to the CdTe located at $2\theta = 28^\circ$, approximately, indicating strong preferential orientation along the reflection plane (111), referring to the cubic structure [CHANDER; DHAKA, 2016; SOLIMAN *et al*, 2001; TREFNY *et al*, 1993). The other present peaks are due to noises and other present species in the

sample, as the peak at $2\theta = 57^\circ$, which corresponds to the TeO_2 .

3.6 Device assembly and electrical characterization

To prove the films applicability to photovoltaic purposes, devices were built from the CdTe obtained. Considering the p type semi conductivity achieved, cadmium sulfide was utilized as the cell optical window. CdS is an n type intrinsically semiconductor, much used with the CdTe, forming heterojunction CdTe/CdS cells (TREFNY *et al*, 1993; LI; LIU, 2015; SIVAKUMAR; HARIHARAN; ABITH, 2012). A lithium perchlorate (LiClO_4) and polyaniline based electrode chitosan dispersed was introduced in the structure, in a way that the device presented the glass configuration FTO/CdTe/electrolyte/CdS/FTOglass, as represented in Figure 8.

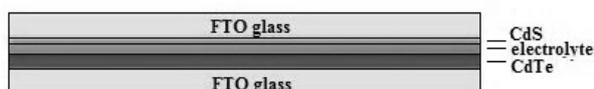


Fig 8. Schematic representation of the prototype cell.

The tests under illumination were realized with the device exposed to a 105 mW/cm^2 irradiation, corresponding to the utilized led maximum power, generating a characteristically cell I - V curve, Presented in Figure 9.

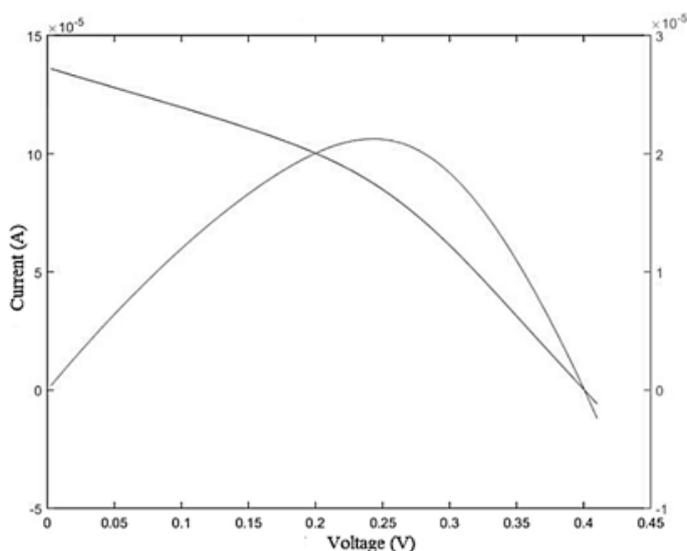


Fig 9. Cell characteristic I - V curves.

The device electrical parameters were estimated from the I - V curve generated data, obtaining the short circuit value of 0.134 mA (I_{sc}), open circuit voltage of 400 mV (V_{oc}) and maximum power of 0.0216 mW (P_{max}).

In 2002, a group from the National Renewable Energy Laboratory (NREL) obtained the maximum efficiency record of 16.5% to laboratory scale CdTe/CdS cells. Such cells has CdTe and CdS layers deposited by sublimation in reduced space and chemical bath, respectively, and presented- under 100 mW/cm^2 illumination- the parameters V_{oc}

= 850 mV e $I_{sc} = 25.88$ mA (LEE, 2011).

It is possible to observe, from this data, that the fabricated cell presented current low value and a V_{oc} 450 mV lower, which can be related to the presence of cell intern resistances and to current escapes.

The intern layers and interphases that compose the cell can offer resistance to the current passage, resulting in electrical losses. The current shunts can occur due to tunnels through the junction imperfections, short circuit due to layers holes (as the voids present in the CdTe films, observed by SEM) and conduction by surface.

The open circuit voltage is related to the semiconductor Fermi level position, in relation to the electrolyte potential, with maximum voltage valued provided by the cell, being the difference between both. This way, the semiconductor/electrolyte interphase behavior must have contributed to the V_{oc} reduced value.

The obtained values confirm, then, the cell photovoltaic behavior, with the necessity, however, of improving the components layers, to elevate the electrical parameters and, as a consequence, the device efficiency conversion.

4 | CONCLUSIONS

The pulsed electrodeposition with current reversion made possible to obtain compact and partially uniform CdTe films, presenting itself as an efficient technique to form thin semiconductors films. The voltammetric experiments allowed observing the CdTe formation region. The XRD revealed a cubic structure CdTe. The nodular morphology was observed by SEM and the p type semi conductivity was proved by the Mott-Schottky method and the EDS analysis, which presented the film composition as being 71.7% Te and 19.9% Cd. The cell electrical parameters proved the film applicability to photovoltaic purposes, indicating, however, the necessity of reducing the intern resistances, improving the cell components and interphases, to elevate the device parameters and efficiency values.

REFERENCES

CHANDER, S.; DHAKA, M.s.. **Influence of thickness on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications.** *Physica e: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, [s.l.], v. 76, p.52-59, fev. 2016.

CHEN, J. H.; WAN, C. C. **Dependence of the composition of CdTe semiconductor on conditions of electrodeposition.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 365:87-95 (1994).

DHARMADASA, I. M. et al. **Fabrication of CdS/CdTe-Based Thin Film Solar Cells Using an Electrochemical Technique.** *Coatings* 4:380-415 (2014).

GORDILLO, G. et al. **Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors.** *Thin Solid Films*. 252:61 – 66 (1994).

LEE, J. **Effects of heat treatment of vacuum evaporated CdCl₂ layer on the properties of CdS/**

CdTe solar cells. Current Applied Physics 11:S103-S108 (2011).

LI, H.; LIU, X. **Improved performance of CdTe solar cells with CdS treatment.** Solar Energy 115:603–612 (2015).

LIU, Q. P. **Analysis on dye-sensitized solar cells based on Fe-doped TiO₂ by intensity-modulated photocurrent spectroscopy and Mott–Schottky.** Chinese Chemical Letters 25:953–956 (2014).

LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.** England: John Wiley & Sons Ltd, 2003. 1179 p.

RAMI, M. et al. **Formation of CdTe by Electrodeposition: Thermodynamic Aspect.** Ann. Chim. Sci. Mat. 23:365-368 (1998).

REN, C. et al. **Physicochemical performance of FeCO₃ films influenced by anions.** RSC Advances 26 (2015).

SIVAKUMAR, G.; HARIHARAN, V.; ABITH, K. **Effect of cadmium ion source on the properties of CdS thin film grown by chemical bath deposition.** Elixir Optical Materials 48:9433-9436 (2012).

SOLIMAN, M. et al. **Preparation and characterization of thin films of electrodeposited CdTe semiconductors.** Renewable Energy 23:471-481 (2001).

SPALATU, N. et al. **Effect of CdCl₂ annealing treatment on structural and optoelectronic properties of close spaced sublimation CdTe/CdS thin film solar cells vs deposition conditions.** Thin Solid Films, [s.l.], v. 582, p.128-133, 2015.

TREFNY, J.U. et al. **Polycrystalline Thin-Film Cadmium Telluride Solar Cells Fabricated by Electrodeposition.** Annual Subcontrat Report 1993.

UENG, H. Y.; Yang, S. Y. **Electrodeposition of stoichiometric CdTe thin film for photovoltaic application.** Journal of Renewable and Sustainable Energy 4, 011605 (2012).

YANG, S. Y.; CHOU, J. C.; UENG, H. Y. **Influence of electrodeposition potential and heat treatment on structural properties of CdTe films.** Thin Solid Films 518:4197–4202 (2010).

NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO-FERRATO DE RUTÊNIO PARA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Deracilde Santana da Silva Viégas

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Campos universitário do Bacanga - Av. dos
Português, s/n - CEP: 65085-580 São Luís – MA

Deranilde Santana da Silva

Universidade Estadual do Maranhão - UEMA
Campos universitário Paulo VI – Jardim São
Cristovão, s/n - CEP: 65055-310 - São Luís – MA

Ismael Carlos Braga Alves

Universidade Federal do Maranhão-UFMA
Campos universitário do Bacanga - Av. dos
Português, s/n - CEP: 65085-580 São Luís – MA

Isaíde de Araújo Rodrigues

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Química.
Campos universitário do Bacanga - Centro de
ciências Exatas e Tecnologia
Av. dos Portuguêss, s/n - CEP: 65085-580- São
Luís – MA

Aldalea Lopes Brandes Marques

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Tecnologia Química. Campos
universitário do Bacanga - Centro de ciências
Exatas e Tecnologia. Av. dos Portuguêss, s/n -
CEP: 65085-580- São Luís – MA

RESUMO: Um eletrodo de carbono vítreo foi quimicamente modificado por hexacianoferrato de rutênio (III) (RuHCF) para aplicação como catalisador na reação de eletro-oxidação de

glicerol. O eletrodo modificado RuHCF exibiu quatro processos redox em meio ácido forte (pH 1,8) atribuídos ao íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e três formas de rutênio (Ru (II), Ru (III) e Ru (IV)), características do óxido de rutênio. O eletrodo modificado mostrou excelente atividade eletrocatalítica para oxidação de glicerol na região de potenciais onde os processos eletroquímicos Ru (III) - O - Ru (IV) e Ru (IV) - O - Ru (VI) ocorrem. Dados de espectroscopia de impedância mostraram que a resistência de transferência de carga diminui com o aumento da concentração de glicerol.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol; nanopartículas; hexacianoferrato de rutênio; Impedância eletroquímica.

ABSTRACT: Ruthenium-based hexacyanoferrate (RuHCF) thin film modified glassy carbon electrode for application as a catalyst in the electrooxidation reaction of glycerol. The RuHCF modified electrode showed four strong acid redox processes (pH 1.8) attributed to the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion and three ruthenium forms (Ru (II), Ru (III) and Ru (IV) of ruthenium oxide. The modified electrode showed excellent electrocatalytic activity for the oxidation of glycerol in the region of potentials where the electrochemical processes Ru (III) - O - Ru (IV) and Ru (IV) - O - Ru (VI) occur. Impedance spectroscopy data showed

that the charge transfer resistance decreases with increasing potential and glycerol concentration.

KEYWORDS: Glycerol; nanoparticles; Ruthenium hexacyanoferrate; Electrochemical impedance

1 | INTRODUÇÃO

Em resposta a alguns problemas ambientais, a sociedade apresenta um novo comportamento, como a busca de fontes de energias renováveis, sustentáveis e menos agressiva a natureza. No Brasil, a exemplo de muitos outros países, o biodiesel tem sido estudado como possível substituto do diesel de petróleo (ANP, 2018). Um dos problemas na produção do biodiesel, e que tem sido um fator preocupante, é o destino do glicerol excedente.

Uma das aplicações promissoras de glicerol como subproduto de biodiesel é como combustível em células à combustível de oxidação direta de álcoois (DAFC) (DEKEL, D. R. 2018). Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, e se mostram uma alternativa muito interessante e ambientalmente favorável para geração de energia limpa (DEKEL, D. R. 2018). Neste sentido, vários materiais têm sido testados para a eletro-oxidação de álcoois como combustível neste tipo de dispositivo.

As nanopartículas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores mais estudados para a oxidação de álcoois (GRANJA et al, 2015; FROTA, E. F. Jr. et al, 2017; LI, DONG-NING et al, 2018). Outros materiais têm sido testados para a diminuir o uso da platina e aumentar a atividade eletrocatalítica da reação de oxidação de glicerol (PADAYACHEE, D et al. 2014; VILLA A. et al. 2015). Contudo, não há registro de trabalhos utilizando a modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio (III) para oxidação de glicerol.

Os hexacianoferratos de metal (HCFM), de forma geral tem chamado à atenção pelas suas atraentes propriedades magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas. O interesse em utilizar os hexacianoferratos (substituídos com Cobre (BERCHMANS, PRIYA S. S, 2012), Níquel (KUMAR, A. S, 2011; BHALKARAN, S.; TEWARI, B. B., 2016), Rutênio (COSTA, W. M. et al. 2013; SILVA, T. G. et al 2015; DIAS, I. A. R. B. et al 2016), Cobalto (CASTRO, S. S. L. et al. 2008), Ródio (ERSHAD, S.; BEJANI, M., 2015), etc...) é devido à estabilidade da formação dos filmes quando preparados para a modificação de eletrodos, principalmente porque suas características eletroquímicas são bem definidas quanto ao processo de oxirredução e propriedades de troca iônica (MALIK, M.A.; KULESZA, P.J. 1996; NARAYANAN, S.S.; SCHOLZ, F. A. 1999).

A estabilidade da formação do filme de hexacianoferrato está associado à formação de centros binucleares (CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E. 1998) que forma ligações do tipo (Ru-O-Fe) (SHAI DAROVA, L.G, 2003; KULESZA, P.J.; JEDRAL,

T.; GALUS, Z. 1989; CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E.; BIANCHINI, A. et al 1998; KASEM, K. 2003). Na literatura o filme de hexacianoferrato de rutênio foi utilizado para oxidação eletrocatalítica aplicada a eletroanálise de diversos compostos como hidrazina, dopamina e norepinefrina, dentre outros (CHEN, S.-M. 2005, PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. 2007; DIAS et al, 2016).

O presente trabalho mostra o uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de rutênio (III) para a reação de eletro-oxidação de glicerol por técnicas eletroquímicas. Uma vez que, o eletrodo modificado investigado por essas técnicas oferece boa versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo e superfície facilmente renovável. Essas características tornam o EQM com RuHCF um forte candidato à utilização como possível eletrocatalisador em células à combustível de oxidação direta de álcoois (DAFC).

2 | METODOLOGIA

2.1 Soluções e reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água deionizada (DI) (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) em um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA). Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. O estudo da estabilidade do filme de hexacianoferrato de rutênio para ambos as técnicas de obtenção, foi realizado com tampão Britton-Robinson (tampão BR) ($\text{CH}_3\text{COOH } 0,04 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ } 0,04 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 0,04 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em pH 1,8.

2.2 Eletrodos e Célula eletroquímica

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como suporte ao eletrodo de trabalho (Área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo aproximadamente $0,070 \text{ cm}^2$). O eletrodo de referência utilizado foi Ag | AgCl | KCl sat e um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar. O eletrólito suporte utilizado foi de tampão BR pH 1,8 mol L^{-1} .

2.3 Preparo do Eletrodo de Trabalho

A superfície do eletrodo de trabalho foi polida com suspensão de alumina (0,3mm, Alfa Aesar, Massachusetts, EUA) e posteriormente foi utilizado o ultrassom Ultra Cleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz durante 2 minutos para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho. O filme de hexacianoferrato de rutênio foi obtido a partir de uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em tampão BR pH 1,8 que foi deixada em repouso por um período de 24 horas (CHEN, S-M, 2005). A formação do filme de hexacianoferrato de rutênio (III) na superfície do eletrodo de carbono vítreo foi comprovada por meio de voltamogramas cíclicos do

eletrodo modificado em um eletrólito suporte de tampão BR pH 1,8 mol L⁻¹.

2.4 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

O equipamento utilizado foi da Thermo Scientific, modelo Evolution 60 s. O teste consistiu na captura dos espectros eletrônicos de todas as soluções separadamente, e da mistura de iguais volumes de soluções contendo os precursores do metal e do ligante, isoladamente na proporção 1:1 e do complexo nas concentrações 1×10^{-3} mol⁻¹ de $K_3[Fe(CN)_6]$ + 1×10^{-3} mol⁻¹ de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ afim de se obter verificações prévia da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III).

2.5 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O Espectro de infravermelho do complexo foi obtido na região entre 4000 – 500 cm⁻¹ empregando pastilhas de KBr (Brometo de Potássio) minutos antes das análises. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo: IR-Prestige. As principais vantagens dessa técnica são a simples preparação da amostra, a análise é rápida e precisa e não há a necessidade de se utilizar produtos químicos perigosos.

2.6 Voltametria Cíclica e cronoamperometria

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados usando potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT302, da Eco Chemie BV acoplado a um computador para registro de dados em um intervalo de potencial entre -0.4 e +1.2 V contra um Ag | AgCl | eletrodo de referência KCl sat, a uma velocidade de varredura (V) de 0,02 V s⁻¹. A Cronoamperometria foi realizada nas mesmas condições experimentais da voltametria cíclica na presença de diferentes concentrações de glicerol com potencial fixo de +0,8 V vs. Ag | AgCl | KCl sat.

2.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para as análises de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 30) com frequência de resposta de software sistema de análise (módulos FRA2). Para todos os eletrodos modificados, os espectros de impedância foram registrados em solução tampão Britton-Robinson pH 1,8. As medidas de EIE foram realizadas por aplicação de onda sinusoidal com uma amplitude de 10 mV rms na gama de frequências de 100 KHz-10 MHz em diferentes concentrações de glicerol no potencial de 0,98V vs Ag | AgCl | KCl sat.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

Em solução foi possível confirmar a afinidade entre o íon de metal Rutênio e o ligante. Na figura 1 estão apresentados os espectros eletrônicos na região UV-Vis para

soluções do sal precursor de íons $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, do ligante $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ separadamente, e da mistura de iguais volumes de soluções na proporção 1:1 nas concentrações $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ afim de se obter verificações prévia da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III).

De acordo com a figura 1, os espectros mostram que os íons Ru^{3+} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ reagem para formar novas espécies. As diferenças espectrais são indícios de coordenação, o mesmo foi descrito por Chen et al, que demonstraram por UV-vis a interação entre os íons presentes nas espécies para formação do complexo metálico, também demonstrando as bandas do espectro em 260, 380, 460 e 570 nm estes três últimos observados no presente resultado (figura 1c).

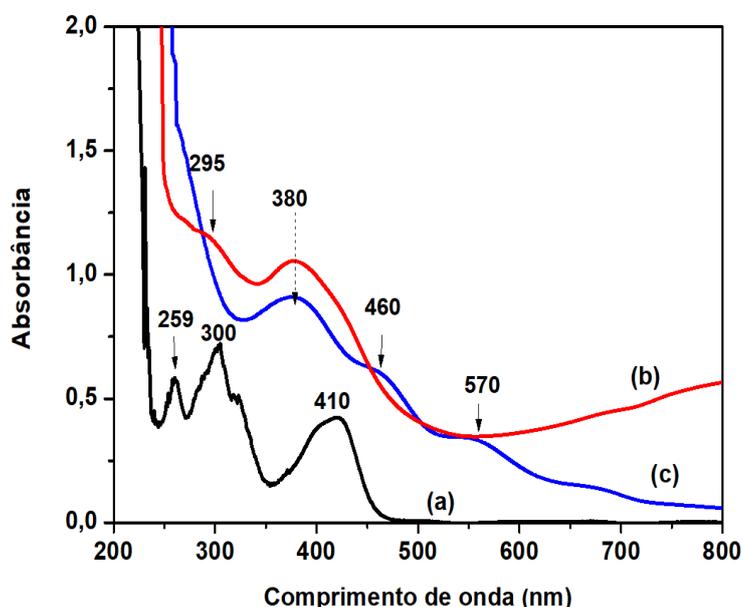


Figura 1: Espectro na região UV-Visível das soluções: (a) do ligante $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; (b) de $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (c) e de ambas as soluções anteriormente descritas na proporção 1:1 v/v.

3.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

As atribuições das frequências vibracionais foram realizadas comparando-se os valores experimentais com as frequências reportadas na literatura (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. 2006). Tais valores referentes as principais frequências vibracionais aumentam com o aumento da força de ligação. Acrescenta-se que a natureza absorvente do material dificulta a captação do espectro e sua consequente interpretação. Portanto, pode haver diferenças quanto a apresentação dos espectros na literatura.

