Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul”

Gilberto de Lima

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2020

GILBERTO DE LIMA

“Máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul”

Versão corrigida

(versão original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-Graduação)

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin

Ribeirão Preto - SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Lima, Gilberto de.

Máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul.
Ribeirão Preto, 2020.

167 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Versão corrigida

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante.

1. Máquinas ácido-base. 2. Energia azul. 3. Eletrodos de inserção. 4. Armazenamento de energia.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: LIMA, Gilberto de.

Título: Máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Química

Aprovado em: ____/____/____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Este trabalho é dedicado à minha mãe Maria Rosa

AGRADECIMENTOS

A Deus e ao Cosmo, por tudo.

Ao Prof. Dr. Fritz Huguenin pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação atenciosa, pelas discussões científicas e por todo conhecimento compartilhado durante este Doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo e ao Departamento de Química pela infraestrutura fornecida para realização deste trabalho.

À professora Dra. Maria Gorette pela enorme contribuição para minha formação e pelo incentivo.

Aos professores Dr. Luiz Gustavo e Dr. Ricardo Vessecchi pela participação e pelas sugestões no exame de qualificação e, também, pela amizade, conversas e conselhos ao longo destes anos de Doutorado.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial Rodrigo Ferreira da Silva pelo zelo com minhas amostras e na cuidadosa análise de MEV/EDS e pela gentileza e atenção.

Aos professores do Departamento de Química pela contribuição substancial para minha formação.

À minha mãe Maria Rosa por todo amor, por me ensinar tudo que sei sobre honestidade e bondade, pela educação, por acreditar sempre em mim e por me fornecer condições para poder ter chegado até aqui. Te amo mãe e te agradeço por tudo.

À minha outra mãe Rosângela Maria e aos meus pais Gilberto Lima e Gilberto de Lima Júnior por todo amor, educação, conselhos e por sempre acreditarem em mim.

A toda minha família por toda força e por sempre torcerem por mim mesmo com a distância: Hyedja, Hugo, Juliana, Júlia, Gabrielly, Jéssica, Ana Paula, Bruna, Brena, Bianca, Victor, José Vinícius, José Victor, Laura, Kátia, Kelly, Aldo, Lourena, Lúcia, Maria Luiza,

Paula, Jeane, Paulinha, Gilza, Telma, Carminha, Aglaupy, José Lucas, João Victor, Dora e Zezinho. Cada um teve um papel essencial nesta minha caminhada.

A parte da minha família (e amigos) residente no estado de São Paulo: Israel, Islânia, Mariza, Mazé, Cleudo, Ramalho, Renato Lima, Talita, Fernanda, Juliana, Raniery, José Paulo, José Pedro, Paola, Fábio, Diana, Filipe, Daí, Éder e Renato. Obrigado pelo amor e acolhimento durante estes quatro anos no estado de São Paulo.

Aos amigos de longa data: Alex, Alcivan, Raquel, Jéssica, Nayara, Simony, Flávio, Delmiro, Andrômena, Daniel (Neto), Jaklini, Olímpio, Lucivânia, Ana Paula, Gelson, Marcus, Nilmar, Anderson, Marcella, Liane, Jeferson, Edson, Joyce, Thiago, Cássia, Roberta, Arthur e Everton.

Aos amigos de Laboratório pelas discussões científicas e momentos de descontração: William Moraes, Wellington Gomes, Vânia Ramos, Sabrina Dorta, Jonas Leite, Isadora Furlin e Bianca Ferreira.

Aos amigos que Ribeirão Preto me presenteou: Letícia Borges, Erandir Barroso, Francisco de Araújo, Fábio Nery, Douglas Negri, Danilo Martins, Viviane Martins, Décio Batista, Jéssica Barbieri, Aline Kowara e Rafael Martinez.

À Janaina e William por me hospedarem e pelo aconchego no início do Doutorado quando eu ainda não conhecia nada de Ribeirão Preto. Ainda, ao Francisco e ao Douglas por me hospedarem neste período final do doutorado e por todo o apoio. Obrigado mesmo.

À turma do café.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho. Este trabalho não seria possível sem a contribuição de cada um de vocês.

RESUMO

LIMA, G. **Máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul**. 2020. 167 p. Tese (Doutorado em Ciências – Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Neste trabalho, são investigados sistemas eletroquímicos denominados máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul. Estes sistemas fornecem trabalho elétrico devido ao gradiente de íons alcalinos e prótons associados à neutralização de soluções ácidas ou à mistura de soluções. O princípio de trabalho destas máquinas inclui etapas que operam entre um reservatório ácido e um básico (ou um reservatório concentrado e diluído) para produzir energia em ciclos, compreendendo duas etapas isotérmicas de inserção/desinserção iônica e duas etapas de injeção de ácido ou base (ou ainda água do mar e água do rio). Com base na energia livre de mistura (principalmente em entropia), desenvolvemos um formalismo termodinâmico e, também, um modelo eletroquímico no domínio da frequência fazendo uma expansão em série de Maclaurin acoplando o mecanismo de reação e o transporte de massa em uma mesma função de transferência, considerando processos eletroquímicos para determinar a energia dissipada, trabalho máximo, trabalho prático, aumento de potencial e a eficiência destes dispositivos para diferentes combinações de concentração iônica em solução. Além disso, a adição de uma etapa de foto-oxidação da água sob luz UV-visível pôde aumentar o trabalho fornecido pela máquina combinando a energia entrópica do gradiente iônico com a energia solar. Assim, investigou-se a inserção iônica em matrizes hospedeiras constituídas por análogos do azul da Prússia e polioxometalatos em meios com diferentes concentrações iônicas e condições eletroquímicas. Uma configuração da máquina ácido-base usada como prova-de-conceito utilizando eletrodos de filmes finos permitiu obter 26,4 kJ por mol de íons eletro-inseridos e visando a aplicação destes dispositivos, eletrodos com maior injeção de carga também foram investigados, fornecendo 10,6 kJ mol⁻¹ para a máquina em outra configuração. A inclusão da etapa de fotooxidação em uma diferente configuração da máquina ácido-base permitiu a obtenção de 121,3 kJ por mol de íon eletro-inserido. Esses resultados demonstram que a metodologia desenvolvida nesta tese pode ser viável e incentivar a preservação ambiental e o crescimento sustentável, uma vez que pode fornecer energia a partir do tratamento de águas residuais ácidas, por exemplo, ao mesmo tempo que pode ser rentável para o setor industrial, que em geral produz grandes quantidades de águas residuais ácidas.

Palavras-chave: Máquinas ácido-base. Energia azul. Eletrodos de inserção. Armazenamento de energia.

ABSTRACT

LIMA, G. **Acid-base machines and blue energy devices**. 2020. 167 p. Tese (Doutorado em Ciências – Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

In this work, electrochemical systems named acid-base machine and blue energy devices are investigated. These systems perform electrical work due to alkaline ion and proton gradients associated with acidic solution neutralization or solutions mixing. The working principle of these machines includes steps that operates between an acidic and a basic reservoir (or a concentrated and a diluted reservoir) to produce energy in cycles, comprising four stages: two isothermal ionic insertion/de-insertion steps and two steps involving acid and base injection (or seawater and river water). On the basis of the mixing free energy (mostly in entropy), we have developed a thermodynamic formalism and also an electrochemical model in the frequency domain using Maclaurin's series expansion, coupling the reaction mechanism and the mass transport in the same transference function, considering electrochemical processes to determine the dissipated energy, maximum work, practical work, potential rise and the efficiency of these devices for different combinations of ionic concentration in solution. Furthermore, the addition of the water photo-oxidation under UV-visible light could still increase the work provided by the machine by combining the ionic gradient entropic energy with solar energy. Thus, ionic insertion in host matrices consisting of Prussian blue analogues and polyoxometalates were investigated in mediums with different ionic concentration and electrochemical conditions. An acid-base machine configuration used as proof-of-concept using thin films electrodes allowed us to obtain 26.4 kJ per mol of electro-inserted ions and, aiming at these devices' application, electrodes with higher charge injection were also investigated, supplying 10.6 kJ mol⁻¹ to the machine in another configuration. The inclusion of the photooxidation step in an acid-base machine with different configuration allowed obtaining 121.3 kJ per mole of electro-inserted ion. These results demonstrate that the methodology developed in this thesis can be viable and encourage environmental preservation and sustainable growth, since it can provide energy from the treatment of acidic wastewater, for instance, while it can be profitable for the industrial sector, which generally produces large amounts of acidic wastewater.

Keywords: Acid-base machines. Blue energy. Insertion electrodes. Storage energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Investimento global em nova capacidade energética.....	28
Figura 2 – Princípio de funcionamento de um sistema CAPMIX.....	32
Figura 3 – Representação esquemática de um ciclo CAPMIX de quatro etapas mostrando o trabalho elétrico que pode ser obtido.....	32
Figura 4 – Representação esquemática de um ciclo de operação de um dispositivo MEB.....	34
Figura 5 – Ciclo eletroquímico em uma bateria de mistura entrópica (MEB) com efluente real de águas residuais e água do mar.....	35
Figura 6 – (a) perfil esquemático do ciclo de Carnot: expansão isotérmica reversível a temperatura mais alta T_h (etapa 1); expansão adiabática reversível de T_h para a temperatura mais baixa T_c (etapa 2); compressão isotérmica reversível em T_c (etapa 3); compressão adiabática reversível de T_h para T_c (etapa 4); A integral da linha corresponde ao trabalho mecânico obtido após o ciclo; (b) Ilustração da Máquina Térmica. Energia como calor (q_h) é retirada de um reservatório em T_h . A máquina fornece um trabalho (w) e entrega uma quantidade de energia como calor (q_c) ao reservatório a temperatura T_c	37
Figura 7 – (a) Esquema ilustrativo do princípio de operação da máquina ácido-base com o fluxo de ácido (J_{HX}) do reservatório ácido e fluxo de base (J_{MOH}) do reservatório básico, permitindo a reação de neutralização; (b) O perfil esquemático das curvas de carga/descarga obtidas para uma máquina ácido-base com a integral de linha correspondendo à energia captada ou (trabalho elétrico) obtido após o ciclo eletroquímico.....	38
Figura 8 – Ciclo eletroquímico de funcionamento da máquina ácido-base.....	39
Figura 9 – Representação da estrutura do CuHCF e NiHCF.....	44
Figura 10 – Representação da estrutura de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Para o PMA: $X = P$, $M = Mo$ e $n = 3$	45
Figura 11 – Esquema de preparação dos eletrodos pelo método camada-por-camada.....	48
Figura 12 – Esquema do princípio de funcionamento da máquina ácido-base.....	52
Figura 13 – (a) Imagem de MEV do filme do CuHCF; (b) Padrão de DRX do pó e do filme fino do CuHCF.....	57

Figura 14 – Perfil potenciodinâmico $j/j_{\text{máx}}$ para o eletrodo CuHCF em solução eletrolítica com: (a) 10 mM de NaCl em pH = 1 (—), 2 (—), 3 (—), 4 (—) e 6 (—). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; (b) 32 mM (—), 100 mM (—), 316 mM (—) e 1 M de NaCl (—) em pH = 6; (c) 10 mM (—) e 3,16 M de NaCl (—). (d) Voltamogramas cíclicos do primeiro (—●—) e centésimo (—) ciclo em pNa = 2 e pH = 1 e do primeiro (—●—) e centésimo (—) ciclo em pNa = 1,1 e pH = 6. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 58

Figura 15 – Variação do potencial de pico médio ($\bar{E}$, ○) entre os potenciais de pico de redução e de oxidação e do potencial rise (E_{rise} , ●) para $q/q_{\text{máx}} = 0,30$ em função do pNa.....60

Figura 16 – Espectros de EDS do eletrodo CuHCF eletrorreduzido em: (a) pNa = 1,1 e pH = 6 e (b) pNa = 2,0 e pH = 1.....61

Figura 17 – Curvas de inserção/deinserção para o eletrodo CuCHF em (—) pNa = 2,0, (—) pNa = 1,6, (—) 1,1, (—) 0,6, (—) 0,2 em (a) pH = 6 e (c) pH = 1, $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Trabalho elétrico prático em função das diferentes combinações de pNa em (b) pH = 6 e (d) pH = 1.....62

Figura 18 – Valores de $\varepsilon_{\text{máx},1}$ (●) e $\varepsilon_{p,1}$ (●) para as diferentes combinações do cologaritmo da concentração de íon sódio em (a) pH = 6 e (b) pH = 1. Valores de ε_1 (●) para as diferentes combinações do cologaritmo da concentração de íon sódio em (c) pH = 6 e (d) pH = 1.....64

Figura 19 – Dados de impedância (○) experimental e (—●—) ajuste para inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF: (a) pNa = 2, pH = 1 e $E = 0,46 \text{ V}$; (b) pNa = 1,1, pH = 6 e $E = 0,53 \text{ V}$; (c) pNa = 2, pH = 6 e $E = 0,50 \text{ V}$. As figuras inseridas mostram os diagramas de Bode. (d) Circuito equivalente usado para representar os resultados de impedância.....65

Figura 20 – Representação esquemática de um diagrama de Nyquist indicando as regiões de difusão semi-infinita e finita.....67

Figura 21 – Imagem de MEV do filme de PMA/PAH.....70

Figura 22 – (a) Perfil potenciodinâmico $j/j_{\text{máx}}$ para o eletrodo PMA/PAH em solução eletrolítica com pNa = 1,1: (a) pH = 1 (—), 2 (—), 3 (—) e (b) 4 (—), 5 (—) e 6 (—). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Variação do potencial de pico médio em função do pH para os picos voltamétricos I-II (●) e III-IV (○). (d) Voltamogramas cíclicos do primeiro (—) e centésimo (—●—) ciclo em pNa = 2 e pH = 1 e do primeiro (—) e centésimo (—●—) ciclo em pNa = 1,1 e pH = 6. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ 71