O espectro de FTIR de hexacianoferrato de Rutenio (III) e do composto precursor ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) estão ilustradas na Figura 2. Os espectros de hexacianoferratos quando hidratados exibem vibrações de estiramento ν (C=N) e também vibrações do tipo ν (OH), e deformações δ (HOH). De maneira geral, os estiramentos ν (CN) característicos de espécies de hexacianoferratos de metais

localizam-se na região de 1900 a 2300 cm^{-1} (KETTLE, S. F. A. et al. 2011). As bandas para os íons livres HCF(II) e HCF(III) são observadas tendo seus centros em 2044 e 2118 cm^{-1} , respectivamente (JONES, L. H., 1963). Quando coordenados na forma de ponte, os estiramentos dos ligantes CN^- são deslocados para maiores frequências. Uma vez que a carga e a natureza dos íons metálicos que compõem essa classe de compostos diretamente afetam o quanto a banda é deslocada (KETTLE, S. F. A, 2011). Para os espectros as bandas de absorção na região de 3600-3400 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento $\nu_s(\text{OH})$ simétrico e assimétrico referente ao alongamento das moléculas de água ligadas por hidrogênio. No espectro do complexo Fig. 2B a banda de absorção quase desapareceu, sugerindo que o estiramento de -O-H se tornou muito fraco após a coordenação com Ru (III). A presença de moléculas de água coordenadas existentes na estrutura do retículo ($\delta(\text{HOH})$) foi detectada em torno de 1650 e 1580 cm^{-1} (LAMY, C. 1984). O espectro FTIR do RuHCF(III), Figura 2(B), é semelhante ao do precursor $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ no estado líquido (Figura 2A). Quatro bandas são observadas em ambos os espectros. Para o RuHCF(III), a de maior intensidade encontra-se em 3300 cm^{-1} enquanto as outras quatro em aproximadamente 2300, 2096, 1650 e 670 cm^{-1} . Salienta-se que, quando comparadas ao ferricianeto (III) de potássio, as bandas em 2300, 2096 e 1650 cm^{-1} estão deslocadas para maiores valores de número de onda. O modo vibracional observado próximo a 2096 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ do hexacianoferrato de Rutênio (III), O pico observado em 670 cm^{-1} correspondente ao grupo Ru-N. Observou-se que o estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ deslocou-se para o complexo em relação ao ferricianeto de potássio (III), sendo esse ($\text{Fe}^{\text{III}} - (\text{CN}) - \text{Ru}^{\text{III}}$) um indicativo da coordenação do Ru^{3+} ao ferro através dos grupos CN, sendo um indício de formação do complexo. A posição da banda característica de estiramento $\nu(\text{CN})$ obtida para os materiais estudados, estão 2011 cm^{-1} para hexacianoferrato (III) de potássio e 2096 cm^{-1} para o RuHCF(III). Esse aumento do valor de frequência é concordante, visto que o maior estado de oxidação do íon ferro quando o RuHCF(II) é oxidado ao RuHCF(III) nos revela que o produto formado trata-se do RuHCF(III), uma vez que para sua forma oxidada, o RuHCF(III), tem a banda deslocada para 2096 cm^{-1} (MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E. 2006).

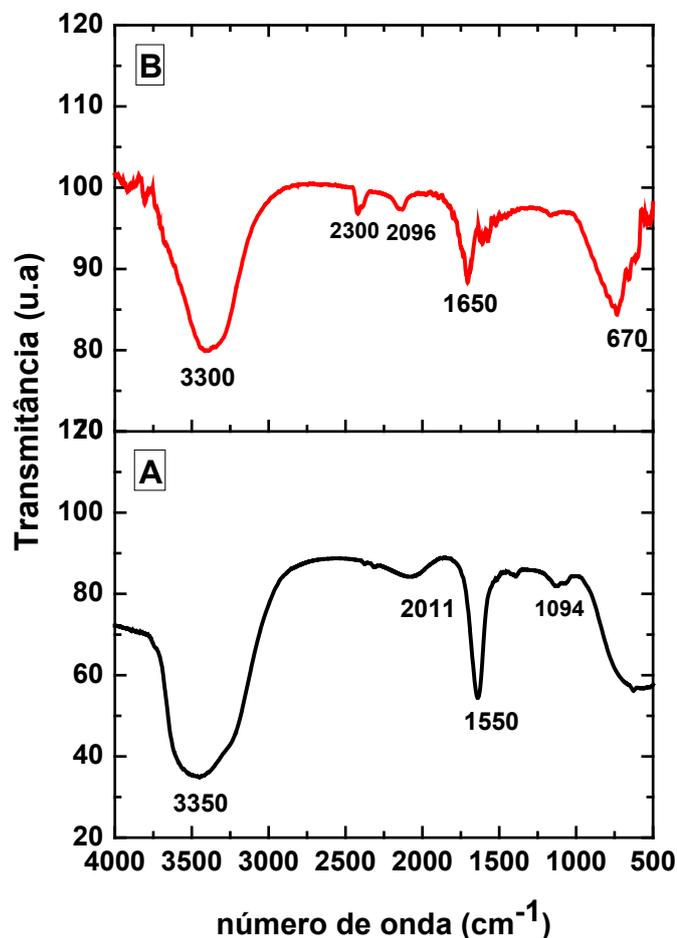
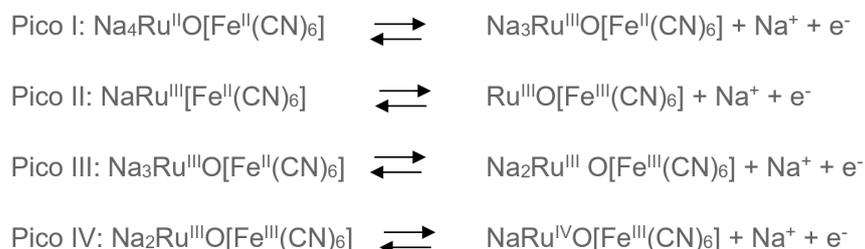


Figura 2 - Espectro de FTIR de (A) ferricianeto de potássio ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e (B) complexo de hexacianoferrato de rutênio (III) ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de RuHCF) corridos em patilha de KBr.

3.3 Caracterização da superfície do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III)

A figura 3 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo registrados entre de -0,4 a 1,2 V vs vs Ag | AgCl | KCl sat antes e após modificação com hexacianoferrato de rutênio (III) (RuHCF) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . Nenhum processo redox é observado na superfície do eletrodo não modificado (fig.3a). No entanto, após sua modificação, quatro pares de picos voltamétricos bem definidos podem ser observados (fig.3b) -0,06, 0,54, 0,86 e 1,01 V são marcadas como I, II, III e IV, respectivamente.

De acordo com a literatura (CHEN, S.M., 2005; SHAI DAROVA, L.G., 2003, CHEN, S.-M 2007; COSTA, W.M et al, 2013; DIAS, A. et al. 2016) esses picos estão relacionados com processos de transferência de elétrons que envolvem os processos $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, atribuídos aos seguintes processos eletroquímicos:



Cataldi et al (CATALDI, T.R.I., et al 1996) caracterizaram um filme cianometálico contendo rutênio modificado numa superfície do eletrodo de carbono vítreo por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e encontrou provas claras que demonstrassem a existência de dois estados de oxidação do rutênio (Ru região 3d) atribuídas para oxo-rutênio (IV) e dioxo-rutênio (VI) no âmbito da RuHCF. Esta confirmação foi mencionada em outro trabalho, através de medidas em espectrofotômetro de energia dispersiva, o qual permite a análise de composição elementar (Paixão, T. R.L.C.; Bertotti, M., 2007), que constata que a eletrodeposição do filme de RuHCF em uma superfície de carbono vítreo tem como resultado a formação do óxido de rutênio.

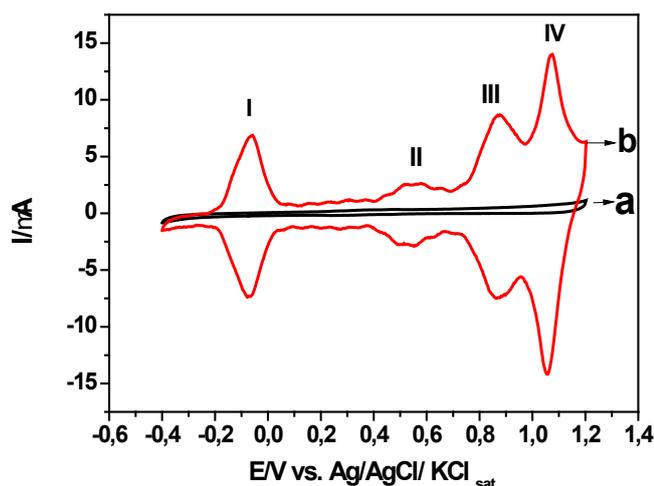


Figura 3: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$

3.4 Estudo do efeito de pH

O efeito do pH sobre a corrente é apresentado na Figura 4. O presente estudo foi realizado em diferentes valores de pH, entre 1,8 e 7, de acordo com a literatura (ARAÚJO, W. R.; PAIXÃO, T. R. L.C. 2011) a modificação do eletrodo de carbono vítreo pelo Ru não apresenta estabilidade em valores de pH mais alcalinos, por isto, inicialmente, foi considerada uma faixa de pH na região ácida. Esse estudo foi realizado com tampão Britton-Robinson e o pH foi ajustado com NaOH, ambos na concentração de 1 mol L^{-1} , adicionados gota a gota.

De acordo com resultados obtidos (Figura 4), observou-se que o valor de pH 1,8 apresentou maior intensidade de corrente de pico. Estes resultados confirmam que o pH influencia bastante na formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio. Este valor encontrado para o pH apresentou maior sensibilidade e estabilidade do complexo. Os resultados indicam que a resposta eletroquímica do filme é afetada pela variação de pH e mostraram uma dependência linear entre o pH e o potencial formal, quando o pH aumentou houve um deslocamento do potencial para o lado catódico. O coeficiente angular da reta (representada pela equação de Nernst: $E^{\circ'} = E + 0,059/n \times \text{pH}$) foi de 0,026V, o que indica o envolvimento de 2 elétrons no processo redox (Figura 4A).

Considerando o pico IV com um potencial formal de 1,01V pode observar que o pico decresce gradualmente com o aumento de pH, sugerindo que o filme é estável em meio fortemente ácido, o menor pH testado (pH 1,8), quando o pH aumenta o potencial formal se desloca, a intensidade de corrente diminui, demonstrando dessa forma que em meio alcalino o filme não tem resposta significativa porque vai perdendo a atividade catalítica.

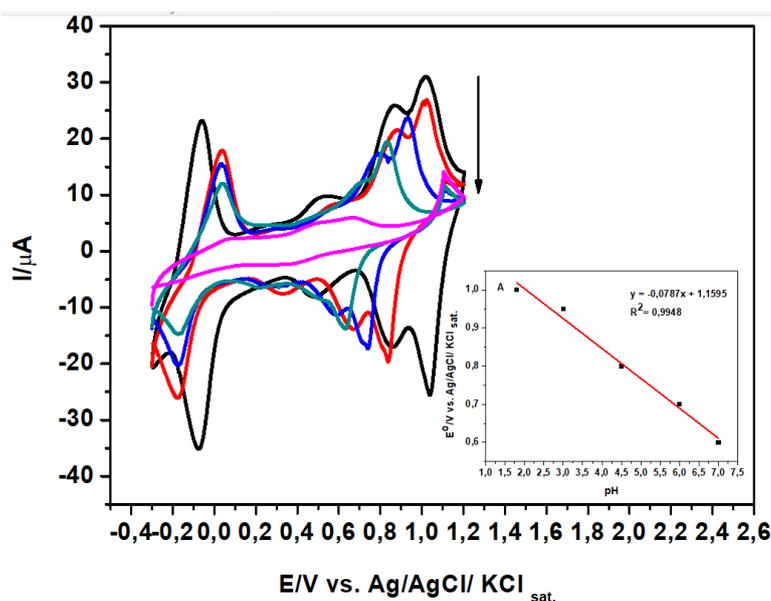


Figura 4: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson em diferentes valores de pH (a) 1,8, (b) 3,0, (c) 5,0, (d) 6,0, (e) 7,0 saturada com N_2 . $V = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. **Figura 4A:** Gráfico da dependência do potencial formal do pico voltamétrico IV (1,01V) com o pH, obtidos pelos voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de Ru (III) em tampão Britton Robinson.

3.5 Estudo da Velocidade de Varredura

Os voltamogramas da Figura 5 mostram o efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do complexo metálico de hexacianoferrato de Ru (III). As correntes anódica e catódica para os picos mostrado exibem uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade do potencial de varredura, I_p vs $v^{1/2}$. A corrente

aumenta com o aumento da velocidade de varredura (Figura 5A) caracterizando o sistema como reversível (GREEF, R. et al, 1985; BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. 2001), comportamento que é esperado para espécies confinadas na superfície do eletrodo.

A linearidade por consequência do composto que está adsorvido na superfície do eletrodo se dá entre I_p vs V e a linearidade entre a interação de composto ou analíto, ou eletrólito ou outro, vindo da solução, atravessando a barreira do complexo e chegando ao eletrodo se dá na forma I_p vs $v^{1/2}$, a última representando um processo mais lento de registro do sinal, ou seja, transferência de elétrons (ELSHAFEI, A.A., 1999; CASELLA, I.G. 1993), mais uma vez ratificando o fato da resposta eletroquímica ser devido a um composto intermediário.

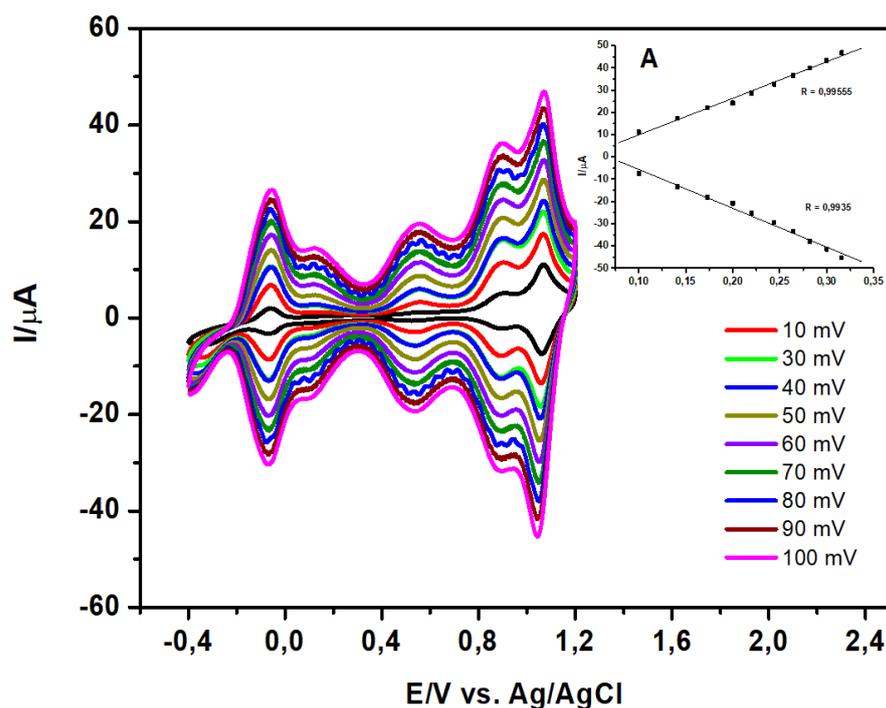


Figura 5: Voltamogramas cíclicos da resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com 20 μL de hexacianoferrato de Ru (III), em solução de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 , sendo as velocidades de varredura do potencial: (a) 0,01; (b) 0,02; (c) 0,03; (d) 0,04; (e) 0,05; (f) 0,06; (g) 0,07; (h) 0,08; (i) 0,9; (j) 0,1 V. **Figura 5A:** Gráfico de dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial 1,01 V para o par redox. Dados extraídos da Figura 5.

3.6 Avaliação da resposta electrocatalítica da oxidação de glicerol

A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos no carbono vítreo (CV) sem e modificado com RuHCF na ausência e na presença de glicerol em pH 1,8 no eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson. Nenhuma atividade electrocatalítica foi observada para a oxidação de glicerol no eletrodo CV sem modificação (figura 6a), quando foi repetido em Eletrólito tampão Britton-Robinson contendo 0,5 mol L^{-1} de glicerol (Figura 6c) apresentou uma corrente significativa da oxidação de glicerol. Para comparação, a curva de voltametria cíclica com eletrodo modificado RuHCF também foi apresentada (Figura 6b).

A oxidação do glicerol começou a apresentar um aumento de corrente quando

comparado com o eletrodo modificado em torno de 0,35 V, alcançando um aumento significativo próximo a 0,7 V vs. Ag | AgCl | KCl sat chegando a um máximo de corrente em torno de 0,98 V vs. Ag | AgCl | KCl sat. A corrente anódica foi consideravelmente aumentada enquanto que a corrente catódica diminuiu. Este comportamento é bem típico de um forte processo eletrocatalítico de superfície.

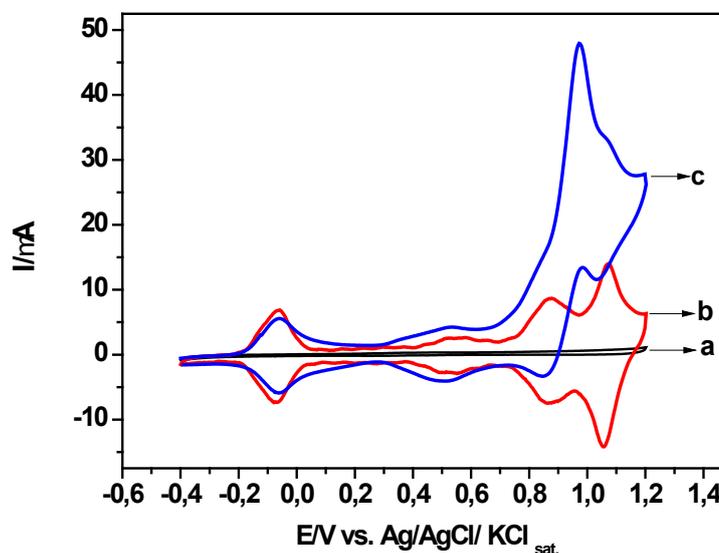


Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) e (c) na presença de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V = 0,02 V s⁻¹.

O potencial de oxidação de glicerol aconteceu exatamente na região onde os processos eletroquímicos de Ru (III)-O-Ru (IV) e Ru (IV)-O-Ru (VI) ocorrem, indicando que os centros metálicos de rutênio são responsáveis pelo efeito eletrocatalítico, como observado nos trabalhos publicados (CHEN, S.M., 2005; CHEN, S.-M.; SONG, J.-L., 2007; CATALDI, T. R. I 1996; COSTA, W.M. et al., 2013).

3.7 Cronoamperometria

Os cronoamperogramas obtidos para uma série de soluções com várias concentrações de glicerol, tal como ilustrado na Figura 7 foram realizados para estimar o coeficiente difusional de glicerol em solução. Um aumento da concentração de glicerol foi acompanhado por um aumento de corrente anódica obtido aplicando um potencial de 0,8V vs. Ag | AgCl | KCl sat. Além disso, o nível de corrente de Cottrell, que foi medida durante 1800 s, aumenta com o aumento da concentração de glicerol, na gama de 0,4-2,0 mM. Em estudos de cronoamperometria, o coeficiente de difusão de glicerol do eletrodo modificado pode ser determinado. Onde D é o coeficiente de difusão (cm²s⁻¹) e C* é a concentração em massa (mol cm⁻³), A é a área do eletrodo (0,070 cm²) e n é o número total de elétrons transferidos no processo. A relação entre a corrente e o tempo pode ser descrita pela equação de Cottrell (GREEF, R., et al., 1985; BARD, A.J., FAULKNER, L.R., 2001):

$$I = n F A D^{1/2} C^* \pi^{-1/2} T^{-1/2}$$

A partir da equação de Cottrell observa-se que um gráfico I versus $T^{-1/2}$ é linear, e a partir da inclinação o valor de D pode ser obtido. A inclinação da reta resultante está representada graficamente em função da concentração de glicerol (Figura 7A), a partir do qual foi calculado um coeficiente de difusão de $D = 2,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para o glicerol, este valor está próximo ao reportado em outros trabalhos (CATALDI, T. R. I., 1995; SHAI DAROVA, L. G. 2004).