Figura 23 – Curvas de (a) inserção e (b) deinservação para o eletrodo PMA/PAH em solução com pNa = 1,1 e (—) pH = 1, (—) pH = 2, (—) pH = 3, (—) pH = 4, (—) pH = 5 e (—) pH = 6. $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$. (c) Trabalho elétrico prático em função das diferentes combinações de pH e pNa = 1,1.....	73
Figura 24 – (a) Valores de $\varepsilon_{\text{máx},2}$ (●) e $\varepsilon_{p,2}$ (●) para as diferentes combinações de pH e pNa = 1,1; (b) Valores de ε_1 (●) para as diferentes combinações de pH e pNa = 1,1.....	74
Figura 25 – Dados de impedância (○) experimental e (—●—) ajuste para inserção de próton no eletrodo PMA/PAH: (a) pH = 1, pNa = 2 e $E = -0,30 \text{ V}$; (b) pH = 6, pNa = 1,1 e $E = -0,34 \text{ V}$. As figuras inseridas mostram os diagramas de Bode.....	75
Figura 26 – (a) Perfil potenciodinâmico $j/j_{\text{máx}}$, (b) curvas de inserção e (c) deinservação para máquina ácido-base (célula unitária) em solução eletrolítica com (—) pH = 1/pNa = 2, (—) pH = 2/pNa = 1,1, (—) pH = 3/pNa = 1,1, (—) pH = 4/pNa = 1,1, (—) pH = 5/pNa = 1,1 e (—) pH = 6/pNa = 1,1. $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$	77
Figura 27 – (a) Trabalho elétrico prático para máquina ácido-base (célula unitária) em função das diferentes combinações de pH e pNa. (b) Valores de $\varepsilon_{\text{máx}}$ (●) e ε_p (●) para as diferentes combinações de pH e pNa. (c) Valores de ε (●) para as diferentes combinações de pH e pNa associados com as etapas de carga e descarga.....	78
Figura 28 – Princípio de funcionamento da máquina ácido-base com feedback salino.....	80
Figura 29 – (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo PMA em pH = 2 (—), 3 (—), 4,1 (—), 5,1 (—) e 5,8 (—) e 25 mM K_2SO_4 ; (b) Média entre os potenciais relacionados aos processos de redução e oxidação em função do pH associado com os pares redox (●) I-II e (●) III-IV; (c) Média entre os potenciais associados com os processos de redução e oxidação em função do pH para carga de 1,3 mC. Figura inserida: Média entre os potenciais associados com os processos de redução e oxidação em função do pH na mesma carga normalizada ($q/q_{\text{máx}} = 0,75$). $m = 0,107 \text{ mg}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	81
Figura 30 – Curvas de eletro-inserção e eletro-deinservação para o eletrodo PMA em (—) $10 \mu\text{A}$ ou $93,4 \text{ mA g}^{-1}$, (—) $20 \mu\text{A}$ ou $186,9 \text{ mA g}^{-1}$, (—) $50 \mu\text{A}$ ou $467,3 \text{ mA g}^{-1}$, (—) $200 \mu\text{A}$ ou $1869,2 \text{ mA g}^{-1}$ em (a) pH = 2 e (b) pH = 5,8. $m = 0,107 \text{ mg}$	83

Figura 31 – Ciclabidade e eficiência coulômbica para o eletrodo PMA em (a) pH = 2 e (b) pH = 5,8. $m = 0,107 \text{ mg}$ e $i/m = 93,4 \text{ mA g}^{-1}$	84
Figura 32 – Imagens do eletrodo PMA obtido por MEV em baixa e alta ampliação: (a) 500X, (b) 2000X, (c) 10000X e (d) 30000X.....	85
Figura 33 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e ajuste ($\text{---}\bullet\text{---}$) para a eletro-inserção de próton no eletrodo PMA: (a) em pH = 2 ($E = 0,2 \text{ V}$) e (b) em pH = 5,8 ($E = -0,1 \text{ V}$). $m = 0,1 \text{ mg}$	86
Figura 34 – Representação esquemática de um eletrodo poroso consistindo de um filme poroso depositado sob um substrato condutor.....	86
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo NiHCF em solução eletrolítica contendo íons potássio a (a) (---) 40 mM (pH = 2,0), (---) 50 mM (pH = 5,8) e (---) 0,5 M (pH = 5,8); (b) (---) 40 mM (pH = 2,0) e ($\text{---}\bullet\text{---}$) 40 mM (pH = 5,8); (c) (---) 0,5 M (pH = 2,0) e ($\text{---}\bullet\text{---}$) 0,5 M (pH = 5,8) . $m = 0,32 \text{ mg}$ e $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$	88
Figura 36 – Curvas de eletro-inserção/eletro-deinserção para o eletrodo NiHCF em solução com íons potássio a (---) 40 mM, (---) 155 mM, (---) 270 mM, (---) 385 mM e (---) 0,5 M em (a) pH = 2 e (b) pH = 5,8 a $10 \mu\text{A}$ ($31,3 \text{ mA g}^{-1}$). Média entre os potenciais obtidos dos platôs das curvas associados aos processos de oxidação e redução para $q = 28 \text{ mC}$ em função do logaritmo da concentração de íons potássio em (c) pH = 2 e (d) pH = 5,8.....	89
Figura 37 – Curvas de eletro-inserção e eletro-deinserção para o eletrodo NiHCF em (---) $31,3 \text{ mA g}^{-1}$ ($10 \mu\text{A}$), (---) $62,5 \text{ mA g}^{-1}$ ($20 \mu\text{A}$), (---) $156,3 \text{ mA g}^{-1}$ ($50 \mu\text{A}$) e (---) 625 mA g^{-1} ($200 \mu\text{A}$) para íons potássio a (a) 40 mM e pH = 2 e (b) 0,5 M e pH = 5,8. $m = 0,32 \text{ mg}$	91
Figura 38 – Ciclabidade para o eletrodo NiHCF em solução contendo íons potássio a: (a) 40 mM e pH = 2; (b) 0,5 M e pH = 5,8. $i/m = 33,3 \text{ mA g}^{-1}$ e $m = 0,30 \text{ mg}$	92
Figura 39 – Imagens do eletrodo NiHCF obtido por MEV em baixa e alta ampliação: (a) 500X, (b) 2000X, (c) 10000X e (d) 30000X.....	93
Figura 40 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e ($\text{---}\bullet\text{---}$) ajuste para eletro-inserção de íons potássio no eletrodo NiHCF para concentração de (a) 40 mM e pH = 2, $E = 0,45 \text{ V}$ e (b) 0,5 M e pH = 5,8, $E = 0,52 \text{ V}$. $m = 0,32 \text{ mg}$	94