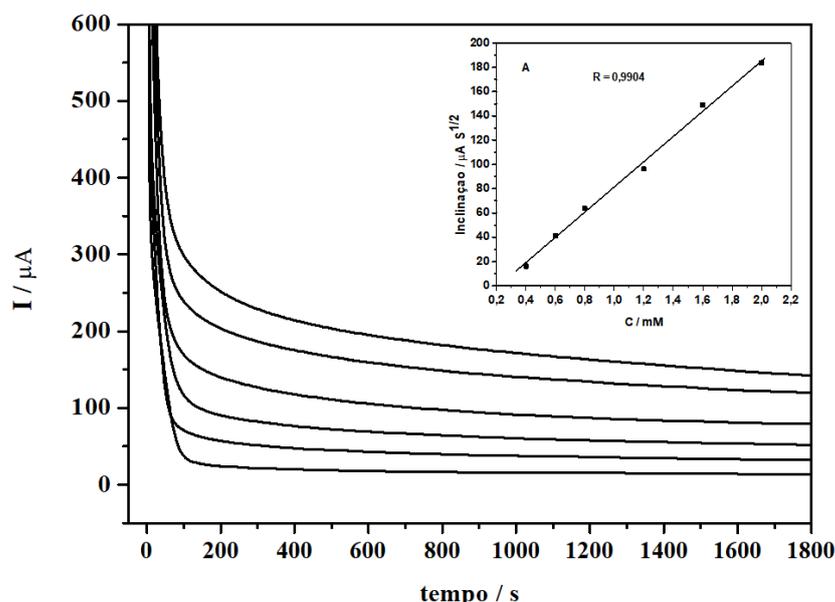


Figura 7: Cronoamperogramas do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para oxidação de glicerol em na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . Contendo diferentes concentrações de glicerol no potencial de $0,8\text{V vs. Ag | AgCl | KCl sat, } 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6 \text{ e } 2 \text{ mmol L}^{-1}$. (A) Inclinação da reta em função da concentração de glicerol.

3.8 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta poderosa para a investigação dos processos de transporte de carga e pode fornecer informações sobre as mudanças de impedância de interface eletrodo-solução durante o processo eletroquímico. Gráficos de Nyquist registrados para oxidação de glicerol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o hexacianoferrato de rutênio em tampão BR pH 1,8 contendo diferentes concentrações de glicerol estão representados na figura 8. A partir da análise dos Diagramas de Nyquist nota-se que há redução da resistência de transferência de carga (R_{ct}) à medida que a concentração de glicerol aumenta na célula. Isso acontece porque a presença do complexo de rutênio ocasiona oxidação do glicerol e consequente liberação de elétrons na solução que facilita a passagem de corrente elétrica, fato demonstrado na redução da resistência (SEN GUPTA S.; DATTA, J., 2005).

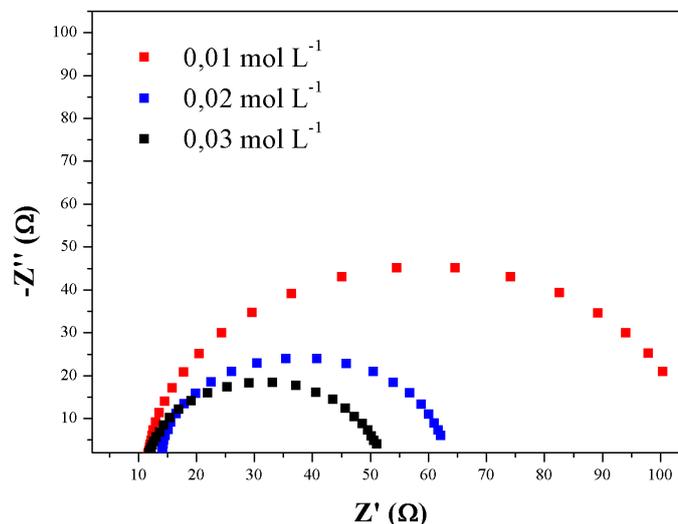


Figura 8 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rênio para oxidação de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . Contendo diferentes concentrações de glicerol no potencial de 0,8V vs. Ag | AgCl | KCl sat.

Para comprovar a redução da resistência, a Figura 9 apresenta um circuito equivalente compatível com os resultados obtidos nos Diagramas de Nyquist, visto que com a simulação Fit é possível obter uma curva próxima da espectroscopia de impedância.

No circuito R_s , CPE e R_{ct} representam resistência da solução (resistência ôhmica), elemento de fase constante correspondente à capacitância de dupla camada e resistência de transferência de carga, respectivamente. De maneira similar aos resultados obtidos na Figura 8, o valor nominal de R_{ct} também diminui de acordo com o aumento da concentração de glicerol no meio, como demonstrado na Tabela 1.

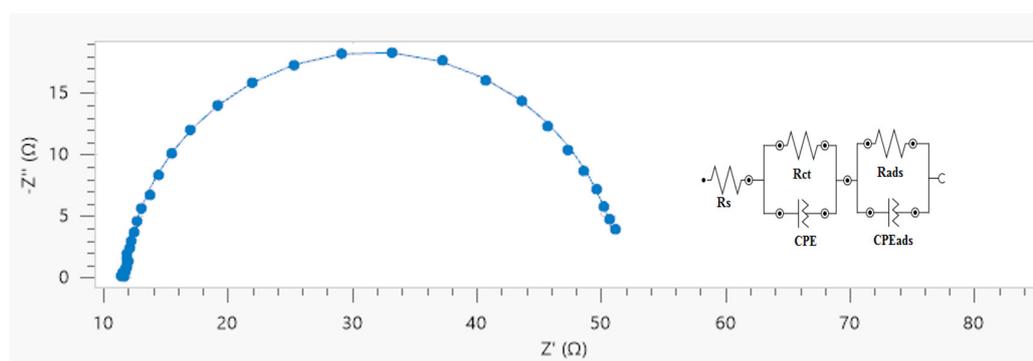


Figura 9 – Curva de impedância com simulação Fit e circuito equivalente do espectro de impedância da oxidação de glicerol sobre RuHCF, em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8.

Concentração de glicerol	R_{ct}
0,01 mol L ⁻¹	51,9 Ω
0,02 mol L ⁻¹	48,1 Ω
0,03 mol L ⁻¹	39,9 Ω

Tabela 1: Valores de resistência de transferência de carga para diferentes concentrações de glicerol obtidas através do circuito equivalente

Ademais, tem-se que os elementos CPEads e Rads estão relacionados com a adsorção de espécies intermediárias que ocorre durante a oxidação do glicerol.

4 | CONCLUSÃO

O filme de hexacianoferrato de rutênio (III) depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo sob a forma de gota corresponde à cerca de uma monocamada adsorvida e mostrou-se extremamente dependente do pH da solução, de forma tal que a resposta em meio fortemente ácido (pH 1,8) pode ser observado quatro pares de picos voltamétricos bem definidos, os quais perdem definição à medida que o pH da solução aumenta. O eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) exibiu uma excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação de glicerol em meio ácido comparado ao eletrodo sem modificação. E experimentos de voltametria cíclica, nos quais se fez a variação de velocidade de varredura do potencial na presença de glicerol revelaram que sua oxidação se processa sob controle difusional. Através da cronoamperometria pode-se determinar o coeficiente de difusão que apresentou valores próximos os já estimados em outros trabalhos. A espectroscopia de impedância mostrou que a resistência de transferência de carga da eletro-oxidação de glicerol diminui com o aumento da concentração. Este comportamento é observado, possivelmente, porque a cinética de reação é promovida pela adsorção de glicerol na superfície do eletrodo modificado. O eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio mostrou-se promissor como eletrocatalisador quando aplicado para oxidação de glicerol para uso em células a combustível.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, WILLIAM R.; PAIXAO, THIAGO R. L. C. Amperometric Detection of Ranitidine Using Glassy Carbon Modified with Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate Adapted in a Flow Injection System. **Electroanalysis**, 23, 11, 2549-2554, 2011.

ANP (Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 16/05/2018.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, **John Wiley & Sons**, New York, 2001.

BERCHMANS, PRIYA S. S. Copper oxide-modified glassy carbon electrode prepared through copper hexacyanoferrate-G5-PAMAM dendrimer templates as electrocatalyst for carbohydrate and alcohol oxidation. **Journal Solid State Electrochemistry**, 16, 1527-1535, 2012.

BHALKARAN, S.; TEWARI, B. B., Interaction of 2-aminophenol, 4-aminophenol, 2- nitrophenol and 4-nitrophenol with manganese and nickel hexacyanoferrate (II) complexes. **Bolivian Journal of Chemistry**, 33, 164-173, 2016.

CASELLA, I.G.; CATALDI, T.R.I.; SALVI, A.M.; DESIMONI, E. Electrocatalytic oxidation and liquid

- chromatographic detection of aliphatic alcohols at nickel based glassy carbon modified electrode. **Analytical Chemistry**. 65; 3143-3150; 1993.
- CASTRO, S. S. L.; MORTIMER, R. J.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R., Electrooxidation and Determination of Dopamine Using a Nafion®-Cobalt Hexacyanoferrate Film Modified Electrode. **Sensors**, 8, 1950, 2008.
- CATALDI, T. R. I.; CENTONZE, D.; GUERRIERI, A.; Study of cobalto-based surface modified glassy carbon electrode: electrocatalytic oxidation of sugars and alditols. **Electroanalysis**, 07; 305-311; 1995.
- CATALDI, T. R. I.; SALVI, A. M.; CENTONZE, D.; SABBATINI, L.; Voltammetric and XPS investigations of polynuclear ruthenium-containing cyanometallate film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 406; 91-99; 1996.
- CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E. On the ability of ruthenium to stabilize polynuclear hexacyanometallate film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 458; 149-154; 1998.
- CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E.; BIANCHINI, A. Electrocatalysis and Amperometric Detection at a Ruthenium-Modified Indium-Hexacyanoferrate Film Electrode. **Electroanalysis**. v.10; p.1163; 1998.
- CHEN, S.-M.; LU, M.-F.; LIN, K.-C.; J. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 579; 163–174; 2005.
- CHEN, S.-M.; SONG, J.-L.; “Preparation and Characterization of mixed-valent of ruthenium oxide/hexacyanoferrate/silicomolybdate Hybrid Films. **Journal Electroanalytical Chemistry**. 599; 41; 2007.
- COSTA, W. M. et al. Electrochemical Behavior of Ruthenium-Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode and Catalytic Activity towards Ethanol Electrooxidation. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 24; p.651-656; 2013.
- DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 375; 158-169; 2018.
- DIAS, I. A. R. B.; COSTA, W. M. C; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MARQUES, A. L. B., **Electroanalysis**, 28, 1, 2016.
- EISHAFEI, A.A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal Electroanalytical Chemistry**. 471; 89; 1999.
- ERSHAD, S.; BEJANI, M., The First Use of Rh(III)-Complex Modified Carbon Ceramic Electrode for the Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine. **Analytical & Bioanalytical Electrochemistry**, 7, 318-330, 2015.
- FROTA, E. F. Jr. et al. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 42, 36, 23095-23106, 2017.
- GRANJA, D. S. S; SILVA, L. M. S.; RODRIGUES, I. A. Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol. **Revista Virtual de Química**. 7 (5), 1635-1650; 2015.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; FLETCHER, D.; ROBINSON, J. “Instrumental Methods in Electrochemistry”, Ellis Horwood Limited, Chichester. 1985.
- JONES, L. H. Analysis of the Infrared Spectra of Metal Carbonyls. **Spectrochimistry Acta**, 19, 1899.

1963.

KASEM, K.; STELDT, F. R.; MILLER, T.J.; ZIMMERMAN, A.N. Electrochemical Synthesis of Zeolite-Like Ruthenium- Based Hexacyanometalates Multi-Film Assemblies. **Microporous Mesoporous Mater.**, 66, (1), 133–141; 2003.

KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited: the $\nu(\text{CN})$ Infrared and Raman Spectroscopy of Prussian Blue and its Analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, 42; p. 2006–2014; 2011.

KULESZA, P.J.; JEDRAL, T.; GALUS, Z. Switching between solid-state electroactivity, coupled with ionic conductivity, and semiconducting or dielectric properties in dry mixed-metal hexacyanoferrate powders. **Electrochem. Acta**. 34; 851; 1989.

KUMAR, A. S.; BARATHI, P.; PILLAI, K. C. In situ precipitation of Nickel-hexacyanoferrate within multi-walled carbon nanotube modified electrode and its selective hydrazine electrocatalysis in physiological pH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 654, 85-95, 2011.

LAMY, C. Electrochemical oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solutions. **Electrochem. Acta**. 29, 11, 1581-1588, 1984.

LI, DONG-NING et al. Dendritic platinum-palladium/palladium core-shell nanocrystals/reduced graphene oxide: One-pot synthesis and excellent electrocatalytic performances. **Journal of Colloid and Interface Science**. 514, 93-101, 2018.

MALIK, M.A.; KULESZA, P.J. Preparation and characterization of Ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes. **Electroanalysis**. 8; 113-116; 1996.

MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E. Thermal-Induced Changes in Molecular Magnets Based on Prussian Blue Analogues. **Journal of Physical Chemistry B**. 110; 14; 7296–7303; 2006.

NARAYANAN, S.S.; SCHOLZ, F. A Comparative Study of the Electrocatalytic Activities of Some Metal Hexacyanoferrates for the Oxidation of Hydrazine. **Electroanalysis**. 11; 465-469; 1999;

PADAYACHEE, D.; GOLOVKO, V.; INGHAM, B.; MARSHALL, A. T. Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**, 120, 398–407, 2014.

PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. Electrocatalytic oxidation of deoxyguanosine on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film. **Electrochim Acta**. 52; 2181–2188; 2007.

SEN GUPTA S.; DATTA, J. Electrode kinetics of ethanol oxidation on novel CuNi alloy supported catalysts synthesized from PTFE suspension. **Journal Power Sources**. 145, 124-132, 2005.

SHAI DAROVA, L. G.; GEDMINA, A. V.; CHELNOKOVA, I. A.; BUDNIKOV. Electrocatalytic Oxidation and Amperometric Detection of Ethanol on Graphite Electrodes Modified with a Coating Composed of Hexacyanometallates. **Russian Journal of Applied Chemistry**. 77; 12; 1951-1957; 2004.

SHAI DAROVA, L.G.; ZIGANSHINA, S.A.; TIKHONOVA, L.N.; BUDNIKOV, G.K. Electrochemical oxidation and flow injection determination of sulfur containing amino acids at graphite electrodes modified with a ruthenium hexacyanoferrate film. **Journal Analytical Chemistry**. 58; 144; 2003.

SILVA, THALITA G.; SALLES, MAIARA O.; PAIXÃO, THIAGO R. L. C.. investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para detecção de procaína. **Química Nova**, 38, 1, 85-90, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora LTC, sétima edição. 2006.

VILLA, A. et al. Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts. **Acc. Chem. Res.** 48, 1403–1412, 2015.

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 policatiônico, 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.

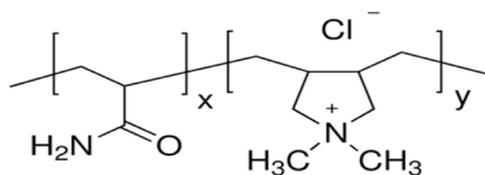


Figura 1. Estrutura química do PAADDA.

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 acetilacetato 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.

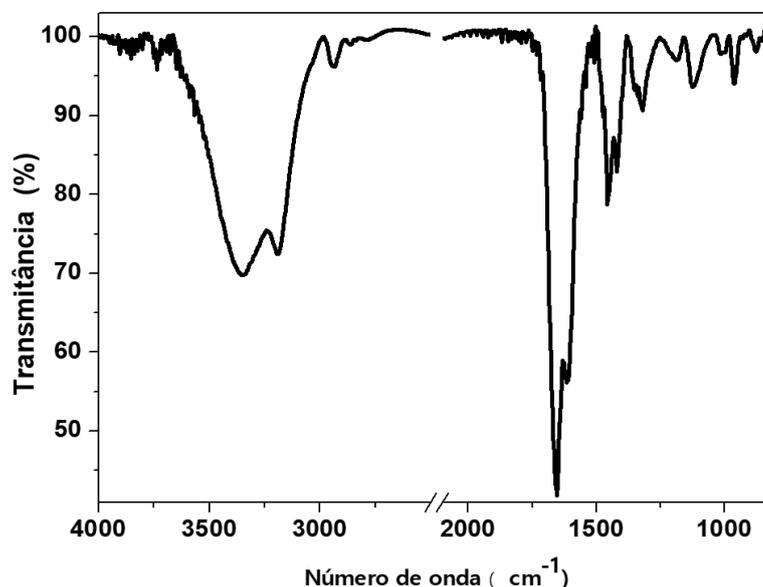


Figura 2. Espectro de ATR-FTIR do PAADDA

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.

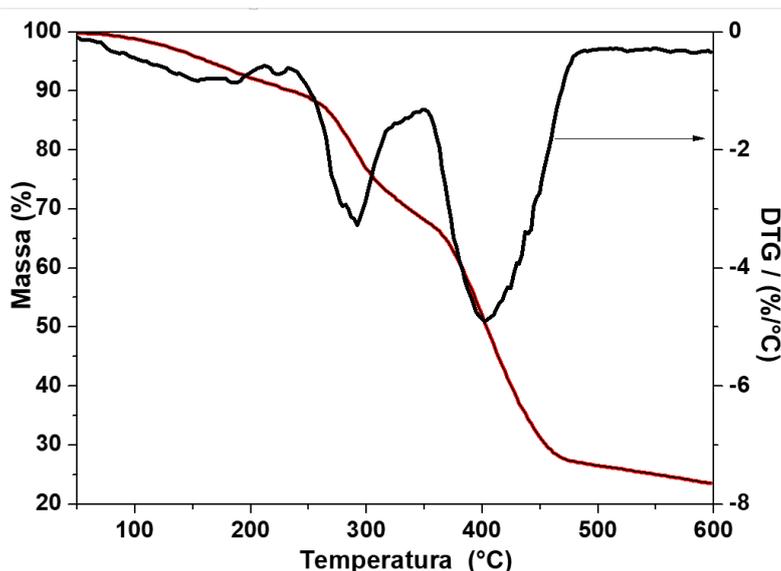


Figura 3 . Curvas TGA e DTG para o PAADDA.

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.

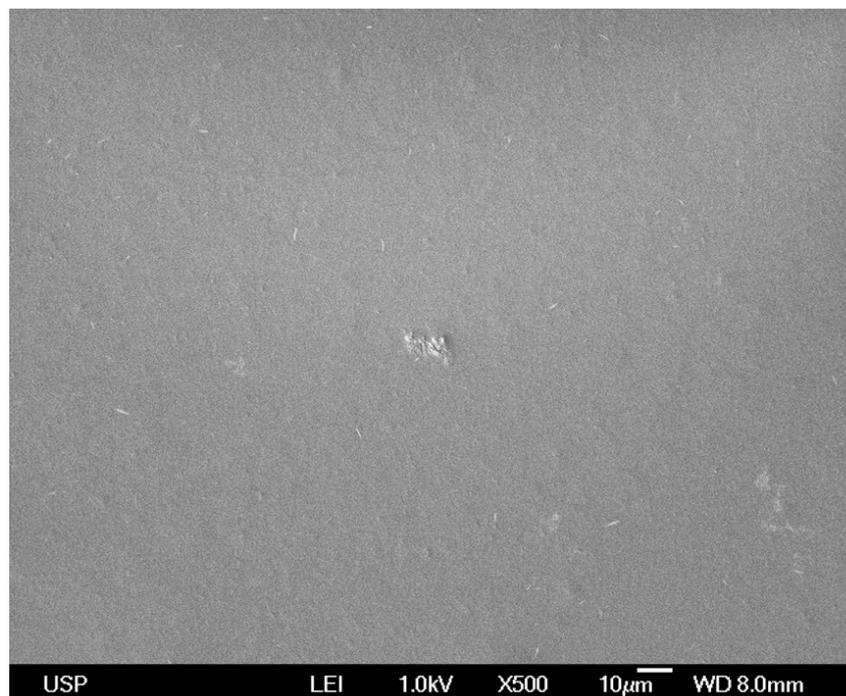


Figura 4 . Imagem de MEV para a superfície do filme de PAADDA obtido pelo método da evaporação do solvente

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 .