Figura 41 – (a) Três ciclos eletroquímicos para a máquina ácido-base: curva de carga em 20 mM de K_2SO_4 e pH = 2 e curva de descarga em 0,25 M de K_2SO_4 e pH = 5,8 para o (—) primeiro, (—) segundo e (—) terceiro ciclo; (b) Curvas de carga em 20 mM de K_2SO_4 e (—) pH = 3, (—) pH = 4 e (—) pH = 5 e descarga em 0,25 M de K_2SO_4 e pH = 5,8. As linhas verticais delimitam a carga quimicamente reversível entre as curvas de carga e descarga para cada um dos ciclos. $j = 10 \mu A cm^{-2}$ e $m = 0,18 mg$95

Figura 42 – Perfil esquemático das curvas de carga e descarga obtidas para máquina ácido-base delimitando a carga quimicamente reversível (0 até $q_{máx}$) e indicando a carga irreversível (carga perdida) durante a etapa de descarga (0 até q').....96

Figura 43 – (a) Diagrama de Nyquist teórico obtido usando a Equação (76). A figura inserida mostra o circuito elétrico correspondente; (b) Valores de C_L^{-1} em função de $\bar{q}/Fn_{M_1}^0$; (c) Valores de FE em função de $q/q_{máx}$ em equilíbrio e sob uma corrente i . $\gamma_{A^+} = 1$, $b = 0,5$ e $C_{A^+}^c = 100C_{A^+}^d$106

Figura 44 – Diagrama de Nyquist ilustrando os ($\circ$) dados experimentais e (---) dados teóricos usando a Equação (79) a $\omega \gg 2D_C/L^2$ e a Equação (80) a $\omega < 2D_C/L^2$. (—) Dados teóricos usando a Equação (79) e (80) de $\omega \gg 2D_C/L^2$ até $\omega \approx 2D_C/L^2$108

Figura 45 – Esquema do princípio de funcionamento do dispositivo eletroquímico usado como prova-de-conceito.....109

Figura 46 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e ($\bullet$) teórico em 50 mmol L^{-1} de NaCl (a) $E_0 = 0,65 V$, (b) $E_0 = 0,60 V$ e (c) $E_0 = 0,55 V$ e em 0,5 mol L^{-1} de NaCl (d) $E_0 = 0,68 V$, (e) $E_0 = 0,63 V$ e (f) $E_0 = 0,58 V$. As figuras inseridas são aumentos para região de altas frequências.....111

Figura 47 – Valores de C_L^{-1} em função de $q/q_{máx}$ em (a) 50 mmol L^{-1} e (b) 0,5 mol L^{-1} de NaCl.....114

Figura 48 – Valores de $-1/Z''$ em função de ω em diferentes valores de E_0 em (a) 50 mM de NaCl e (b) 0,5 M de NaCl.....114

Figura 49 – ($\bullet$, $\blacksquare$) Valores de E_0 e (—) suas interpolações lineares em função de $q/q_{máx}$ obtidos a partir dos valores de C_L no domínio de frequência. ($\circ$, $\square$) Potenciais E_0 experimentais em função de $\bar{q}/q_{máx}$ e (—) ajustes obtidos a partir da Equação (50). $b = 0,100$ e 0,065 a 0,5 mol

L ⁻¹ e 50 mmol L ⁻¹ de NaCl, respectivamente. Solução eletrolítica a (●, ○) 0,5 mol L ⁻¹ e (■, □) 50 mmol L ⁻¹ de NaCl.....	115
Figura 50 – (a) Potencial multiplicado pela constante de Faraday em função de q/q _{máx} em 0,5 mol L ⁻¹ de NaCl (inserção do íon sódio) e em 50 mmol L ⁻¹ de NaCl (deinserção do íon sódio) em diferentes densidades de corrente; (b) Valores de w _{máx} (—) e w _p (●, ●, ●, ●, ●) para diferentes combinações de concentração de Na ⁺	116
Figura 51 – Valores estimados do calor dissipado em função da carga e da corrente aplicada associada com a resistência da matriz hospedeira, resistência de transferência de carga e resistência limite em (a) 50 mmol L ⁻¹ de NaCl (deinserção do íon sódio) e em (b) 0,5 mol L ⁻¹ de NaCl (inserção do íon sódio).....	117
Figura 52 – Princípio de funcionamento de uma máquina ácido-base foto-assistida.....	119
Figura 53 – (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CuHCF em pH = 6 (a) (—) 5 mM, (—) 16 mM, (—) 50 mM, (—) 158 mM, (—) 500 mM e (—) 1,58 M de Na ₂ SO ₄ a v = 10 mV s ⁻¹ ; (b) Ciclabilidade do eletrodo CuHCF em 50 mM de Na ₂ SO ₄ e pH = 6. v = 10 mV s ⁻¹	121
Figura 54 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CuHCF em 5 mM Na ₂ SO ₄ e (a) pH = 6 (—) e (b) pH = 2 (—) a v = 10 mV s ⁻¹	122
Figura 55 – (a) Curvas de eletro-inserção/eletro-deinserção para o eletrodo CuHCF em pH = 6 e concentrações de Na ₂ SO ₄ de (—) 5 mM, (—) 16 mM, (—) 50 mM, (—) 158 mM, (—) 500 mM e (—) 1,58 M a j = 5 μA cm ⁻² . (b) Trabalho máximo (—●—) e trabalho prático (—●—) em função do pNa para várias combinações de concentração de Na ⁺	123
Figura 56 – Curvas de carga/descarga para o eletrodo CuHCF em (—) 5 μA cm ⁻² , (—) 10 μA cm ⁻² , (—) 20 μA cm ⁻² e (—) 50 μA cm ⁻² em (a) 5 mM de Na ₂ SO ₄ e pH = 2; (b) 1,58 M de Na ₂ SO ₄ e pH = 6.....	124
Figura 57 – Ajustes (círculo preenchido) e experimental (círculo aberto) dos dados de impedância para eletro-inserção de íons sódio no eletrodo CuHCF: plot tridimensional (rosa) e projeção bidimensional para Z' (parte real) vs log f (logaritmo da frequência) (I-azul), -Z'' (parte imaginária) vs log f (II-vermelho), -Z'' vs Z' (Diagrama de Nyquist, III-verde). (a) 5 mM Na ₂ SO ₄ e pH = 2; (b) Circuito equivalente usado e (c) E = 0,6 V; (b) 1,58 M Na ₂ SO ₄ e pH = 6 e E = 0,65 V.....	125