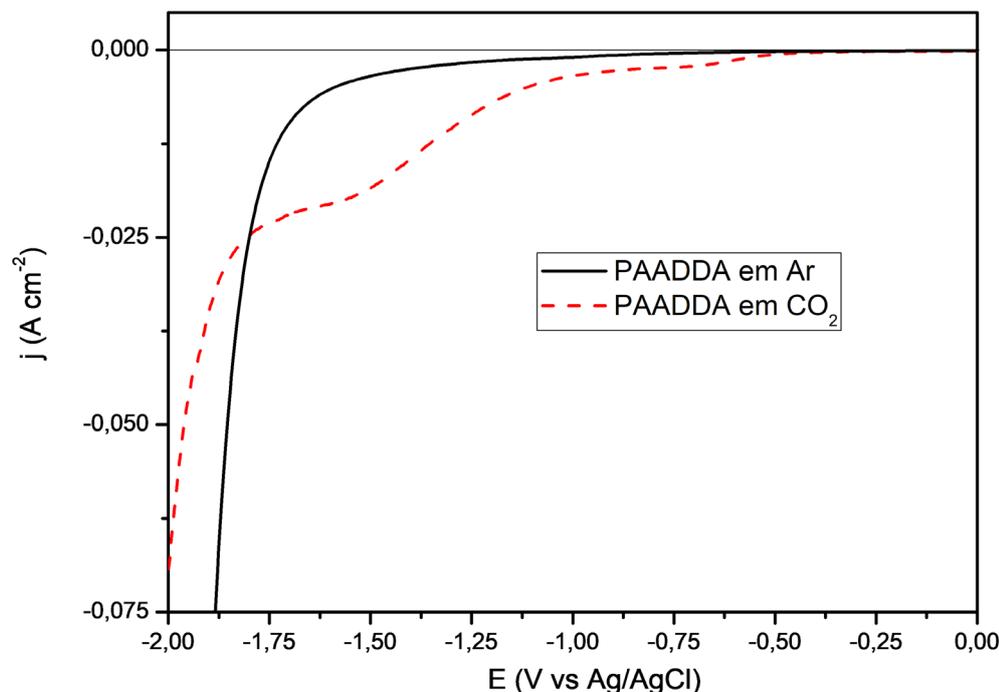


Figura 5. Curvas de polarização em estado estacionário no intervalo 1,0 a - 2,0 V em atmosfera de Ar e CO₂ para o catalisador CuO/PAADDA. Eletrólito: K₂SO₄ 0,1 mol/L a 25°C, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A corrente foi normalizada pela área geométrica

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.

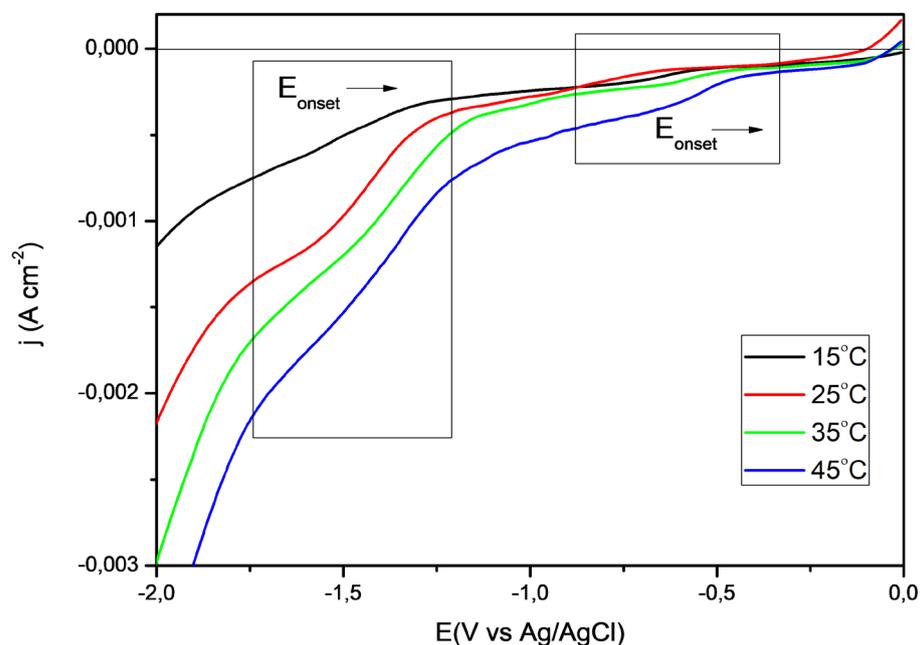


Figura 6. . Voltametria linear de varredura no sentido catódico no intervalo 1,0 a -2,0 V para CuO/PAADDA em atmosfera de CO₂ em diferentes temperaturas, contendo K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, v = 10 mV s⁻¹. Corrente normalizada pela área geométrica do eletrodo.

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.

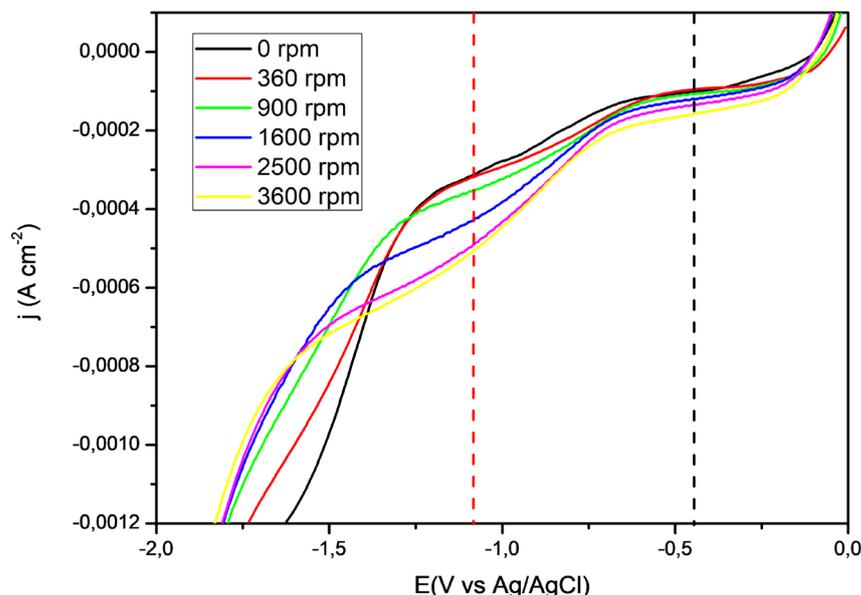


Figura 7. Curvas corrente-potencial em estado estacionário para reação de redução de CO_2 , a uma velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} em várias velocidade angulares em solução de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) saturada com CO_2 à 25°C para o catalisador CuO/PAADDA . Corrente normalizada pela área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

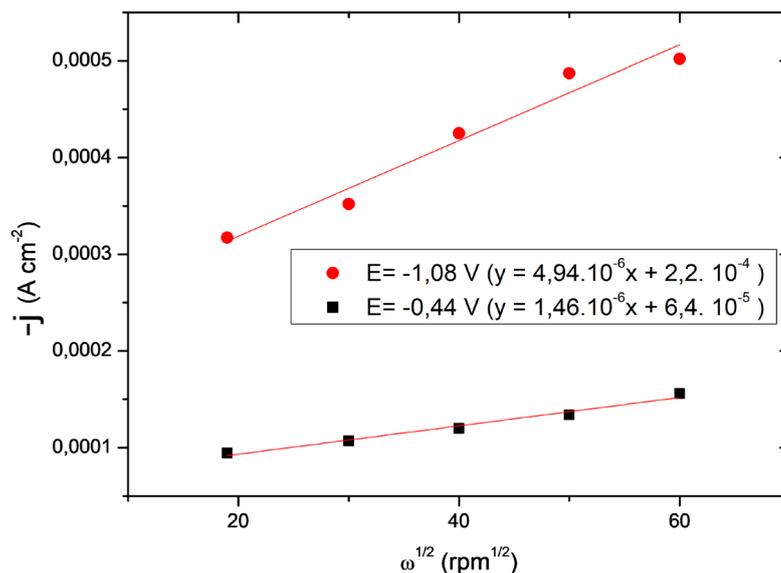


Figura 8. Diagramas de Levich obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 7 para o sistema CuO/PAADDA. O diagrama em vermelho é o obtido a um potencial de $-1,08$ V vs Ag/AgCl. O diagrama em preto é o obtido a um potencial de $-0,44$ V vs Ag/AgCl.

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.

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 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.

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).

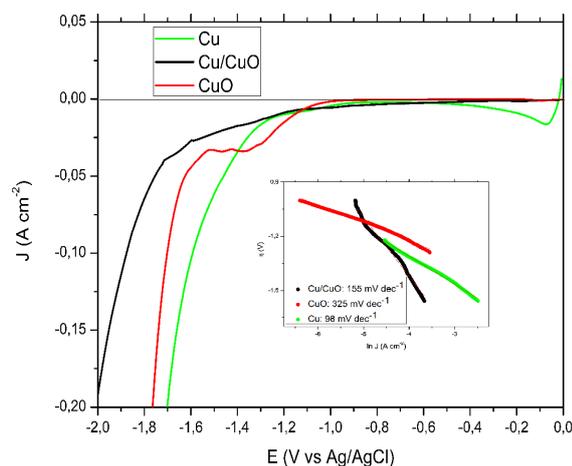


Figura 1. Curvas de polarização em estado estacionário no intervalo 1,0 a - 2,0 V em atmosfera de CO_2 para os catalisadores. Eletrólito: K_2SO_4 0,1 mol/L a 25°C , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A corrente foi normalizada pela área geométrica

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 hidrofiliabilidade 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).

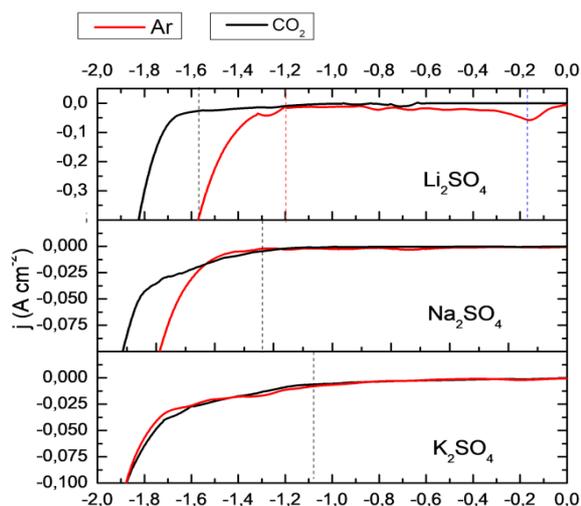


FIGURA 2: Voltametria linear de varredura no sentido catódico no intervalo 1,0 a - 2,0 V para CuO/Cu em atmosfera de Ar e CO₂ em diferentes eletrólitos 0,1 mol L⁻¹, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$. A corrente foi normalizada pela área geométrica

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, $0 \leq \omega \leq 3600 \text{ rpm}$.

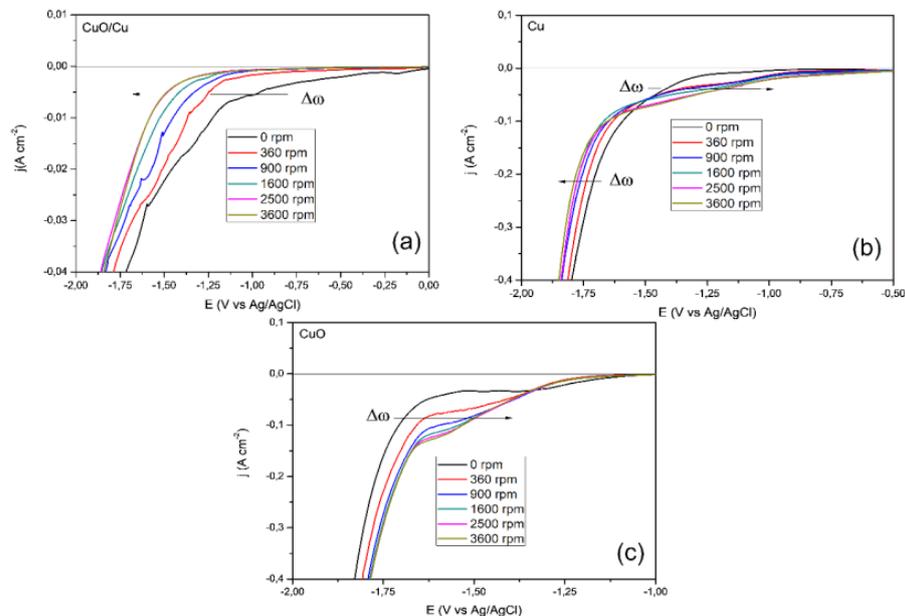


Figura 3. Curvas de polarização de uma solução de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) saturada com CO_2 a diferentes velocidades de rotação do eletrodo de trabalho (a) CuO/Cu, (b) Cu e (c) CuO

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.

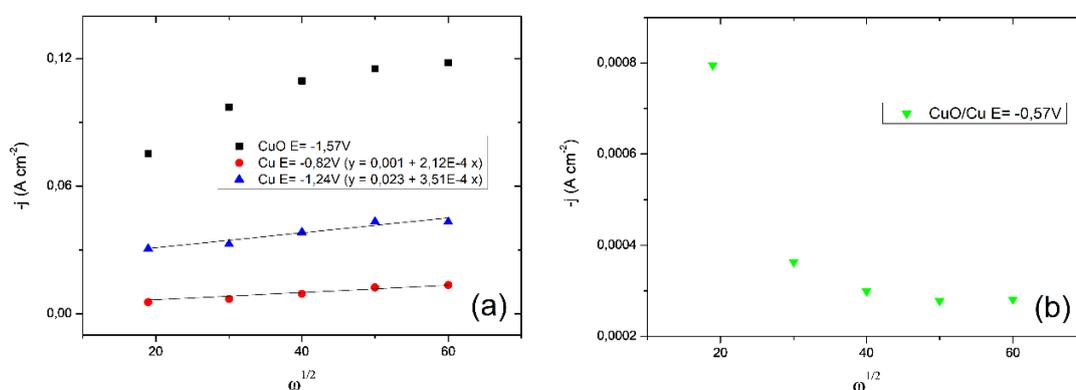


Figura 4: Curva de Levich obtida a partir das curvas do eletrodo de disco rotatório da figura 4 com os catalisadores e potenciais indicados no gráfico.

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.

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:

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

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

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

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

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), $D_{eff} = \frac{D_B k_A + D_A k_B}{k_A + k_B}$, $\delta_{eff} = \delta_D \left(\frac{D_{eff}}{D_A} \right)^{1/3}$, e os demais termos têm seus significados usuais.

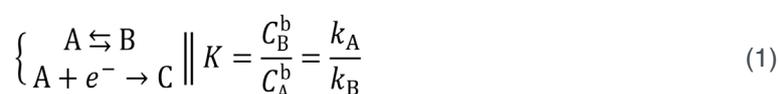
É evidente que a validade das equações apresentadas é limitada. Texter, por exemplo, mostra que a suposição da existência de equilíbrio químico em sistemas com coeficientes de difusão distintos leva à contraditória conclusão de que os coeficientes de difusão devam ser iguais (TEXTER, 1991). É importante, 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

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

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 ($\xi = 0$):

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

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:

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

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.

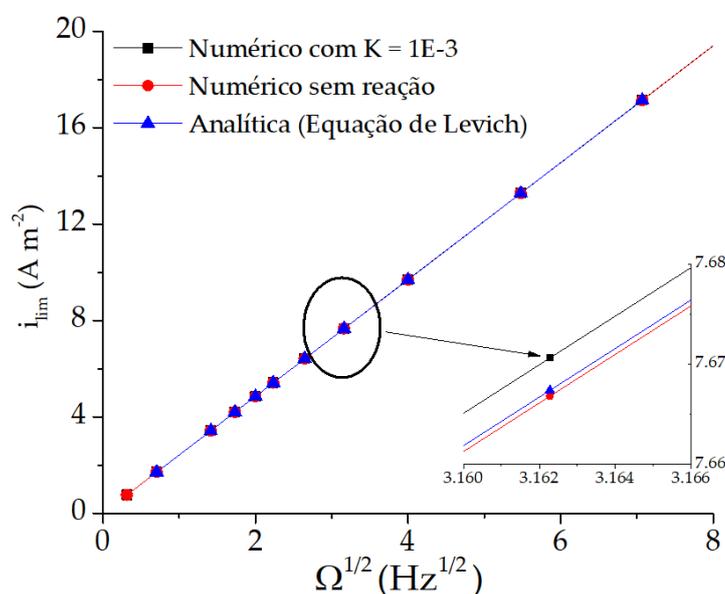


Figura 1: Comparação gráfica da variação de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ entre resultados numéricos (sem reação homogênea ou com cinética lenta) e equação analítica (sem reação homogênea)

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.

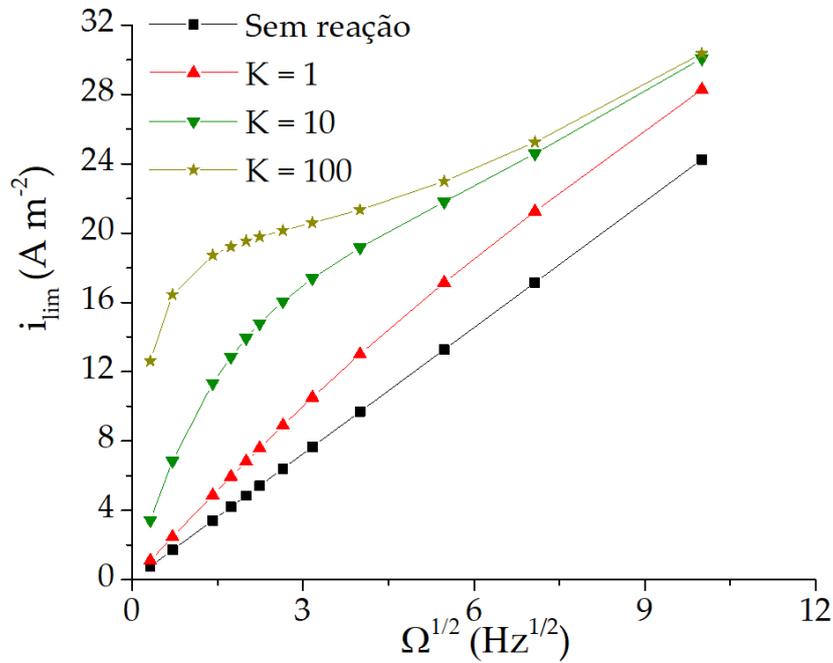


Figura 2: Variação de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ para diferentes valores de constantes de equilíbrio

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.