Figura 58 – Imagens de MEV do eletrodo $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ em (a) 300X, (b) 30000X e (c) 50000X. (d) DRX do pó de $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ com indicação dos picos referentes às fases anatase e rutilo.....	126
Figura 59 – Curvas de oxidação para os eletrodos de (—) $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$, (—) TiO_2 (P-25), e (—) tinta (sem material fotoeletroativo) a $j = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e 1,58 M de Na_2SO_4 (pH = 6) sob irradiação de luz.....	128
Figura 60 – (a) Curvas de fotooxidação da água em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 sob irradiação de luz e (b) reação de redução de oxigênio (RRO) em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2 para densidades de corrente de (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$	129
Figura 61 – Ajustes (círculo preenchido) e experimental (círculo aberto) dos dados de impedância experimental: plot tridimensional (rosa) e projeção bidimensional para Z' (parte real) vs log f (logaritmo da frequência) (I-azul), $-Z''$ (parte imaginária) vs log f (II-vermelho), $-Z''$ vs Z' (Diagrama de Nyquist, III-verde). (a) RDO em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 e $E = -0,53$ V sob irradiação de luz; (b) RRO em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2 e $E = 0,50$ V e (c) Circuito equivalente usado para os ajustes.....	130
Figura 62 – Curvas da diferença de potencial em função da carga normalizada ($q_{\text{máx}}$) para célula completa em (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$	132
Figura 63 – Curvas do potencial em função da carga normalizada ($q_{\text{máx}}$) para a (a) eletro-inserção de íon sódio em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 e eletro-deinserção de íon sódio em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2; (b) RDO em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 e RRO em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2 em: (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Consumo mundial de energia e eletricidade.....	27
Tabela 2 – Investimento em novas tecnologias.....	29
Tabela 3 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF em diferentes potenciais dc e $pNa = 2$ e $pH = 1$	68
Tabela 4 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF em diferentes potenciais dc e $pNa = 1,1$ e $pH = 6$	68
Tabela 5 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF em diferentes potenciais dc e $pNa = 2$ e $pH = 6$	68
Tabela 6 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo PMA/PAH em diferentes potenciais dc e pH	75
Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica para o eletrodo PMA.....	87
Tabela 8 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos diagramas de impedância eletroquímica para o eletrodo NiHCF.....	94
Tabela 9 – Trabalho total, trabalho perdido e trabalho líquido em função do pH da etapa de carga em 20 mM de K_2SO_4 e etapa de descarga em $pH = 5,8$ e 0,25 M de K_2SO_4	97
Tabela 10 – Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para eletro-inserção do íon sódio no CuHCF em 50 mmol L^{-1} em vários potenciais de equilíbrio.....	112
Tabela 11 – Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para eletro-inserção do íon sódio no CuHCF em 0,5 mol L^{-1} em vários potenciais de equilíbrio.....	113
Tabela 12 – Valores de C_L obtidos da inclinação de $-1/Z''$ em função de ω	114
Tabela 13 – Valores do trabalho prático e eficiência em diferentes correntes aplicadas.....	116
Tabela 14 – Parâmetros determinados do ajuste dos dados de impedância para inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF.....	126
Tabela 15 – Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para RDO em 1,58 M de Na_2SO_4 e $pH = 6$ sob irradiação de luz e RRO em 5 mM de Na_2SO_4 e $pH = 2$	131

Tabela 16 – Trabalho elétrico em função da densidade de corrente para a máquina ácido-base foto-assistida.....	132
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ac</i>	<i>Alternating current</i> , corrente alternada
CAPMIX	<i>Capacitive mixing</i> , mistura capacitiva
C.C	Condição de contorno
CDLE	<i>Capacitive double layer expansion</i> , expansão da dupla camada elétrica
CDP	<i>Capacitive Donnan potential</i> , potencial de Donnan
CFC	Cúbica de face centrada
C.I	Condição inicial
CPE	<i>Constant phase element</i> , elemento de fase constante
CuHCF	Hexacianoferrato de cobre (II) - $\text{NaCu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
<i>dc</i>	<i>Direct current</i> , corrente direta (contínua)
DRX	Difração de raios X
EDL	<i>Electrical double layer</i> , dupla camada elétrica
EDS	<i>Energy dispersive X ray spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i> , espectroscopia de impedância eletroquímica
IEA	<i>International energy agency</i> , agência internacional de energia
ITO	<i>Indium tin oxide</i> , óxido de estanho dopado com índio
LBL	<i>Layer-by-layer</i> , camada-por-camada
MEB	<i>Mixing entropy battery</i> , bateria de mistura entrópica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMO	$\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$
NiHCF	Hexacianoferrato de níquel (II) – $\text{KNi}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
PAH	<i>Poly(allylamine hydrochloride)</i> , cloridrato de polialilamina
PB	<i>Prussian blue</i> , azul da Prússia
PBA	<i>Prussian blue analogue</i> , análogo do azul da Prússia
PMA	<i>Phosphomolybdic acid</i> , ácido fosfomolibdico – $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
POM	Polioxometalato
PRO	<i>Pressure-retarded osmosis</i> , osmose retardada por pressão
PVDF	<i>Poly(vinylidene fluoride)</i> , poli(floreto de vinilidona)
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
RED	<i>Reverse electrodialysis</i> , eletrodiálise reversa

RRO	Reação de redução de oxigênio
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{H^+}	Atividade do próton
a_{HM_2}	Atividade de M_2 com próton inserido
a_{M_1}	Atividade de M_1
a_{M_2}	Atividade de M_2
a_{Na^+}	Atividade de íon sódio
a_{NaM_1}	Atividade de M_1 com íon sódio inserido
A^{x+}	Cátion
b	Parâmetro de ajuste
B^{z-}	Ânion
C	Concentração
$\tilde{C}$	Concentração molar oscilante do íon eletroinserido
$\bar{C}_0$	Concentração do estado estacionário na interface
$\tilde{C}_0$	Componente oscilante da concentração
$\bar{C}'$	Gradiente de concentração iônica no estado estacionário
$\tilde{C}'$	Gradiente de concentração oscilante
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_L	Capacitância limite
C_{sc}	Capacitância do espaço de carga
D	Coeficiente de difusão
D_c	Coeficiente de difusão químico
D_{H^+}	Coeficiente de difusão do próton
D_{Na^+}	Coeficiente de difusão do íon sódio
E	Potencial de redução
E^0	Potencial padrão
E_0	Potencial de equilíbrio
$\bar{E}$	Potencial no estado estacionário
$\tilde{E}$	Perturbação de potencial oscilante
E_{rxn}	Força eletromotriz
E_{rxn}^0	Força eletromotriz padrão
F	Constante de Faraday
i	Corrente elétrica

$\tilde{i}$	Componente oscilante da densidade de corrente
$\bar{i}_f$	Corrente faradaica no estado estacionário
$\tilde{i}_f$	Corrente faradaica oscilante
j	Unidade imaginária
J_{HX}	Fluxo de ácido
$j_{m\acute{a}x}$	Densidade de corrente máxima
J_{MOH}	Fluxo de base
k	Constante de velocidade
L	Espessura da matriz hospedeira
M_1	Eletrodo positivo
M_2	Eletrodo negativo
n	Número de mol
$n_{m\acute{a}x}$	Número máximo de mol de íons eletroinseridos nas matrizes hospedeiras
$n_{M_1}^0$	Número inicial de mol de sítios eletroativos na matriz hospedeira M_1
p	Pressão
Q	Calor dissipado
$\bar{q}$	Carga elétrica envolvida na eletro-inserção do íon A^{x+} entre os estados de equilíbrio inicial e final
q_3	Constante de ajuste
q_c	Calor (reservatório frio)
q_h	Calor (reservatório quente)
$q_{leakage,m\acute{a}x}$	Carga máxima irreversível (carga perdida)
$q_{m\acute{a}x}$	Carga máxima
R	Constante dos gases ideais
r_2	Resistência por unidade de comprimento associada à fase sólida
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
R_L	Resistência limite
R_M	Resistência da matriz hospedeira
R_s	Soma das resistências da solução eletrolítica e do substrato
S	Área geométrica
T	Temperatura
T_c	Temperatura do reservatório frio

T_h	Temperatura do reservatório quente
V	Volume da matriz hospedeira
W	Fator de Wagner
w_{leakage}	Trabalho irreversível (ou trabalho perdido)
$w_{\text{líquido}}$	Trabalho máximo líquido
$w_{\text{máx}}$	Trabalho máximo por mol
w_p	Trabalho prático por mol de íon eletroinserido
x	Fração molar
X_C	Reatância capacitiva
y	Razão estequiométrica entre o número de mol de AM_1 (ou BM_2) e M_1 (ou M_2)
$\tilde{y}$	Razão estequiométrica oscilante
y_e	Razão entre o número de elétrons e o número de buracos na banda de condução
Z	Impedância
Z_d	Impedância difusional
Z_f	Impedância faradaica
Z_T	Impedância total
α	Parâmetro adimensional
β	Parâmetro adimensional
γ	Coefficiente de atividade
γ	Parâmetro adimensional
ΔG_r	Energia livre de reação
ΔG_{mist}	Energia livre de mistura
ΔH_r	Entalpia de neutralização
ΔS_{mist}	Entropia de mistura
ε	Eficiência de conversão de energia
$\varepsilon_{\text{máx}}$	Eficiência máxima
ε_p	Eficiência prática
ζ	Parâmetro adimensional
η	Eficiência da máquina térmica
η	Sobrepotencial
μ_e	Potencial químico dos elétrons
μ_{int}	Potencial químico relacionado às interações entre os íons na matriz hospedeira

v	Velocidade de varredura de potencial
v_0	Amplitude de potencial
v_-	Parâmetro adimensional
v_+	Parâmetro adimensional
ξ	Extensão/Avanço da reação
ϕ	Ângulo de fase
χ	Parâmetro adimensional
χ_1	Impedância por unidade de comprimento associada à fase líquida
χ_2	Impedância por unidade de comprimento associada à fase sólida
ω	Frequência angular
ω_m	Frequência característica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Contexto energético e a necessidade por água	27
1.2 Energia Azul (<i>Blue Energy</i>)	29
1.3 Dispositivos eletroquímicos baseados em energia azul	31
1.3.1 Mistura Capacitiva (CAPMIX)	31
1.3.2 Baterias de Mistura Entrópica (MEB)	33
1.3.3 Baterias de Neutralização: Máquinas ácido-base	35
1.3.3.1 Formalismo Termodinâmico e Princípio de Funcionamento	36
1.3.3.2 Materiais e propriedades.....	41
1.3.3.3 Policianometalatos: Análogos de azul da Prússia.....	42
1.3.3.4 Polioxometalatos: Ácido Fosfomolibdico (PMA).....	44
1.3.3.5 Máquina ácido-base utilizando luz solar	46
2 OBJETIVOS	47
2.1 Objetivo geral	47
2.2 Objetivos específicos.....	47
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
3.1 Obtenção dos materiais e preparação dos eletrodos	48
3.2 Medidas de caracterização.....	50
3.3 Medidas eletroquímicas.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Máquina ácido-base.....	52
4.1.1 Formalismo Termodinâmico	52
4.1.2 Eletrodo Positivo: CuHCF.....	56
4.1.3 Eletrodo Negativo: PMA/PAH.....	69
4.1.4 Máquina ácido-base: Prova de conceito	76
4.2 Máquina ácido-base com feedback salino	79
4.2.1 Configuração do dispositivo.....	79

4.2.2 Eletrodo Negativo: PMA.....	81
4.2.3 Eletrodo Positivo: NiHCF	87
4.2.4 Célula Unitária: Máquina ácido-base com feedback salino	94
4.3 Modelo eletroquímico no domínio de frequência	97
4.3.1 Modelo Teórico proposto	98
4.3.2 Aplicação do Modelo	108
4.4 Máquina ácido-base foto-assistida.....	118
4.4.1 Princípio de funcionamento.....	119
4.4.2 Processo de inserção: Energia pela variação entrópica	120
4.4.3 RDO e RRO: Energia por meio da etapa foto-eletroquímica.....	126
4.4.4 Máquina ácido-base foto-assistida: prova-de-conceito	131
5 CONCLUSÕES.....	135
6 REFERÊNCIAS	137
7 APÊNDICES	143
7.1 Apêndice A – Dados de impedância dos eletrodos CuHCF e PMA/PAH.	143
7.2 Apêndice B – Dados de impedância para inserção do Na ⁺ no eletrodo CuHCF.....	145
7.3 Apêndice C – Cálculo do erro associado aos parâmetros determinados pelo modelo	146
8 ATIVIDADES CIENTÍFICAS.....	165
8.1 Publicações	165
8.2 Participação em eventos	165

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto energético e a necessidade por água

O aquecimento global, a demanda por energia limpa e sustentável e a falta de recursos hídricos estão entre os maiores desafios enfrentados pela humanidade. O aumento descontrolado da população mundial e do crescimento econômico deverão provocar um aumento significativo na demanda por energia e água. O consumo mundial de energia deverá aumentar em 18% até 2030 e 38% até 2050 aliado ao consumo de eletricidade que deverá aumentar a uma taxa mais alta de cerca de 2,5% ao ano até 2030 e cerca de 2% ao ano depois disso [1], Tabela 1. Além disso, esse rápido aumento da população mundial tem levado à queima de combustíveis fósseis de maneira desenfreada. Esta queima produz e provoca um aumento significativo nas taxas anuais de emissão de CO₂ na atmosfera [2,3]. Se considerarmos o balanço termodinâmico do planeta terra e que o mesmo reemite a radiação absorvida pelo sol com uma densidade de potência de 239 W m^{-2} , um corpo como nosso planeta deveria ter uma temperatura média de $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. No entanto, a temperatura em diversas partes do mundo é bem maior que este valor devido à presença dos gases do efeito estufa na atmosfera. Assim, o grande problema não é na presença em si do CO₂ na atmosfera, mas sim na sua emissão descontrolada fazendo com que a temperatura do planeta venha aumentando muito rápido.

Tabela 1 – Consumo mundial de energia e eletricidade.