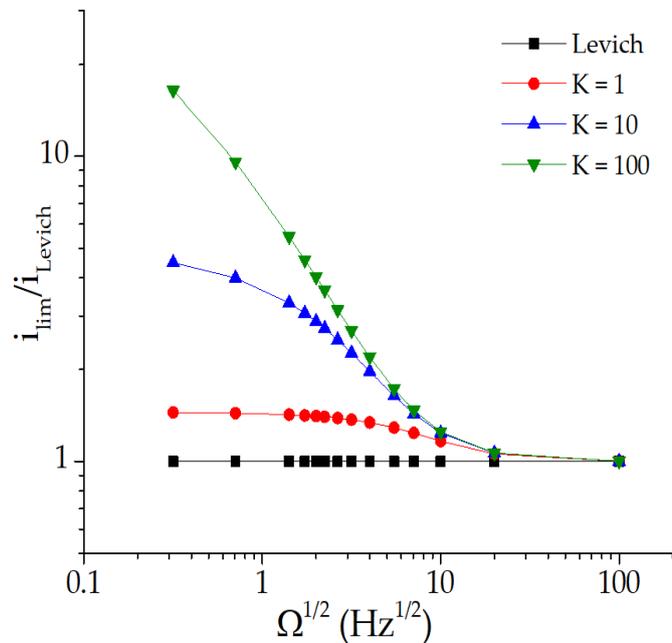


Figura 3: Variação de i_{lim}/i_{Levich} em função de $\Omega^{1/2}$ para diferentes constantes de reação

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.

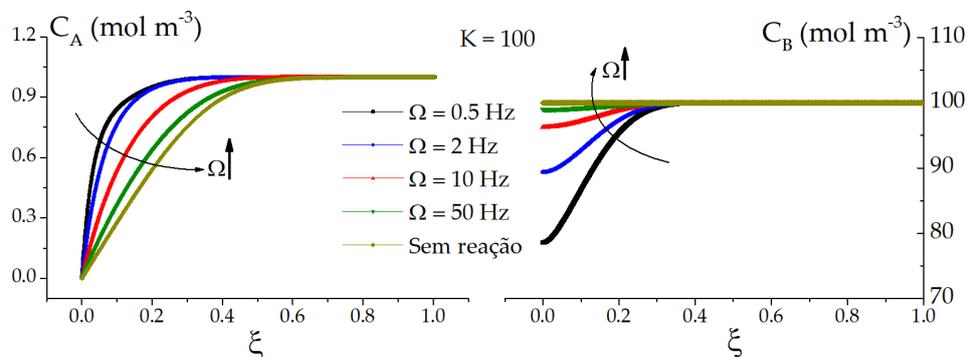


Figura 4: Perfis de concentração das espécies A e B para $K = 100$ e diferentes velocidades de rotação

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 .

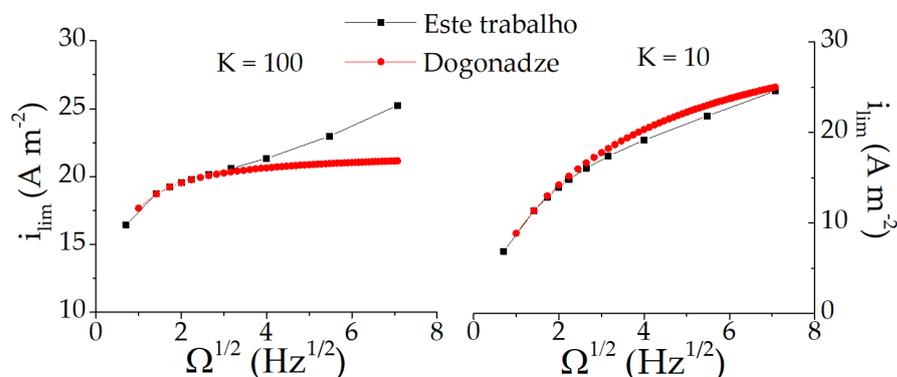


Figura 5: Comparação entre valores de i_{lim} em função de $\Omega^{1/2}$ obtidos numericamente e calculados segundo a expressão de i_{DG} para diferentes constantes de equilíbrio

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.

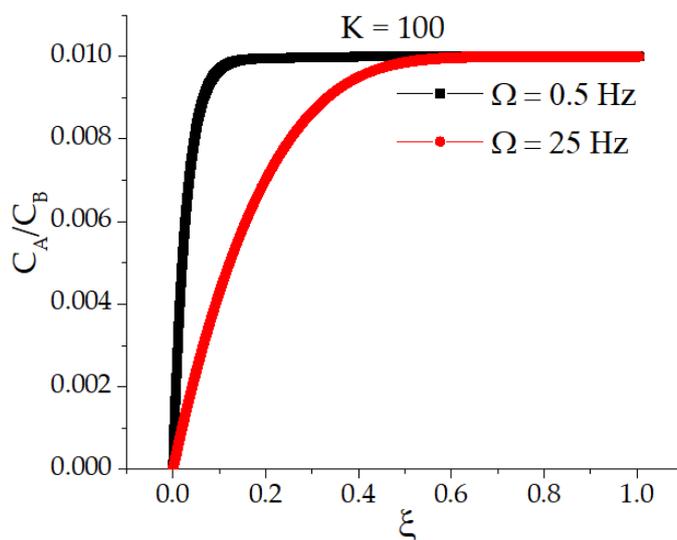


Figura 6: Perfil de C_A/C_B para $K = 100$ e diferentes velocidades de rotação

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.

CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA ATRAVÉS DE SÉRIES NUMÉRICAS

Oswaldo Esteves Barcia

Departamento de Físico-Química e Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Nathália de Almeida Leite da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – CDUQ – RJ – Brasil

Flávio Vieira Vasques de Sousa

Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, s/n – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Pedro Rupf Pereira Viana

Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, s/n – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Oscar Rosa Mattos

Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, s/n – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

RESUMO: Um dos dispositivos experimentais mais utilizados no estudo de sistemas eletroquímicos, quando a influência do transporte de massa está presente, é o eletrodo de disco rotatório (EDR). Através deste eletrodo é possível estudar a cinética eletroquímica, tanto em condições estacionárias como não estacionárias (NEWMAN,1973). A resolução completa do problema hidrodinâmico para este

eletrodo implica na resolução numérica das equações de Navier-Stokes e da continuidade aplicadas ao EDR. Neste sentido, as soluções analíticas ou semi-analíticas para sistemas eletroquímicos, em estado estacionário e não estacionário, são obtidas usando-se um desenvolvimento em séries para a solução do problema hidrodinâmico. Mas, frequentemente é usado para o perfil da velocidade hidrodinâmica somente o primeiro termo da expansão em série (TRIBOLLET;NEWMAN,1983). Este trabalho investiga a influência do número de termos nas séries hidrodinâmicas sobre a simulação de resultados experimentais obtidos para o patamar de corrente no estado estacionário e para a impedância eletro-hidrodinâmica (EHD) considerando um EDR cuja superfície é uniformemente acessível. Ao longo do texto discutimos a influência do número de termos na velocidade estacionária e na velocidade não estacionária.

PALAVRAS-CHAVE: impedância, eletro-hidrodinâmica, eletrodo, disco rotatório.

ABSTRACT: One of the experimental devices most used in the study of electrochemical systems affected by mass transport is the rotating disk electrode (RDE). This electrode allows the investigation of electrochemical kinetics, under both stationary and non-stationary conditions (NEWMAN,1973).

However, the complete hydrodynamic problem solution for this electrode implies the numerical solution of Navier-Stokes and continuity equations applied to the RDE. In this sense, analytical or semi-analytical approaches for stationary and non-stationary electrochemical systems are obtained using a power series development for solving the hydrodynamic problem. However, only the first term of the power series expansion (TRIBOLLET;NEWMAN,1983) is often used to describe the hydrodynamic velocity profile. This work investigates the effect of the number of terms in the hydrodynamic series on the simulation of experimental results obtained at the stationary current plateau as well as electro-hydrodynamic impedance (EHD) for a RDE presenting uniformly accessible surface. The influence of the number of terms on stationary and non-stationary velocity is discussed.

KEYWORDS: impedance, electro-hydrodynamic, electrode, rotating disk.

1 | PROBLEMA HIDRODINÂMICO PARA UM DISCO ROTATÓRIO

Conforme se observa na Figura 1, para um disco que está rodando em torno de um eixo perpendicular ao plano do disco num fluido com propriedades físico-químicas constantes, o movimento do fluido é na direção da superfície do disco quando o fluido está longe desta superfície. Na camada próxima a superfície do disco, como consequência da condição de estagnação na parede, o fluido adquire um movimento de rotação cuja velocidade angular, Ω , aumenta a medida que o fluido se aproxima da superfície do disco. Deste modo, as partículas que fluem axialmente na direção do disco são ejetadas devido a força centrífuga. Nestas condições, o movimento do fluido neste problema é tridimensional. Existe uma velocidade na direção r , v_r , existe uma velocidade na direção θ e v_θ e existe uma velocidade na direção axial z , v_z .

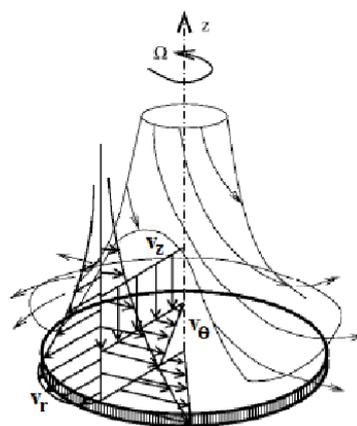


FIGURA 1: Disco Rotatório (PONTES,2016)

Considerando o sistema de coordenadas cilíndricas (r, θ, z) , o fluido incompressível, e o plano de rotação do disco como sendo infinito podemos escrever as equações de Navier-Stokes e da continuidade como sendo dadas por:

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = \mu \left\{ \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right\} \quad (1)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) = \mu \left\{ \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right\} \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left\{ \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} \quad (3)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

onde: ρ é a massa específica e μ a viscosidade absoluta.

Neste capítulo além do disco rotatório em estado estacionário, quando a velocidade angular (ou velocidade de rotação), Ω , é constante, estamos interessados no caso em que a velocidade angular é modulada senoidalmente em várias frequências. Nestas circunstâncias, a velocidade de rotação é uma grandeza complexa que será representada por (TRIBOLLET; NEWMAN, 1983):

$$\Omega = \bar{\Omega} + \Delta\Omega \exp(j \omega t) \quad (5)$$

ou

$$\Omega = \bar{\Omega} + \tilde{\Omega} \exp(j \omega t) \quad (6)$$

onde $\bar{\Omega}$ é a velocidade de rotação no estado estacionário, $\tilde{\Omega} = \Delta\Omega$ é a amplitude de modulação e $\omega = 2\pi f$, sendo f é a frequência de modulação.

Se considerarmos que a amplitude da modulação imposta ao disco rotatório é pequena, então, todas as variáveis, associadas ao movimento do disco, oscilarão com a mesma frequência da modulação externa e as componentes da velocidade e da pressão podem ser escritas, em analogia com as Eqs. (5) e (6), como:

$$v_r = \bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r \exp(j \omega t) \quad (7)$$

$$v_\theta = \bar{v}_\theta + \varepsilon \tilde{v}_\theta \exp(j \omega t) \quad (8)$$

$$v_z = \bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z \exp(j \omega t) \quad (9)$$

$$p_z = \bar{p}_z + \varepsilon \tilde{p}_z \exp(j \omega t) \quad (10)$$

onde:

$$\varepsilon = \Delta\Omega / \bar{\Omega} = \tilde{\Omega} / \bar{\Omega} \quad (11)$$

Como consideramos somente baixas amplitudes de modulação, temos que:

$\Delta\Omega \ll \bar{\Omega}$ ou $\varepsilon \ll 1$.

Substituindo as Eqs.(7)-(10) nas equações de Navier-Stokes e da continuidade (Eqs.(1)-(4)), e desprezando os termos que envolvem potências maiores do que 1 em ε , tendo em vista as considerações acima, passamos a ter dois sistemas formados pelas equações:

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} - \frac{\bar{v}_\theta^2}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\bar{v}_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} \right\} \quad (12)$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\bar{v}_\theta}{r} \right) + \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial z^2} \right\} \quad (13)$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{\partial^2 \bar{v}_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{v}_z}{\partial z^2} \right\} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r}{r} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

e

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_r + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} - 2 \frac{\bar{v}_\theta \tilde{v}_\theta}{r} = \\ = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial z^2} - \frac{\tilde{v}_r}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_\theta + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \frac{\bar{v}_r \tilde{v}_\theta + \tilde{v}_r \bar{v}_\theta}{r} = \\ = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial z^2} - \frac{\tilde{v}_\theta}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_z + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial z^2} \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\tilde{v}_r}{r} + \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (19)$$

onde, para os dois sistemas, ν é a viscosidade cinemática definida por $\nu = \mu / \rho$.

O primeiro sistema de equações (Eqs.(12)-(15)) é obtido a partir das Eqs.(1)-(4) para o estado estacionário, ou seja, considerando que as derivadas temporais são zero. Podemos dizer então que as Eqs.(12)-(15) descrevem o campo hidrodinâmico estacionário criado por um disco de raio infinito girando numa velocidade de rotação Ω constante num fluido com propriedades físico-químicas constantes. Quando $Z = 0$, $\bar{V}_r = 0$, $\bar{V}_\theta = r\bar{\Omega}$ e $\bar{V}_z = 0$. Quando $z \rightarrow \infty$, $\bar{V}_r = 0$, \bar{V}_θ e $\bar{V}_z = \text{constante}$.

De modo a integrar o sistema de equações definido por (12)-(15), Von Karman (1921) introduziu uma distância adimensional definida por,

$$\xi = \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu} \right)^{1/2} z \quad (20)$$

e exprimiu as componentes da velocidade e pressão em função de ξ , com a ajuda das funções adimensionais definidas pelas expressões,

$$\bar{v}_r = r\bar{\Omega}F(\xi) \quad (21)$$

$$\bar{v}_\theta = r\bar{\Omega}G(\xi) \quad (22)$$

$$\bar{v}_z = r\bar{\Omega}H(\xi) \quad (23)$$

$$\bar{p} = \rho\nu\bar{\Omega}P(\xi) \quad (24)$$

Através das Eqs.(21)-(24), utilizando (20), temos que o campo hidrodinâmico estacionário, definido pelas Eqs.(12)-(15), é dado por:

$$2F + H' = 0 \quad (25)$$

$$F^2 - G^2 + HF' - F'' = 0 \quad (26)$$

$$2FG + HG' - G'' = 0 \quad (27)$$

$$P' + HH' - H'' = 0 \quad (28)$$

Para a resolução do sistema de Eqs.(25)-(28) só é necessário considerar as três primeiras equações, pois a distribuição de pressão pode ser calculada diretamente a partir da integração da última equação. Podemos então considerar que a obtenção das componentes do vetor velocidade para campo hidrodinâmico estacionário consiste na resolução do sistema formado pelas Eqs. (25)-(27), com as seguintes condições de contorno

(a) em $\xi = 0$:

$$F(0) = H(0) = 0, G(0) = 1 \quad (29)$$

(b) em $\xi \rightarrow \infty$:

$$F(\infty) = G(\infty) = 0, H(\infty) = c \quad (30)$$

onde c é uma constante.

O segundo sistema de equações (Eqs.(16)-(19)) pode ser considerado como descrevendo o campo hidrodinâmico não estacionário, criado a partir da modulação senoidal com baixa amplitude da velocidade de rotação de um disco de raio infinito. Para a resolução deste sistema de equações, Tribollet e Newman (1983) consideraram, com base no trabalho de Sharma (1979) e em analogia com as Eqs.(21)-(24), que

$$\tilde{v}_r = r\overline{\Omega}\tilde{f}(\xi, \omega) \quad (31)$$

$$\tilde{v}_\theta = r\overline{\Omega}\tilde{g}(\xi, \omega) \quad (32)$$

$$\tilde{v}_z = (\overline{\Omega}v)^{1/2}\tilde{h}(\xi, \omega) \quad (33)$$

$$\tilde{p} = \rho v\overline{\Omega}\tilde{p}(\xi, \omega) \quad (34)$$

As funções adimensionais \tilde{f} , \tilde{g} , \tilde{h} e \tilde{p} são complexas e a substituição de (31)-(34) em (16)-(19) permite escrever que,

$$2\tilde{f} + \tilde{h}' = 0 \quad (35)$$

$$j\tilde{f}\rho + 2F\tilde{f} - 2G\tilde{g} + H\tilde{f}' + F'\tilde{h} = \tilde{f}'' \quad (36)$$

$$j\tilde{g}\rho + 2G\tilde{f} - 2F\tilde{g} + G'\tilde{h} + H\tilde{g}' = \tilde{g}'' \quad (37)$$

$$j\tilde{h}\rho + H'\tilde{h} + H\tilde{h}' + \tilde{p}' = \tilde{h}'' \quad (38)$$

onde as funções adimensionais \tilde{f} , \tilde{g} , \tilde{h} e \tilde{p} variam em função da distância adimensional x e da frequência adimensional ρ , definida por $\rho = \omega/\overline{\Omega}$

Do mesmo modo que para o caso estacionário, a obtenção das componentes da velocidade pode ser feita através da resolução do sistema formado pelas Eqs.(35)-(37). Levando em conta que as funções \tilde{f} , \tilde{g} e \tilde{h} são complexas e que, portanto, cada uma delas pode ser escrita como a soma de funções reais,

$$\tilde{f} = \tilde{f}_1 + j\tilde{f}_2 \quad (39)$$

$$\tilde{g} = \tilde{g}_1 + j\tilde{g}_2 \quad (40)$$

$$\tilde{h} = \tilde{h}_1 + j\tilde{h}_2 \quad (41)$$

temos que o problema do campo hidrodinâmico devido a modulação senoidal da velocidade de rotação de um disco de raio infinito é dado por um sistema de seis equações diferenciais ordinárias lineares acopladas dadas por:

$$2\tilde{f}_1 + \tilde{h}_1' = 0 \quad (42)$$

$$2\tilde{f}_2 + \tilde{h}_2 = 0 \quad (43)$$

$$-\tilde{f}_2\rho + 2F\tilde{f}_1 - 2G\tilde{g}_1 + H\tilde{f}_1' + F'\tilde{h}_1 = \tilde{f}_1'' \quad (44)$$

$$\tilde{f}_1\rho + 2F\tilde{f}_2 - 2G\tilde{g}_2 + H\tilde{f}_2' + F'\tilde{h}_2 = \tilde{f}_2'' \quad (45)$$

$$-\tilde{g}_2\rho + 2G\tilde{f}_1 - 2F\tilde{g}_1 + G'\tilde{h}_1 + H\tilde{g}_1' = \tilde{g}_1'' \quad (46)$$

$$\tilde{g}_1\rho + 2G\tilde{f}_2 - 2F\tilde{g}_2 + G'\tilde{h}_2 + H\tilde{g}_2' = \tilde{g}_2'' \quad (47)$$

onde as condições de contorno são dadas por:

(a) em $\xi = 0$:

$$\tilde{f}_1(0, \rho) = \tilde{f}_2(0, \rho) = \tilde{h}_1(0, \rho) = \tilde{h}_2(0, \rho) = \tilde{g}_2(0, \rho) = 0, \quad \tilde{g}_1(0, \rho) = 1 \quad (48)$$

(b) em $\xi = \infty$

$$\tilde{f}_1(\infty, \rho) = \tilde{f}_2(\infty, \rho) = \tilde{g}_1(\infty, \rho) = \tilde{g}_2(\infty, \rho) = \tilde{h}_1(\infty, \rho) = \tilde{h}_2(\infty, \rho) = 0 \quad (49)$$

1.1 Resolução do problema Hidrodinâmico Estacionário

A primeira tentativa de resolução do sistema estacionário de equações (Eqs. (25)-(27)), com condições de contorno definidas por (26) e (27), foi feita pelo próprio Von Karman (1921), de forma semi-analítica. Entretanto, a tentativa de Von Karman não foi bem-sucedida. Posteriormente, Cochran (1934), resolveu este problema supondo que as funções F , G e H podiam ser expandidas em séries. Para isso, ele considerou que nas vizinhanças da superfície do disco, quando $\xi \rightarrow 0$, as funções $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ podem ser dadas como sendo séries de potências em x , ou seja,

$$F(\xi) = a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + a_5\xi^5 + \dots \quad (50)$$

$$G(\xi) = 1 + b_1\xi + b_2\xi^2 + b_3\xi^3 + b_4\xi^4 + b_5\xi^5 + \dots \quad (51)$$

onde: a_i e b_i , para $i=1,2,3,\dots$, são constantes. No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$), Cochran (1934) exprimiu as funções $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ como séries exponenciais em ξ ou seja,

$$F(\xi) = A_1e^{-c\xi} + A_2e^{-2c\xi} + A_3e^{-3c\xi} + \dots \quad (52)$$

$$G(\xi) = B_1e^{-c\xi} + B_2e^{-2c\xi} + B_3e^{-3c\xi} + \dots \quad (53)$$

onde: A_i e B_i , para $i = 1,2,3,\dots$, são constantes. A partir dessas séries, Cochran (1934) resolveu numericamente o sistema de equações estacionárias utilizando o método de Adams. Embora a solução encontrada não tenha a precisão que pode ser obtida atualmente, resolvendo-se numericamente com o auxílio de um computador o sistema estacionário, verifica-se que a metodologia imaginada por Cochran (1934) é muito interessante, quando estamos interessados nos fenômenos que se passam nas vizinhanças da superfície do disco, ou seja, quando $\xi \rightarrow 0$, que é exatamente o nosso interesse. Neste sentido, exprimimos as funções $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ na forma de séries de potências em ξ , do mesmo modo que foi feito por Cochran nas Eqs. (50) e (51).