Consumo Final	2017	2030	2040	2050
Energia (EJ*)	412,8	486,7	520,7	571,6
Eletricidade (EJ)	76,5	102,6	125,0	151,8
% do total	18,5	21,1	24,0	26,6

* $1 \text{ EJ} = 10^{18} \text{ J} \approx 277,78 \text{ TW h}$

Fonte: Adaptado de [1].

De acordo com a organização meteorológica mundial [5], ondas de calor afetaram bastante a temperatura do sudeste do Brasil em janeiro de 2019. Várias regiões do país registraram temperaturas acima de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ entre elas em Belo Horizonte (Minas Gerais) de $30,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$, São Paulo (São Paulo) de $31,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e Vitória (Espírito Santo) de $33,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cabe chamar atenção para temperatura de $37,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ registrada no Rio de Janeiro no mesmo período, considerada a segunda mais quente desde 1961 [5]. Por isso, cientistas do Brasil e do mundo tem buscado fontes alternativas de produção de energia que evitem esta emissão em excesso de

CO₂, que possam atender a demanda energética prevista pelos dados mostrados na Tabela 1 e que possam ser ambientalmente e economicamente viáveis.

Nesta perspectiva, o investimento em fontes alternativas de energia tem aumentado [6]. Em 2017, por exemplo, tecnologias renováveis atraíram mais investimento mundial em dólares (quase o dobro) do que combustíveis fósseis e plantas de energia nuclear como podemos observar na Figura 1. O investimento total do Brasil em fontes renováveis de energia nesse mesmo ano foi de 6 bilhões (USD) [6]. Destes, cerca de 3,6 bilhões foi relacionado à energia eólica e 1 bilhão (um aumento de cerca de 204% em relação ao ano anterior) em energia solar.

Figura 1 – Investimento global em nova capacidade energética.

Fonte: Adaptado de [6].

Aliado ao problema energético sustentável, a demanda e a necessidade por água têm também aumentado. Segundo a agência internacional de energia (IEA) [7], mais da metade da população global não tem acesso a serviços de saneamento adequados e cerca de um terço da população global é afetada pela escassez de água. Além disso, aproximadamente 80% das águas residuais são descartadas sem tratamento, aumentando os já problemáticos níveis de poluição das águas [7]. Os problemas das demandas por energia e por água são “variáveis dependentes em uma mesma equação” uma vez que a energia é parte significativa e essencial para solução dos problemas por falta e tratamento de água [8]. Ainda segundo o IEA, em 2017, cerca de 4% do consumo global de eletricidade foi usado para extrair, distribuir e tratar águas residuais e esgotos e é esperado que até 2040, a quantidade de energia usada no setor de água aumente mais que o dobro. O maior aumento vem da dessalinização, seguida pela transferência de água em larga escala e pela crescente demanda por tratamento de águas residuais (e níveis mais altos

de tratamento) [7]. Assim, além da busca por fontes limpas de produção de energia, são essenciais tecnologias que possam não só fornecer e/ou armazenar energia, mas também servir como uma alternativa ao tratamento de águas residuais e esgotos, por exemplo.

1.2 Energia Azul (*Blue Energy*)

Entre os investimentos feitos em tecnologias sustentáveis nos últimos anos [6], Tabela 2, a “energia dos oceanos” tem recebido um olhar bastante aprofundado por parte de alguns pesquisadores. Esta energia está relacionada às ondas do mar, marés, correntes oceânicas, gradientes de salinidade e diferenças de temperatura do oceano. Dentre estas, a energia relacionada ao gradiente salino tem ganhado bastante atenção e vem sendo usada como conceito base para o desenvolvimento de diversos dispositivos eletroquímicos [9,10,11]. Este gradiente de salinidade pode ser analisado, por exemplo, no processo natural da mistura da água do rio com a água do mar. Assim, à energia obtida através da mistura de soluções com diferentes concentrações salinas (ou devido ao gradiente de salinidade) damos o nome de Energia Azul ou *Blue Energy* [9,10,11].

Tabela 2 – Investimento em novas tecnologias.

Investimentos por tecnologia (Bilhões, USD)	2015	2016	2017
Energia Solar	179,3	136,5	160,8
Energia Eólica	124,7	121,6	107,2
Biomassa	9,4	7,3	4,7
Hidroelétrica < 50 MW	3,6	3,9	3,4
Biocombustíveis	3,5	2,1	2,0
Geotérmica	2,5	2,5	1,6
Energia dos Oceanos	0,2	0,2	0,2

Fonte: Adaptada de [6].

A mistura espontânea e irreversível entre a água do rio e a água do mar faz com que tenhamos um aumento de entropia do sistema resultante [11], Equação 1, onde ΔS_{mist} representa a variação de entropia de mistura molar, R é a constante universal dos gases e x indica a fração molar do componente i ($i = Na^+, Cl^-$). Esta mudança de entropia pode ser usada para obtenção de energia (ou trabalho) elétrico. O gradiente de salinidade resultante deste

encontro de corpos d'água com diferentes concentrações salinas tem uma enorme quantidade de energia entrópica que é teoricamente estimada como 15102 TWh ano⁻¹, que é equivalente a 74% do consumo de eletricidade mundial em 2011 [11].

$$\Delta S_{mist} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (1)$$

A quantidade teórica de energia que pode ser extraída da mistura controlada de duas soluções com diferentes concentrações salinas é igual a variação da energia livre devido ao processo de mistura. O trabalho de não expansão teórico que pode ser produzido a partir da mistura de uma solução salina relativamente concentrada (água do mar) e uma solução salina diluída (água do rio), a pressão constante p e temperatura absoluta T , para dar uma solução “salobra” pode ser definido pela energia de Gibbs da mistura (ΔG_{mist}) dado pela Equação 2 [12]:

$$\Delta G_{mist} = \sum_i^s \{c_{i,m} V_m RT \ln(x_{i,m} \gamma_{i,m}) - [c_{i,c} V_c RT \ln(x_{i,c} \gamma_{i,c}) + c_{i,d} V_d RT \ln(x_{i,d} \gamma_{i,d})]\} \quad (2)$$

onde c é a concentração, V é o volume, γ é o coeficiente de atividade, s é o número total de espécies e os subscritos m , c e d indicam as soluções misturada, concentrada e diluída, respectivamente. Por exemplo, 1 m³ de água do rio misturado com 1 m³ de água do mar resultaria em uma variação da energia livre de Gibbs na faixa de 1,4 a 1,8 MJ. Este valor pode ainda ser maior se considerarmos o mesmo volume de água do rio misturado com 1 m³ de salmoura saturada podendo chegar a um valor de energia igual a 15 MJ [12].