Considerando o sistema de equações estacionárias dado por:

$$\begin{cases} 2F+H'=0 \\ F^2- G^2 + HF'= F'' \\ 2FG+ HG'+ G'' \end{cases}$$

quando $\xi \rightarrow 0$, teremos que:

$$2F(0) + H' = 0 \quad (54)$$

$$F(0)^2 - G(0)^2 + H(0)F'(0) = F''(0) \quad (55)$$

$$2F(0)G(0) + H(0)G'(0) = G''(0) \quad (56)$$

Aplicando as condições de contorno dadas por (29),

$$H'(0) = 0 \quad (57)$$

$$-1 = F''(0) \quad (58)$$

$$0 = G''(0) \quad (59)$$

Considerando 7 termos nas séries dadas por (50) e (51) e substituindo estas séries nas equações do sistema estacionário, obtemos:

$$F(\xi) = a\xi - \frac{1}{2}\xi^2 - \frac{b}{3}\xi^3 - \frac{b^2}{12}\xi^4 - \frac{a}{60}\xi^5 + \left(\frac{1}{360} - \frac{ab}{90}\right)\xi^6 + \frac{b(ab+4)}{1260}\xi^7 \quad (60)$$

$$G(\xi) = 1 + b\xi + \frac{a}{3}\xi^3 + \left(\frac{ab-1}{12}\right)\xi^4 - \frac{b}{15}\xi^5 - \left(\frac{a^2+2b^2}{90}\right)\xi^6 + \left(\frac{4a-4b^3-5a^2b}{1260}\right)\xi^7 \quad (61)$$

$$H(\xi) = -a\xi^2 + \frac{1}{3}\xi^3 + \frac{b}{6}\xi^4 + \frac{b^2}{30}\xi^5 + \frac{a}{180}\xi^6 - \frac{2}{7}\left(\frac{1}{360} - \frac{ab}{90}\right)\xi^7 \quad (62)$$

A função de $H(\xi)$ é obtida a partir da integração de $F(\xi)$.

As Eqs.(60)-(62) mostram que as séries envolvem apenas duas constantes, a e b , a serem determinadas. Entretanto, a partir das Eqs.(41) e (42) observa-se que

$$a = F'(0) \quad (63)$$

$$b = G'(0) \quad (64)$$

Logo, utilizando o método de Newman (1968) para a resolução numérica do sistema de equações estacionárias, determinamos os valores numéricos de $F'(0)$ e $G'(0)$,

$$F'(0) = 0,51023 \quad (65)$$

$$G'(0) = -0,61592 \quad (66)$$

A partir da Eq. (20), com base nas séries dadas por (60)-(62) e substituindo os valores de a e b , temos que as componentes da velocidade estacionária em função de z são dadas por

$$\begin{aligned} \bar{v}_r = & 0,51023r\bar{\Omega}^{3/2}v^{-1/2}z - 0,5r\bar{\Omega}^2v^{-1}z^2 + 0,30796r\bar{\Omega}^{5/2}v^{-3/2}z^3 - \\ & 0,03621r\bar{\Omega}^3v^{-2}z^4 - 0,00850r\bar{\Omega}^{7/2}v^{-5/2}z^5 + 0,00627r\bar{\Omega}^4v^{-3}z^6 - \\ & 0,00180r\bar{\Omega}^{9/2}v^{-7/2}z^7 \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \bar{v}_\theta = & r\bar{\Omega} - 0,61592r\bar{\Omega}^{3/2}v^{-1/2}z + 0,17008r\bar{\Omega}^{5/2}v^{-3/2}z^3 - \\ & 0,10952r\bar{\Omega}^3v^{-2}z^4 + 0,05133r\bar{\Omega}^{7/2}v^{-5/2}z^5 - \\ & 0,01132r\bar{\Omega}^4v^{-3}z^6 + 0,00300r\bar{\Omega}^{9/2}v^{-7/2}z^7 \end{aligned} \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \bar{v}_z = & -0,51023\bar{\Omega}^{3/2}v^{-1/2}z^2 + \frac{1}{3}\bar{\Omega}^2v^{-1}z^3 - 0,10265\bar{\Omega}^{5/2}v^{-3/2}z^4 + \\ & 0,01265\bar{\Omega}^3v^{-2}z^5 + 0,00283\bar{\Omega}^{7/2}v^{-5/2}z^6 - 0,00179\bar{\Omega}^4v^{-3}z^7 \end{aligned} \quad (69)$$

1.2 Resolução do problema Hidrodinâmico não Estacionário

O problema hidrodinâmico não estacionário é definido pelas Eqs.(42)-(47):

$$\left\{ \begin{aligned} 2\tilde{f}_1 + \tilde{h}'_1 &= 0 \\ 2\tilde{f}_2 + \tilde{h}'_2 &= 0 \\ -\tilde{f}_2\rho + 2F\tilde{f}_1 - 2G\tilde{g}_1 + H\tilde{f}'_1 + F'\tilde{h}_1 &= \tilde{f}_1'' \\ \tilde{f}_1\rho + 2F\tilde{f}_2 - 2G\tilde{g}_2 + H\tilde{f}'_2 + F'\tilde{h}_2 &= \tilde{f}_2'' \\ -\tilde{g}_2\rho + 2G\tilde{f}_1 - 2F\tilde{g}_1 + G'\tilde{h}_1 + H\tilde{g}'_1 &= \tilde{g}_1'' \\ \tilde{g}_1\rho + 2G\tilde{f}_2 - 2F\tilde{g}_2 + G'\tilde{h}_2 + H\tilde{g}'_2 &= \tilde{g}_2'' \end{aligned} \right.$$

com as condições de contorno dadas por (48) e (49). Observando estas condições de contorno, verificamos que, do mesmo modo que no caso estacionário, as funções \tilde{f}_1 , \tilde{f}_2 , \tilde{g}_1 , \tilde{g}_2 , \tilde{h}_1 e \tilde{h}_2 podem ser expandidas em série de potências de ξ quando $\xi \rightarrow 0$. Substituindo essas expansões no sistema de equações não estacionárias, obtêm-se

$$\begin{aligned} \tilde{f}_1(\xi, \rho) = & N_1\xi - \xi^2 - \left(\frac{N_2\rho + 2M_1 + 2G'(0)}{6} \right) \xi^3 - \left(\frac{M_1G'(0)}{6} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{2M_2}{3} \rho - \frac{N_1}{6} \rho^2 - \frac{2N_1}{3} - \frac{2F'(0)}{3} \right) \xi^5 + \\ & \frac{1}{30} \left(\frac{\rho^2}{4} + \frac{M_2G'(0)}{2} \rho + \frac{11F'(0)N_2}{12} \rho + \frac{4F'(0)M_1}{3} + F'(0)G'(0) - \frac{N_1G'(0)}{3} - \frac{1}{3} \right) \xi^6 \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \tilde{f}_2(\xi, \rho) = & N_2\xi + \left(\frac{N_1\rho - 2M_1}{6} \right) \xi^3 - \left(\frac{\rho + M_2G'(0)}{6} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{N_2}{3} - G'(0)\rho - \frac{(N_2\rho + 2M_1 + 2G'(0))}{6} \rho - \frac{M_1\rho + 2N_2}{3} \right) \xi^5 - \\ & \frac{1}{30} \left(\frac{M_2G'(0)}{2} \rho + \frac{N_1F'(0)}{4} \rho + \frac{N_2G'(0)}{3} \right) \xi^6 \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_1(\xi, \rho) = & 1 + M_1\xi + \left(\frac{2N_1 + 2F'(0) - M_2\rho}{6} \right) \xi^3 + \left(N_1G'(0) + M_1F'(0) - 3 - \frac{\rho^2}{2} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{(2M_2 - N_1\rho)}{6} \rho - \frac{4M_1}{3} - \frac{4G'(0)}{3} - \frac{N_2\rho}{3} \right) \xi^5 + \\ & \frac{1}{30} \left(\frac{M_2F'(0)}{12} \rho - \frac{N_2G'(0)}{3} \rho - \frac{2N_1F'(0)}{3} - \frac{2M_1G'(0)}{3} - \frac{G'(0)^2}{3} - \frac{2F'(0)^2}{3} \right) \xi^6 \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_2(\xi, p) = & M_2 \xi + \frac{p}{2} \xi^2 + \left(\frac{M_1 p + 2N_2}{6} \right) \xi^3 + \left(\frac{M_2 F'(0) + N_2 G'(0)}{12} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{(2N_1 + 2G'(0) - M_2 p)}{6} p + \frac{N_1 p}{3} - 2M_2 \right) \xi^5 + \\ & \frac{1}{30} \left[\frac{N_1 G'(0) - M_1 F'(0)}{12} p - \frac{28 - p}{24} p - N_2 \left(\frac{2F'(0) - G'(0)}{2} \right) - \left(\frac{F'(0) - G'(0)}{3} \right) M_2 + \right. \\ & \left. \frac{M_1 G'(0) p - 1}{4} \right] \xi^6 \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_1(\xi, p) = & -N_1 \xi^2 + \frac{2}{3} \xi^3 + \left(\frac{N_2 p + 2M_1 + 2G'(0)}{12} \right) \xi^4 + \left(\frac{M_1 G'(0)}{15} \right) \xi^5 - \\ & \frac{1}{60} \left(\frac{2M_2 - N_1 p}{6} \right) p - \frac{2N_1 + 2F'(0) - M_2 p}{3} \xi^6 - \\ & \frac{1}{105} \left(\frac{p^2}{4} + \frac{M_2 G'(0)}{2} p + \frac{11F'(0)N_2}{12} p + \frac{4F'(0)M_1}{3} + F'(0)G'(0) - \frac{N_1 G'(0)}{3} + \frac{1}{3} \right) \xi^7 \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_2(\xi, p) = & -N_2 \xi^2 - \left(\frac{N_1 p - 2M_1}{12} \right) \xi^4 + \left(\frac{p + M_2 G'(0)}{15} \right) \xi^5 - \\ & \frac{1}{60} \left(\frac{N_2}{3} - G'(0) p - \frac{(N_2 p + 2M_1 + 2G'(0))}{6} p - \frac{M_1 p + 2N_2}{3} \right) \xi^6 + \\ & \frac{1}{105} \left(\frac{M_2 G'(0)}{2} p + \frac{N_1 F'(0)}{4} p + \frac{N_2 G'(0)}{3} \right) \xi^7 \end{aligned} \quad (75)$$

onde as constantes N_1 , N_2 , M_1 e M_2 têm seus valores determinados de modo análogo ao caso estacionário:

$$N_1 = \tilde{f}'_1(0, p) \quad (76)$$

$$N_2 = \tilde{f}'_2(0, p) \quad (77)$$

$$M_1 = \tilde{g}'_1(0, p) \quad (78)$$

$$M_2 = \tilde{g}'_2(0, p) \quad (79)$$

Através das séries dadas por (70)-(75) e das Eqs.(39)-(41), temos que:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\xi, p) = & \left[\tilde{f}'_1(0, p) \xi - \xi^2 + \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] + \\ & + j \left[\tilde{f}'_2(0, p) \xi + \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (80)$$

ou

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\xi, p) = & \tilde{f}'(0, p) \xi - \xi^2 + \\ & + \left\{ \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) + j \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \right\} \xi^3 + \dots \end{aligned} \quad (81)$$

ou

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\xi, p) = & \left[1 + \tilde{g}'_1(0, p) \xi + \left(\frac{1,02046 + 2\tilde{f}'_1(0, p) - \tilde{g}'_2(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] + \\ & + j \left[\tilde{g}'_2(0, p) \xi + \frac{p}{2} \xi^2 + \left(\frac{2\tilde{f}'_2(0, p) + \tilde{g}'_1(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (82)$$

$$\tilde{g}(\xi, p) = 1 + \tilde{g}'(0, p)\xi + \frac{p}{2}\xi^2 + \left\{ \left(\frac{1,02046 + 2\tilde{f}'_1(0, p) - \tilde{g}'_2(0, p)p}{6} \right) + j \left(\frac{2\tilde{f}'_2(0, p) + \tilde{g}'_1(0, p)p}{6} \right) \right\} \xi^3 + \dots \quad (83)$$

ou

$$\tilde{h}(\xi, p) = \left[-\tilde{f}'_1(0, p)\xi^2 + \frac{2}{3}\xi^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) \xi^4 + \dots \right] + j \left[-\tilde{f}'_2(0, p)\xi^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \xi^4 + \dots \right] \quad (84)$$

ou

$$\tilde{h}(\xi, p) = -\tilde{f}'(0, p)\xi^2 + \frac{2}{3}\xi^3 - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) + j \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \right\} \xi^4 + \dots \quad (85)$$

Através destas equações e da Eq. (20), podemos exprimir as componentes da velocidade não estacionária em função de z ,

$$\tilde{v}_r = \tilde{f}'(0, p)r\bar{\Omega}z - r\bar{\Omega}^2z^2 + \dots \quad (86)$$

$$\tilde{v}_\theta = r\bar{\Omega} + \tilde{g}'(0, p)r\bar{\Omega}z + \dots \quad (87)$$

$$\tilde{v}_z = -\tilde{f}'(0, p)z^2 + \frac{2(\bar{\Omega}v)^{1/2}}{3}z^3 + \dots \quad (88)$$

2 | TRANSPORTE DE MASSA NO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO

No caso de soluções contendo um excesso de eletrólito suporte, de modo que o termo de migração é desprezado, o transporte de massa pode ser estudado pela equação de difusão convectiva:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - v\nabla c \quad (89)$$

Conforme já vimos anteriormente, para o eletrodo de disco rotatório o sistema de coordenadas cilíndricas (r, θ, z) é o mais adequado. No caso do eletrodo de disco rotatório, se considerarmos que o diâmetro do disco é muito maior do que as camadas de difusão e hidrodinâmica, o transporte de massa entre o seio da solução e a superfície do disco ocorre segundo a direção z . Nestas circunstâncias, somente a componente z da velocidade é responsável pelo transporte de massa. Como v_z não é função nem de r nem de θ a Eq. (89) se reduz a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v_z \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (90)$$

Caso a velocidade de rotação do eletrodo seja modulada senoidalmente com uma amplitude suficientemente pequena, as variáveis do sistema também serão moduladas senoidalmente (TRIBOLLET;NEWMAN,1983). Nestas circunstâncias, podemos escrever que:

$$c = \bar{c} + \tilde{c} \exp(j\omega t) \quad (91)$$

e

$$v_z = \bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z \exp(j\omega t) \quad (92)$$

Substituindo estas expressões na Eq.(90), obtemos duas novas equações:

(a) *uma para o estado estacionário*

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \bar{v}_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = 0 \quad (93)$$

(b) *outra para o estado não estacionário*

$$j\omega \tilde{c} - D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2} - \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} = -\tilde{v}_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (94)$$

3 | TRANSPORTE DE MASSA ESTACIONÁRIO E CÁLCULO DA CORRENTE LIMITE

Vamos começar analisando o problema do transporte de massa no estado estacionário. Para isso, substituímos a expressão de \bar{v}_z na forma de uma série de potências dada por (69) na Eq. (93). Temos então que:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \left\{ \begin{array}{l} -0,51023 \frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}} z^2 + \frac{1}{3} \frac{\bar{\Omega}^2}{\nu} z^3 - 0,10265 \frac{\bar{\Omega}^{5/2}}{\nu^{3/2}} z^4 + \\ 0,01265 \frac{\bar{\Omega}^3}{\nu^2} z^5 + 0,00283 \frac{\bar{\Omega}^{7/2}}{\nu^{5/2}} z^6 - 0,00179 \frac{\bar{\Omega}^4}{\nu^3} z^7 \end{array} \right\} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (95)$$

O fato de \bar{v}_z estar na forma de uma série de potências em z faz com que seja necessário sabermos quantos termos na expansão de \bar{v}_z precisam ser considerados, de modo que, a solução da equação tenha uma precisão satisfatória. Para podermos resolver este problema, definimos as novas variáveis:

$$a = 0,51023 \quad (96)$$

$$B = \left(\frac{3}{a^4} \right)^{1/3} \quad (97)$$

$$\xi = \frac{z}{\psi} \quad (98)$$

$$\psi = \left(\frac{\nu}{\Omega} \right)^{1/2} \left(\frac{3D}{a\nu} \right)^{1/3} \quad (99)$$

$$K = \frac{\omega \psi^2}{D} \quad (100)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (101)$$

A partir destas variáveis, a Eq.(95) assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \xi^2} = \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} \quad (102)$$

Fazendo a separação de variáveis, temos que

$$d \left(\ln \frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} \right) = \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} d\xi \quad (103)$$

Integrando esta expressão,

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} = K_1 \exp \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} \quad (104)$$

onde K_1 é uma constante de integração. Integrando novamente,

$$\bar{c} = K_2 + K_1 \int_0^\xi \exp \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} d\xi \quad (105)$$

onde K_2 é uma constante de integração.

As constantes de integração K_1 e K_2 podem ser determinadas a partir das condições de contorno:

$$\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{c} = \bar{c}(0) \quad (106)$$

$$\xi \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \bar{c} = c(\infty) \quad (107)$$

Obtemos então que:

$$K_2 = \bar{c}(0) \quad (108)$$

e

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\int_0^\infty \exp\left\{ \begin{aligned} & -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}}\xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}}\xi^4 + \frac{0,43732}{Sc}\xi^5 + \\ & \frac{0,17658}{Sc^{4/3}}\xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}}\xi^7 \end{aligned} \right\} d\xi} \quad (109)$$

Mas, para as soluções aquosas, Sc varia aproximadamente de 1000 a 2000. Logo podemos truncar a série em $Sc^{-2/3}$ e, portanto:

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\int_0^\infty \exp(-\xi^3) \cdot \exp\left\{ \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \right\} d\xi} \quad (110)$$

Expandindo a exponencial em série $\left(e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \right)$, temos que

$$\begin{aligned} \exp\left\{ \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \right\} &= 1 + \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 + \frac{B^2}{32Sc^{2/3}}\xi^8 + \\ &+ \frac{B^3}{384Sc}\xi^{12} + \dots - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 + \frac{1,9665^2}{50Sc^{4/3}}\xi^{10} - \frac{1,9665^3}{750Sc^2}\xi^{15} + \dots \end{aligned} \quad (111)$$

Truncando a série em $Sc^{-2/3}$, do mesmo modo que foi feito anteriormente,

$$\exp\left\{ \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \right\} = 1 + \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 + \frac{B^2}{32Sc^{2/3}}\xi^8 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \quad (112)$$

Substituindo este resultado em (110),

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\int_0^\infty e^{-\xi^3} d\xi + \frac{B}{4Sc^{1/3}} \int_0^\infty \xi^4 e^{-\xi^3} d\xi + \frac{B^2}{32Sc^{2/3}} \int_0^\infty \xi^8 e^{-\xi^3} d\xi - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}} \int_0^\infty \xi^5 e^{-\xi^3} d\xi} \quad (113)$$

ou

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \quad (114)$$

Substituindo este resultado em (104),

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} = K_1 \exp \left\{ -\xi^3 + \frac{B}{4Sc^{1/3}} \xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}} \xi^5 \dots \right\} \quad (115)$$

truncando a série em $Sc^{-2/3}$, temos que

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \cdot \exp \left\{ -\xi^3 + \frac{B}{4Sc^{1/3}} \xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}} \xi^5 \right\} \quad (116)$$

ou, voltando para a variável z ,

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \frac{1}{\psi} \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \cdot \exp \left\{ -\frac{z^3}{\psi^3} + \frac{B}{4Sc^{1/3} \psi^4} z^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3} \psi^5} z^5 \right\} \quad (117)$$

Mas, a partir da primeira lei de Fick, temos que

$$I = -nFD \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (118)$$

ou

$$I = -nFD \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \quad (119)$$

Lembrando que $\xi = \frac{z}{\psi}$ e $\psi = \left(\frac{\nu}{\Omega} \right)^{1/2} \left(\frac{3D}{0,51023\nu} \right)^{1/3}$ temos, de acordo com (117) que, no patamar de corrente, quando $\bar{c}(0) = 0$, a corrente será dada por:

$$\bar{i}_{lim} = \frac{0,62045 D^{2/3} c(\infty) \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}}{\left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \quad (120)$$

Esta expressão foi obtida pela primeira vez por Newman (NEWMAN,1973) e como podemos ver, se considerarmos que o número de Sc é infinito, a Eq. (120) se reduz a equação de Levich para a corrente limite

$$\bar{i}_{\text{lim}} = 0,62045 D^{2/3} c(\infty) \nu^{-1/6} \bar{\Omega}^{1/2} \quad (121)$$

Portanto, a comparação entre as Eqs. (120) e (121) mostra que a expressão correspondente a corrente limite, de acordo com a equação de Levich, leva em conta somente o primeiro termo da série dada pela Eq.(69), o que corresponde a aproximação de se considerar o número de Sc infinito.

Se considerarmos os dois primeiros termos na série da componente axial da velocidade dada pela Eq. (69) temos

$$\bar{i}_{\text{lim}} = \frac{0,62045 D^{2/3} c(\infty) \nu^{-1/6} \bar{\Omega}^{1/2}}{\left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3}\right)} \quad (122)$$

Apartir da Eq. (118) podemos verificar qual é o erro cometido, para um determinado número de Sc , ao trabalharmos com o primeiro termo ou com os dois primeiros termos na expansão de \bar{v}_z em série de potências de z , supondo que o erro na Eq.(120) é desprezível.

4 | TRANSPORTE DE MASSA NÃO ESTACIONÁRIO E CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA

Fazendo para a Eq.(94), a mesma transformação de variáveis que foi feita para o problema do transporte de massa estacionário obtemos para o transporte de massa não estacionário, que

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \xi^2} + \left\{ -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right\} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} - j K \tilde{c} = -\varepsilon \left\{ 3 \frac{\tilde{f}'(0, \rho)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right\} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \quad (123)$$

É importante destacar que estamos escrevendo as séries representando as velocidades estacionária e não estacionária considerando somente os dois primeiros termos. Entretanto, os cálculos numéricos serão feitos estendendo-se as séries para potências maiores de z .

Se considerarmos que $\theta(\xi)$ é a solução da homogênea da Eq. (123) e integrando a equação acima, temos que (TRIBOLLET;NEWMAN,1983):

$$\begin{aligned} \tilde{c}_i &= K_2 \theta + K_1 \theta \int_0^\xi \frac{\exp(-\xi^3 + B\xi^4 / 4Sc^{1/3} + \dots)}{\theta^2} d\xi - \\ &- \frac{c_i(\infty) - \bar{c}_i(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0,298Sc^{-1/3})} \cdot \theta \cdot \varepsilon \cdot \int_0^\xi \frac{\exp(-\xi^3 + B\xi^4 / 4Sc^{1/3} + \dots)}{\theta^2} d\xi \\ &\left\{ \int_0^\xi \left(\frac{3\tilde{f}'(0,p)}{a} x^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} x^3 + \dots \right) \theta(x) dx \right\} d\xi \end{aligned} \quad (124)$$

onde $K_1 = K_3 \cdot K_4$ e K_2 são constantes de integração.

As constantes K_1 e K_2 podem ser determinadas a partir das condições de contorno:

$$z = 0, \xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{c}_i = c_{0,i}, \theta(0) = 1 \quad (125)$$

$$z \rightarrow \infty, \xi \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \tilde{c}_i = 0, \theta(\infty) \rightarrow 0 \quad (126)$$

Temos então,

$$K_2 = \tilde{c}_{0,i} \quad (127)$$

e

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + \dots)} \varepsilon \int_0^\infty \left(3 \frac{\tilde{f}'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right) \theta d\xi \quad (128)$$

Levando em conta que

$$\left(\frac{d\bar{c}}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + \dots)} \quad (129)$$

podemos escrever que K_1 será dado por

$$K_1 = \left(\frac{d\bar{c}}{d\xi} \right)_{\xi=0} \cdot \varepsilon \int_0^\infty \left(3 \frac{\tilde{f}'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right) \theta d\xi \quad (130)$$

Considerando que os valores de K_1 e K_2 , dados por (127) e (130), e que

$$\left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = K_2 \cdot \theta'(0) + K_1 \quad (131)$$

temos que

$$\left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{\tilde{c}(0)}{\psi} \cdot \theta'(0) + \varepsilon \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right)_{z=0} W \quad (132)$$

onde:

$$W = \int_0^{\infty} \left(3 \frac{\tilde{f}'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right) \theta d\xi \quad (133)$$

Podemos então calcular a impedância eletro-hidrodinâmica uma vez que ela é dada por (LEITE,2016):

$$ZEHD(p) = \frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}_L}{\Omega} W \quad (134)$$

Como ZEHD é uma grandeza complexa,

$$ZEHD(p) = A e^{-j\phi} \quad (135)$$

onde A é a amplitude e ϕ é a diferença de fase.

Nas Figura 2 e 3, a seguir, temos o diagrama de amplitude e de diferença de fase contra a frequência adimensional p calculados utilizando 3 termos na Eq. (60) e, 1 e 7 termos na Eq. (88).

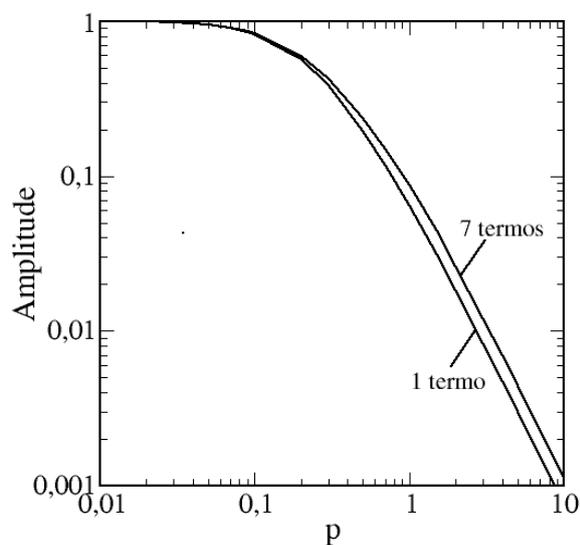


FIGURA 2: Amplitude ZEHD obtida com séries hidrodinâmicas e $Sc=2000$.

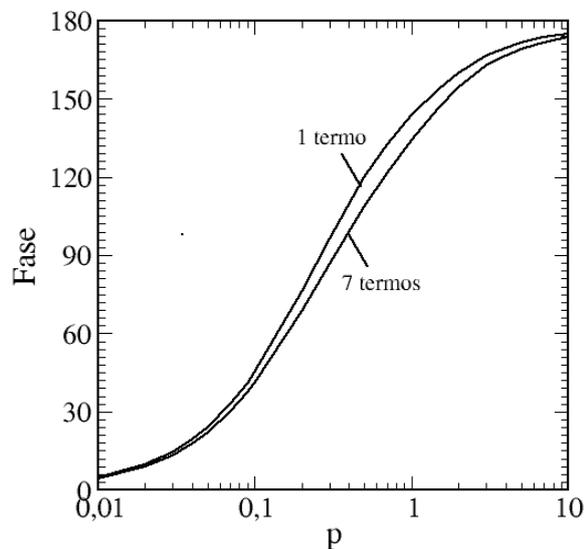


FIGURA 3: Fase da ZEHD obtida com séries hidrodinâmicas e $Sc=2000$.

Para o número de Schmidt (Sc) 2000, assim como para outros valores de Sc , observa-se uma diferença marcante entre os resultados da impedância EHD obtidos com 1 e 7 termos, sendo que a maior influência ocorre em valores intermediários da frequência adimensional p . Portanto, verifica-se que considerar uma quantidade maior de termos nas série hidrodinâmica não estacionária possibilita que, no cálculo da impedância EHD, possamos obter resultados mais precisos.

REFERÊNCIAS

COCHRAN, W. G. **The flow due to a rotating disc**. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Volume 30, Issue 03, July 1934, pp 365 - 375.

LEITE, N. A. **Influência de um gradiente de viscosidade na impedância eletro-hidrodinâmica**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2016.

NEWMAN, J. **Electrochemical systems**. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.

NEWMAN, J. Numerical Solution of Coupled, Ordinary Differential Equations. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Volume 7, No. 3, pp. 514-517. 1968.

SHARMA, V. P. **Flow and heat transfer due to small torsional oscillations of a disk about a constant mean**. Acta Mechanica, Volume 32, No. 1-3, pp. 19-34. 1979.

TRIBOLLET B.; NEWMAN J. **The modulated flow at a rotating disk electrode**, Journal of The Electrochemical Society, v. 130, n. 10, pp. 2016–2026, out. 1983.

VON KARMAN, T. **Über laminare und turbulente Reibung**. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, Volume 1, No. 4, pp. 233-252, 1921.

PONTES, J. R. M. **Fenômenos de Transferência com Aplicações às Ciências Físicas e à Engenharia**. Volume 1, SBM - Sociedade Brasileira de Matemática, 2016.

TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS NA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Sthéfane Valle de Almeida

Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Departamento de Química
Campus CEDETEG, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 Vila Carli, CEP 85040-080
Guarapuava-PR, Brasil.

Andressa Galli

Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Departamento de Química
Campus CEDETEG, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 Vila Carli, CEP 85040-080
Guarapuava-PR, Brasil.

Maria Lurdes Felsner

Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, Departamento de Química
Campus CEDETEG, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 Vila Carli, CEP 85040-080
Guarapuava-PR, Brasil.

RESUMO: A validação de métodos analíticos engloba uma variedade de parâmetros que estima seu nível de aplicabilidade, relevância e significância estatística. Os parâmetros mais comumente avaliados são: faixa de trabalho, linearidade, limites de detecção e de quantificação, seletividade, robustez, exatidão e precisão. Neste contexto, metodologias eletroanalíticas vem sendo validadas, visando atestar a confiabilidade dos resultados gerados por estas técnicas. Adicionalmente, é cada vez

mais comum o uso de ferramentas estatísticas para auxiliar a obter o máximo de informações dos dados de validação. Esse artigo revisa as publicações em que metodologias empregando técnicas voltamétricas são validadas, de modo completo ou parcial, analisando a frequência de publicações por ano, as figuras de mérito mais utilizadas e os guias de validação citados. Assim, visa-se apresentar o atual estado e as perspectivas da validação de métodos voltamétricos.

PALAVRAS-CHAVE: validação de métodos, voltametria, eletroquímica, guia de validação, figuras de mérito.

ABSTRACT: The validation of analytical methods includes a variety of parameters that estimate their level of applicability, relevance and statistical significance. The most commonly evaluated parameters are: range of work, linearity, detection and quantification limits, selectivity, robustness, accuracy and precision. In this context, electroanalytical methodologies are being evaluated, aiming to attest the reliability of the results obtained by these techniques. Additionally, the use of statistical tools to get the maximum information of validation data is increasingly common. This article reviews the publications where methodologies using voltammetric techniques

are validated, completely or partially, analyzing the publication frequency by year, the figures of merit and the validation guidelines cited. Thus, it intends to present the actual state and the perspectives in the validation of voltammetric methods.

KEYWORDS: method validation, voltammetry, electrochemistry, validation guidelines, figures of merit.

1 | INTRODUÇÃO

A prática analítica requer constantes melhorias devido ao avanço da ciência, abrindo espaço para novas técnicas e métodos. Desta forma, a validação de um método se torna uma necessidade para verificar sua aplicabilidade por meio de diferentes testes experimentais (RUIZ-ANGEL et al., 2014).

O processo de validação pretende atestar se o desempenho de uma metodologia analítica é satisfatório para a aplicação requerida. Além disto, deve garantir sua eficiência quando utilizada em análises futuras, assegurando que o valor encontrado experimentalmente será o mais próximo possível do valor real (RUIZ-ANGEL et al., 2014; GONZÁLEZ, HERRADOR, 2007). Assim, a validação de métodos eletroanalíticos, em especial que utilizam técnicas voltamétricas, vem sendo realizada para garantir a confiabilidade dos resultados, uma vez que a aplicação de voltametria no desenvolvimento de metodologias analíticas é ainda recente, se comparada com as técnicas usualmente consideradas como referência, tais como as cromatográficas.

Todo método possui diferentes parâmetros a serem considerados no processo de validação, de acordo com a aplicação e os atributos da técnica utilizada. Os mais comuns são: limites de detecção e de quantificação, linearidade, seletividade, exatidão, precisão, faixa de trabalho e robustez. Além disso, diversas organizações desenvolveram guias, de acordo com a área de aplicação. Por exemplo, a Associação de Analistas Químicos Oficiais (AOAC, 2016) e a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2002) oferecem protocolos gerais, enquanto que a Organização de Alimentação e Agricultura (FAO, 1997) e a Farmacopéia dos Estados Unidos da América (USP, 2006) apresentam guias específicos (RAMBLA-ALEGRE; ESTEVE-ROMERO; CARDA-BROCH, 2012).

Assim, neste trabalho é apresentada uma revisão de publicações na literatura que se dedicaram à validação de métodos voltamétricos, destacando os parâmetros avaliados e os guias utilizados. Ademais, pretende-se mostrar os avanços e as perspectivas futuras acerca do processo de validação para métodos eletroanalíticos propostos.

2 | VALIDAÇÃO EM VOLTAMETRIA

Validar um método não é um processo simples, requerendo planejamento e tempo. O processo começa antes da definição do escopo e da análise das variáveis.

Os instrumentos, técnicas e amostras são avaliados, verificando se são aplicáveis para o propósito pretendido. Posteriormente, o desempenho é verificado para garantir a aplicabilidade do método em diferentes condições. Por fim, os resultados são avaliados utilizando ferramentas estatísticas, que fornecem informações importantes acerca de todo o processo de validação (ARAUJO, 2009).

Esta validação pode ser cruzada, parcial ou completa. A validação cruzada envolve a avaliação de dois ou mais métodos, em geral utilizando o método oficial de análise como padrão de comparação. A validação parcial é utilizada para revalidar metodologias, ou seja, atualizar parâmetros determinados de um método já validado de forma completa. A validação completa é obrigatória perante os órgãos reguladores, visando avaliar a aptidão da metodologia para aplicação como método padrão.

Em comparação com as técnicas cromatográficas, mais utilizadas atualmente, as técnicas eletroanalíticas são uma opção de baixo custo para obter informações qualitativas e quantitativas sobre um determinado composto (PACHECO, W.F. 2013; WANG, 2000). Dentre as técnicas eletroanalíticas existentes, a voltametria tem se destacado pela sua utilização nas mais diversas áreas, como monitoramento ambiental (GALLI; SOUZA; MACHADO, 2011), análises clínicas (ZABARDASTI; AFROUZI; TALEMI, 2017) e farmacológicas (SADOK; TYSZCZUK-ROTKO; NOSAL-WIERCINSKA, 2016). As técnicas eletroanalíticas, em especial a voltametria, são consideradas recentes, ainda se consolidando em metodologias de análise, o que aumenta a necessidade de validá-las.

3 | BUSCA NA LITERATURA

Atualmente, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos sobre voltametria, mas apenas alguns reportam a validação dos métodos. Assim, neste trabalho pretende-se avaliar qualitativa e quantitativamente os estudos que apresentam métodos validados. Para isso, foi realizada uma pesquisa nas bases de dados Scopus® e Science Direct®, usando as palavras-chave “validação” e “voltametria”. O filtro de busca foi ajustado para apenas encontrar artigos originais de 2000 a 2017, excluindo intencionalmente outros tipos de documento. Foram selecionados apenas trabalhos que incluem validação total ou parcial, deixando de fora os com validação cruzada.

A busca foi realizada em 04 de julho de 2017, retornando 326 arquivos. Destes, avaliou-se: a frequência de publicação anual, as figuras de mérito estudadas em cinco ou mais artigos e as guias de validação mencionados. Destaca-se que alguns artigos encontrados não possuíam as palavras-chave, porém apareceram na busca. Artigos com validação de técnicas voltamétricas que não constam nas bases de dados utilizadas ou cujo acesso não seja livre no Brasil não foram avaliados.

4 | FREQUÊNCIA DE PUBLICAÇÃO

A Figura 1 mostra o número de artigos publicados por ano, entre 2000 e julho de 2017. Nota-se um aumento significativo de publicações de 2000 a 2004, oscilando então até 2015. Até a realização da pesquisa, 2017 apresentou apenas 9 trabalhos. Sendo 2016 o ano com mais publicações, com 37 artigos encontrados, e 2000 o menos publicado, com apenas 2 metodologias validadas. Desta forma, é possível notar facilmente a evolução em 16 anos. Esse aumento de trabalhos se deve, principalmente, ao avanço científico e tecnológico, que leva ao desenvolvimento de novas metodologias e torna necessário atestar a eficácia das mesmas. O crescimento populacional e a grande demanda de mercado, gerados pelo progresso da economia, também incentivam a validação de novos métodos, de preferência de baixo custo, uma vez que se quer comprovar a qualidade dos produtos.

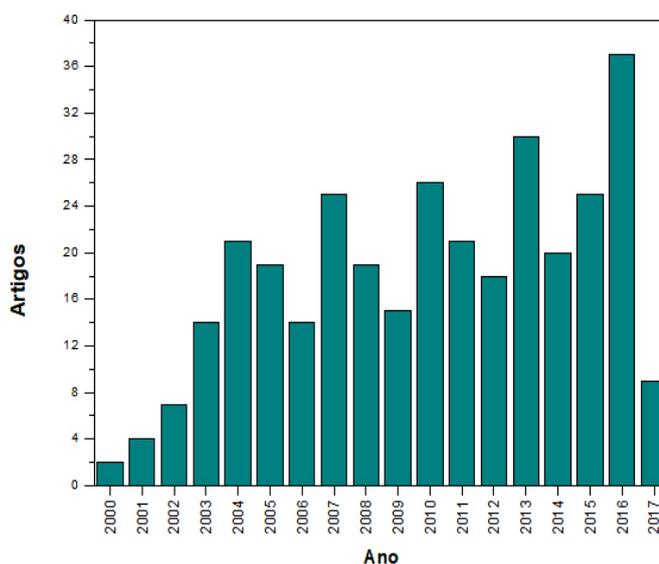


Figura 1. Número de publicações mundiais por ano, com as palavras-chave “validação” e “voltametria”, nas bases de dados Scopus® e Science Direct® no período de 2000 a julho de 2017..

Porém, quando comparado com o número de artigos validados para outras técnicas, como a cromatografia, fica evidente que ainda é necessário discutir a validação em eletroanalítica. Segundo Ruiz-Angel *et. al* (2014), são encontrados 12.668 trabalhos com validação para cromatografia entre os anos de 2000 e 2013. Só em 2013 são 1.543 trabalhos, número que supera as publicações totais em 16 anos para metodologias voltamétricas.

Ressalta-se que as técnicas cromatográficas tiveram sua origem oficial em 1903, com a separação dos extratos de clorofila de Tswett, 19 anos antes do surgimento da polarografia (COLLINS, 2009). No início da década de 40, quando foi desenvolvido o primeiro potenciostato, a cromatografia já estava consolidada como uma técnica analítica importante, sendo aplicada para uma vasta gama de compostos. Como

evidência, ao final da mesma década, foi realizado o evento “Discussão geral em Análises Cromatográficas”, onde os principais pesquisadores se reuniram para discutir os avanços e trocar informações relativas às suas pesquisas (PACHECO et al., 2015). Assim, pode-se atribuir essa desigualdade de publicações também à diferença de idade, uma vez que a eletroanalítica ganhou desenvolvimento significativo e notoriedade após a cromatografia já ser considerada a técnica padrão na análise de diversas substâncias químicas.

5 | FIGURAS DE MÉRITO

São ditas figuras de mérito os parâmetros adotados para assegurar a validação do método desenvolvido. Algumas publicações apresentam validações mais completas que outras, mas isso não quer dizer que sejam melhores ou piores. Fatores como o guia seguido, o objetivo do trabalho e os recursos disponíveis influenciam no grau de validação, de modo que não seria correto realizar uma avaliação da qualidade de cada artigo.

As figuras de mérito mais comumente encontradas em trabalhos com validação de metodologias que utilizam técnicas voltamétricas estão resumidas na figura 2.

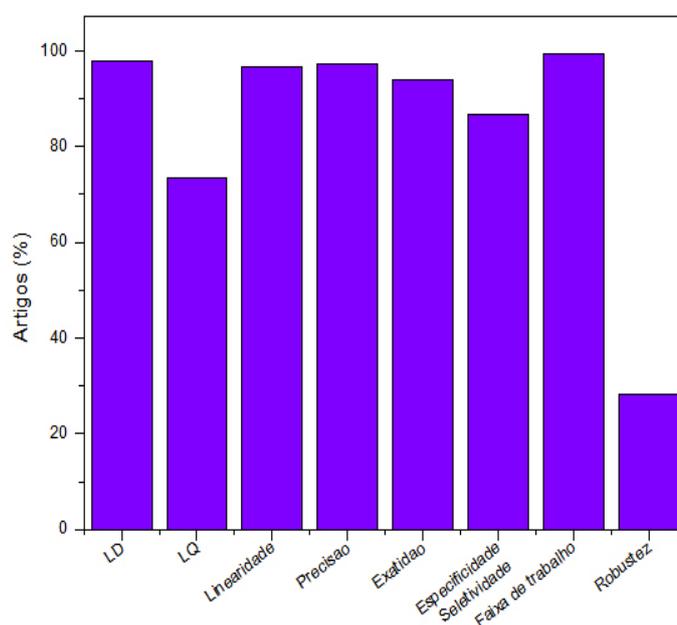


Figura 2. Frequência com que os parâmetros de validação são avaliados, de acordo com esta pesquisa.

A figura de mérito mais frequentemente avaliada é a faixa de trabalho, com 99,39% de aparições, sendo que de todos os artigos encontrados, apenas 2 não especificaram-na. É definida com base em estudos de linearidade, precisão e exatidão, podendo ser representada como o intervalo entre a menor e a maior concentração em que tais parâmetros são considerados adequados. Deste modo, é ela que define de forma clara os limites de confiança e reprodutibilidade do trabalho (ARAUJO, 2009).

Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) podem ser, por vezes, facilmente confundidos. LD pode ser definido como a concentração mais baixa de um analito que pode ser detectada, mas não quantificada, sendo esta concentração mínima para a quantificação do LQ. Assim, LD e LQ podem ser calculados através das equações 1 e 2, respectivamente, onde b é a inclinação da curva analítica e S_b é o desvio padrão da curva analítica. Este último pode ser obtido de maneira indireta, através da média aritmética da medida de 10 brancos, ou diretamente da curva, por meio dos resultados da regressão linear (STOCKL, D'HONDT, THIENPONT, 2009):

$$LD = \frac{3,3S_b}{b} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LQ = \frac{10,0S_b}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

Deste modo, a frequência de publicação dos dois termos (97,85% para LD e 73,33% para LQ) se dá pelo objetivo do trabalho, pois o desenvolvimento de uma metodologia analítica envolve a detecção de determinado composto, mas não necessariamente a quantificação do mesmo. Assim, LD é um dos parâmetros mais avaliados, não sendo apresentado em apenas 7 trabalhos, enquanto que LQ é um dos menos visados pelos autores.

A linearidade, encontrada em 96,63% dos trabalhos, define o nível de dependência entre a concentração do analito e o sinal obtido, sendo expressa na maioria das vezes por meio do coeficiente de correlação (r). Diferentes guias estabelecem valores de r mínimos para que o sistema seja considerado linear, sendo recomendados valores de $r \geq 0,99$, ou seja, quanto mais próximo de 1, maior a linearidade do mesmo (ANVISA, 2003). Entretanto, a análise desse coeficiente não é suficiente para fazer afirmações seguras sobre este parâmetro, de modo que um estudo estatístico é requerido. Ademais, as análises dos resultados da regressão linear e do teste de falta de ajuste podem demonstrar ou não a linearidade na faixa de concentração analisada. Desta forma, embora amplamente utilizado em estudos de validação, somente o coeficiente de correlação linear não comprova a linearidade do método analítico investigado, como descrito na literatura (ARAUJO, 2009), uma vez que o coeficiente de correlação linear avalia apenas o grau de associação entre a resposta eletroanalítica e a concentração da espécie eletroativa, enquanto que a análise de regressão linear permite estabelecer qual o modelo estatístico mais adequado entre estas duas variáveis (STOCKL, D'HONDT, THIENPONT, 2009). Um teste- t pode ser aplicado aos resultados para verificar a significância dos coeficientes (intercepto e inclinação) em um determinado nível de confiança. A análise do teste- t indica se os coeficientes linear e angular devem ser inseridos no modelo, quando os valores de p são menores do que 0,05 e os valores de $t_{\text{observado}}$ são maiores que o valor de $t_{\text{crítico}}$. Assim, pode-se sugerir que determinada curva não passa pela origem e os interceptos são significativos. Desta forma, esta pesquisa considerou todos os artigos que apresentaram o coeficiente de correlação como análise de linearidade. Entretanto, destes, apenas 15 artigos (totalizando 4,76%)

mostraram algum dado estatístico (erro puro, falta de ajuste e análise de variância).

O estudo de precisão (97,24%) é, muitas vezes, confundido com exatidão (93,87%). Enquanto esta é a consonância entre o resultado obtido experimentalmente e o tido como verdadeiro, a precisão é a proximidade de valores experimentais entre si, sem utilização de referências. Este parâmetro pode ser avaliado em três níveis distintos: (1) repetitividade, onde são realizadas medidas consecutivas; (2) precisão intermediária, com medidas feitas em dias diferentes, ou com analistas diferentes ou com equipamentos diferentes; e (3) reprodutibilidade, com estudos interlaboratoriais (INMETRO, 2011). Em geral, são avaliadas a repetitividade e a precisão intermediária, tornando o trabalho independente de outros analistas e locais de pesquisa. Estas podem ser calculadas através do desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variância (CV), como mostra a equação 3.

$$DPR (\%) = \frac{s}{CMD} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde s é o desvio padrão obtido das médias e CMD é a concentração média obtida no estudo. O DPR é comparado, então, com faixas de porcentagem tabeladas, que variam conforme a concentração de analito avaliada.

A exatidão pode ser obtida utilizando materiais de referência com valores certificados para comparação, técnicas oficiais de análise referentes ao analito e ensaios de recuperação, sendo o último o meio mais comumente adotado. As vantagens de utilização de ensaios de recuperação com relação aos outros meios de obtenção da exatidão é o custo menor e possibilidade de ser feita em qualquer laboratório onde a pesquisa é desenvolvida, pois dispensa a utilização de materiais certificados e outros equipamentos. Deste modo, as taxas de recuperação são obtidas através da equação 4, onde $C1$ é a concentração do analito na amostra fortificada, $C2$ a concentração do analito na amostra não fortificada e $C3$ a concentração do analito adicionada à amostra (AOAC, 2016).

$$Rec \% = \frac{(C1 - C2)}{C3} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

A alta taxa de estudos de exatidão se dá, então, pela facilidade e grande incidência de trabalhos usando ensaios de recuperação, sendo que o número de artigos em que a exatidão é obtida apenas por comparação de métodos oficiais ou materiais certificados é insignificante. Ademais, alguns artigos realizam comparação de técnicas aliada à ensaios de recuperação, sendo as técnicas utilizadas AAS, CLAE e UV-Vis.

A seletividade de um método pode ser definida como a análise da capacidade de detecção de determinada substância em uma matriz complexa, de modo que a interferência dos demais componentes seja a menor possível. Já a especificidade indica que a detecção não sofre efeito de nenhum interferente, sendo considerado um processo de monitoramento exato. Apesar de definições diferentes, notou-se durante a pesquisa que tais termos são tidos como sinônimos. Deste modo, seletividade

ou especificidade foram considerados como um parâmetro só, aparecendo em 86,81% dos artigos encontrados. Este é um dos estudos mais importantes acerca do desenvolvimento de novas metodologias, sendo considerado por vezes o primeiro fator a ser avaliado, de modo que o método possa sofrer as alterações necessárias caso seus resultados não indiquem um nível de seletividade adequado ao seu analito (PETERS; DRUMMER; MUSSHOF, 2007). Assim, é uma surpresa que seja um parâmetro com incidência abaixo de 90%.

A figura de mérito menos utilizada foi a robustez, com 28,22%, aparecendo em apenas 92 artigos encontrados. É este parâmetro que avalia o comportamento do sistema perante pequenas variações das condições experimentais, visando o mínimo de alterações correspondentes a tais variações. Com a análise dos resultados em diversas situações, é possível atribuir de forma quantitativa a influência das variáveis estudadas. Trabalhos que buscam ter sua metodologia aceita como padrão de análise devem, inevitavelmente, realizar estudo de robustez. Contudo, devido à natureza das técnicas eletroquímicas, em muitos casos não há a possibilidade de se realizar certas variações, como por exemplo, alterar o eletrólito suporte já definido, concentração hidrogeniônica do meio, parâmetros da técnica voltamétrica adotada, entre outros. Isso explica em parte a menor incidência nos artigos do estudo do parâmetro robustez dos métodos voltamétricos desenvolvidos (GONZÁLES, HERRADOR, 2007).

Estabilidade do sensor, no caso de eletrodos modificados, também foi um parâmetro encontrado, porém em números não significativos.

6 | GUIAS DE VALIDAÇÃO

Os guias de validação apresentam os critérios para a avaliação de determinadas figuras de mérito, requeridas para tornar o método válido e oficial. Cada guia apresenta uma interpretação diferente para a avaliação de um mesmo parâmetro, tornando a menção ao guia importante para aumentar o nível de confiança do procedimento realizado. É ele que define claramente os limites estabelecidos para cada caso, levando em conta a técnica utilizada e as peculiaridades do analito, de modo a evitar questionamentos acerca dos resultados.

De todos os 326 artigos encontrados, apenas 17,79% (58 artigos) especificaram o guia seguido, sendo que nos anos de 2001, 2002, 2016 e até julho de 2017, nenhum trabalho fez menção. Dos 58 trabalhos, somente três deles utilizaram mais de um guia para o estudo de validação. A Figura 3 representa a distribuição porcentual dos guias utilizados nos artigos pesquisados.

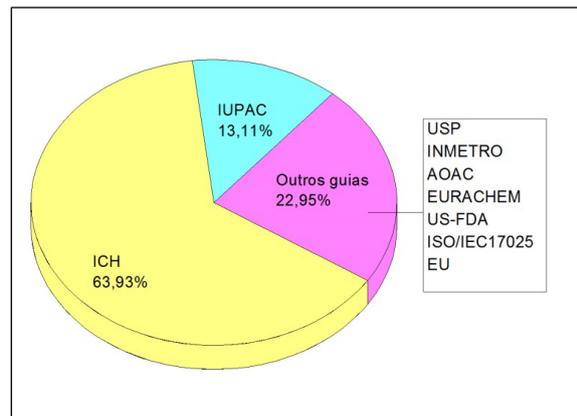


Figura 3. Guias de validação mencionados nas publicações envolvendo validação de métodos voltamétricos entre 2000 e julho de 2017.

O mais utilizado, com 63,93% citações, é o guia do *International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use* (ICH, 2005). O ICH é um órgão de regulamentação específico da indústria farmacêutica e o fato de seu guia de validação ser o mais empregado dá ênfase à aplicação da eletroanalítica em medicamentos, seja no seu desenvolvimento ou controle de qualidade. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 2002) destaca-se como guia geral mais citado, porém com apenas 8 menções. Os demais guias não foram mencionados em mais de 2 artigos. São os órgãos responsáveis por eles: *United States Pharmacopeia* (USP, 2006), Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2011), *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2016), *EURACHEM* (2017), *U.S. Food and Drug Administration* (US-FDA, 2000), *International Organization for Standardization* (ISSO, 1999) e *European Commission* (CIPAC, 1999; EEC, 1991).

É necessário conscientizar os autores sobre a importância de mencionar o guia de validação seguido, visando melhorar a credibilidade de seus dados. O pesquisador deve sempre seguir um protocolo de validação, buscando sempre a versão mais atual, de modo que em sua metodologia constem os parâmetros estabelecidos como principais para atestar o cumprimento de seu objetivo.

7 | TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi mostrar a importância e os procedimentos mais comuns ao validar uma metodologia analítica, estimulando os autores a aprimorar suas publicações com dados que aumentem a possibilidade de aplicação de sua pesquisa.

O processo de validação demanda tempo e esforço do analista, não sendo trivial. No caso de metodologias que envolvam técnicas voltamétricas, que ainda não estão totalmente consolidadas, a necessidade de validar se torna ainda maior, bem como suas dificuldades.

Desde 2000, houve avanço no número de trabalhos validados envolvendo voltametria. Porém, a quantidade de artigos publicados ainda é pequena quando comparada com outras técnicas, o que se deve ao fato da eletroanalítica ainda estar em processo de desenvolvimento. A utilização de guias, dessa forma, se torna essencial para garantir perante os órgãos responsáveis a confiabilidade dos resultados obtidos. São esses guias que estabelecem as figuras de mérito a ser avaliadas conforme o objetivo da pesquisa, figuras estas que precisam estar bem definidas para o autor, de modo a deixar os limites da metodologia claros o suficiente para aplicações reais.

Em vista disso, a realização de estudos de validação robustos das técnicas eletroanalíticas que façam uso de ferramentas estatísticas reconhecidas e que sigam protocolos já estabelecidos na literatura é imprescindível e uma tendência para os próximos anos. Esse conhecimento será primordial para determinar protocolos de validação que se adaptem mais facilmente as especificidades das técnicas eletroanalíticas, em especial, as voltamétricas, conferindo maior confiabilidade aos métodos desenvolvidos.

Deste modo, a perspectiva é que o número de publicações cresça nos próximos anos, com trabalhos cada vez mais completos, consolidando as técnicas eletroquímicas de análise como alternativas de baixo custo para o desenvolvimento de metodologias oficiais de análise.

8 | AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida; Fundação Araucária e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento; ao Grupo de Eletroanalítica e Materiais Nanoestruturados (GEMN), Laboratório do Grupo de Análise de Traços e Instrumentação (LabGATI) e a Unicentro pela estrutura.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899**; de 29/05/2003.

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Guideline for Standard Method Performance Requirements: Appendix F**. USA: AOAC International, 2016

ARAUJO, P. Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. **Journal of Chromatography B**, v. 877, p. 2224-2234, 2009.

CIPAC. **Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations**. Collaborative International Pesticides Analytical Council, Document No. 3807. Cambridge: Black Bear Press, 1999.

COLLINS, C.H. Michael Tswett e o “nascimento” da Cromatografia. **Scientia Chromatographica**, v.

1, n. 1, p. 7-20, 2009.

EEC. **Methods of analysis for technical material and preparations.** EEC directive, 91/414, Annex IIA, Point 4.1 and Annex IIIA, Point 5.1, 1991.

EURACHEM. **The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**, 1st internet version, EURACHEM Secretariat, Teddington, UK. Disponível em <<http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>> Acesso em: 16 November 2017.

FAO, in: **FAO Food and Nutrition Paper**, n. 68. Roma: 1998. Validation of Analytical Methods for Food Control, Report of a Joint FAO/IAEA Expert Consultation, December, 1997.

GALLI, A.; SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S. Pendimethalin determination in natural water, baby food and river sediment samples using electroanalytical methods. **Microchemical Journal**, v. 98, p. 135-143, 2011.

GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A. A Practical Guide to Analytical Method Validation, Including Measurement Uncertainty and Accuracy Profiles. **TrAC**, v. 26, p. 227-238, 2007.

ICH. **Harmonised Tripartite Guideline, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)**. London: EMEA, 2005.

INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQCGCRE-008, Rev. Jul./2011.

ISO/IEC 17025. **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**. Geneva: ISO, 1999.

IUPAC. Technical Report, Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure Applied Chemistry**, v.74, n. 5, p. 835–855, 2002.

PACHECO, S. et al. História da Cromatografia Líquida. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1225-1271, 2015.

PACHECO, W.F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 516-537, 2013.

PETERS, F.T.; DRUMMER, O.H.; MUSSHOF, F. Validation of new methods. **Forensic Science International**, v. 165, p. 216-224, 2007.

RAMBLA-ALEGRE, M.; ESTEVE-ROMERO, J.; CARDA-BROCH, S. Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. **Journal of Chromatography A**, v. 1232, p. 101-109, 2012.

RUIZ-ANGEL, M.J. et al. Are analysts doing method validation in liquid chromatography? **Journal of Chromatography A**, v. 1353, p. 2-9, 2014.

SADOK, I.; TYSZCZUK-ROTKO, K.; NOSAL-WIERCINSKA, A. Bismuth particles Nafion covered boron-doped diamond electrode for simultaneous and individual voltammetric assays of paracetamol and caffeine. **Sensors and Actuators B**, v. 235, p. 263-272, 2016.

STÖCKL, D.; D'HONDT, H.; THIENPONT, L.M. Method validation across the disciplines--critical investigation of major validation criteria and associated experimental protocols. **Journal of Chromatography B**, v. 877, p. 2180-2190, 2009.

U.S. FDA. **Analytical Procedures and Methods Validation for Drugs and Biologics**, 2000.

USP. United States Pharmacopeia, USP 37–NF 32, **Validation of Compendia 1 Methods**. United States Pharmacopeia Convention Inc. Rockville: MD, 2006.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2. ed., Nova Iorque: Wiley, 2000.

ZABARDASTI, A.; AFROUZI, H.; TALEMI, R.P. A simple and sensitive methodology for voltammetric determination of valproic acid in human blood plasma samples using 3-aminopropyletriethoxy silane coated magnetic nanoparticles modified pencil graphite electrode. **Material Science and Engineering C**, v. 76, p. 425-430, 2017.

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