O potencial teórico mundial resultante dos rios que desaguam nos mares e oceanos é estimado na faixa entre 1,4 e 2,7 TW [12]. Como exemplo, observemos o Rio Amazonas (segundo maior rio do mundo). Sua vazão média anual chega a 179000 m³ s⁻¹. Quando isto chega ao mar, a energia produzida no processo de mistura é de 437,5 GW [11], 31 vezes a capacidade da usina hidrelétrica de Itaipu, a maior usina hidrelétrica da América do Sul [11]. Obviamente, apenas uma fração desse potencial teórico de energia pode ser efetivamente aproveitado atualmente e é estimado ser na faixa de 0,2 a 1 TW, dependendo da eficiência do processo e dos limites práticos de exploração das fontes de gradientes de salinidade.

Com base nesta vasta quantidade de energia que pode ser obtida por meio de misturas controladas de águas com diferentes salinidades, e sendo um processo de mistura natural (podendo ser estendido para misturas “artificiais” como mostraremos nesta tese), a Energia Azul é uma fonte de energia limpa e renovável, que pode ser aproveitada e se tornar uma fonte de

energia econômica e ambientalmente sustentável, e que vem sendo empregada como espinha dorsal de vários sistemas eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia.

1.3 Dispositivos eletroquímicos baseados em energia azul

Desde o trabalho pioneiro publicado pelo engenheiro britânico Richard Pattle em 1954 [13], os pesquisadores têm proposto vários tipos de tecnologias para obter energia renovável, misturando soluções com diferentes concentrações eletrolíticas. Entre as diversas técnicas avaliadas para aproveitamento de Energia Azul, osmose retardada por pressão (PRO) [14-16], eletrodialise reversa (RED) [17,18], sistemas de mistura capacitiva (CAPMIX) [19-22], baterias de mistura entrópica (MEB) [23-25] e células de fluxo de concentração [26-28] são algumas das tecnologias que usam do conceito de energia obtida por meio de gradiente salino. Aqui nesta introdução, nós nos atentaremos aos sistemas de mistura capacitiva e baterias de mistura entrópica, uma vez que tais tecnologias serviram de apoio para a proposição dos dispositivos eletroquímicos que serão discutidos nesta tese e que permitem uma comparação (mesmo que indireta) dos resultados eletroquímicos obtidos.

1.3.1 Mistura Capacitiva (CAPMIX)

Os dispositivos eletroquímicos de mistura capacitiva foram propostos por Brogioli et al [19] em 2009. Este sistema consiste de um par de eletrodos porosos, que são alternativamente imersos em soluções concentradas (alta concentração de NaCl) e soluções diluídas (baixa concentração NaCl), e que atuam como capacitores de dupla camada elétrica [19,20,29]. O princípio de funcionamento deste dispositivo ocorre em um ciclo de quatro etapas como ilustrado na Figura 2. É inserido no sistema uma solução com alta concentração, então uma fonte de energia externa carrega os eletrodos na etapa I para promover a adsorção de íons da solução concentrada na superfície porosa do eletrodo e manter a eletroneutralidade da dupla camada elétrica (EDL). Na etapa II, o circuito é aberto e a solução concentrada é trocada pela solução diluída. Durante a etapa III, os íons presos na EDL difundem-se para a solução diluída na medida em que o circuito é fechado, para culminar em uma mistura controlada. O fluxo de íons da EDL para as soluções e o fluxo de elétrons através do circuito externo ocorrem simultaneamente para produzir trabalho elétrico, que é obtido pela área das curvas de carga e descarga mostradas na Figura 3. Em um último momento, o circuito é aberto na etapa IV: a solução diluída é trocada por uma solução concentrada e o ciclo é, então, reiniciado [19-21,29].

Figura 2 – Princípio de funcionamento de um sistema CAPMIX.

Fonte: Adaptada de [19] e [30]

A Figura 3 mostra o perfil esquemático do potencial da célula entre o par de eletrodos durante as quatro etapas. A integral de linha neste ciclo fornece o trabalho elétrico produzido em um ciclo CAPMIX. Desta forma, o ponto chave no ciclo é, assim, a troca em sequência da solução na qual os eletrodos estão submersos, levando a alterações de suas capacitâncias e, portanto, do potencial da célula eletroquímica [29]. Embora não seja obrigatório, é comum realizar a troca da solução na configuração de circuito aberto, mantendo assim a carga armazenada constante.

Figura 3 – Representação esquemática de um ciclo CAPMIX de quatro etapas mostrando o trabalho elétrico que pode ser obtido.

Fonte: Autor

Desde que o primeiro sistema CAPMIX foi proposto, modificações neste tipo de sistema foram realizadas [31-33]. Por exemplo, com base na modificação físico-química de dois eletrodos de carbono por meio de camadas de polieletrólitos carregadas de maneira oposta e combinando aspectos de extração de energia com base na expansão de dupla camada elétrica (CDLE) e com base no potencial de Donnan (CDP), estas modificações nos “tradicionais” sistemas CAPMIX conseguem tomar vantagem de ambas maneiras de obter energia tanto por CDLE como CDP. Desta forma, tanto a tecnologia CAPMIX original como as “modificadas” conseguem, por meio do gradiente salino, fornecer energia utilizando as bases da Energia Azul.

1.3.2 Baterias de Mistura Entrópica (MEB)

Um sistema similar ao CAPMIX, mas com modificações no tipo de eletrodos utilizados, foi proposto por La Mantia *et al.* [23] em 2011. Em substituição aos eletrodos porosos utilizados nos sistemas de mistura capacitiva, as baterias de mistura entrópica (MEB) utilizam eletrodos baseados em reações faradaicas no processo de armazenamento de carga para converter energia química dos gradientes salinos em trabalho elétrico [23-25,34]. A mistura controlada entre as diferentes soluções nos sistemas MEB é semelhante à no CAPMIX, a diferença está no uso de eletrodos de inserção para cátions e ânions que são carregados e descarregados em soluções de diferentes salinidades [35].

Na primeira célula MEB descrita por La Mantia *et al.*, um eletrodo constituído por $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ e outro por $\text{Ag}|\text{AgCl}$ foram utilizados como eletrodo positivo e negativo, respectivamente, com eletrólito de NaCl e as concentrações de 0,6 M (simulando água do mar) e 0,024 M (simulando água de rio) conforme a Equação 3 [23]:

A Figura 4 mostra um esquema do ciclo operacional das MEB nestas condições. Quando o sistema é descarregado, íons sódio e cloreto são inseridos nos eletrodos. O processo de carga ocorre em uma solução com baixa concentração de eletrólito (água de rio). Os íons migram e difundem dos eletrodos para a solução (etapa I). Após a conclusão do processo de carga, a solução diluída é trocada por uma solução concentrada (água do mar), etapa II. Em seguida, os íons são eletroinseridos nos eletrodos durante o processo de descarga na solução concentrada (etapa III). Na etapa final (etapa IV), a solução concentrada é trocada pela solução diluída e o ciclo eletroquímico é reiniciado. O trabalho elétrico obtido pela MEB pode ser obtido pela área entre as curvas (integral de linha do ciclo entre as curvas de carga e descarga) da

mesma maneira que mostrado para a CAPMIX na Figura 3, mas agora estas curvas são obtidas baseado em reações faradaicas utilizando eletrodos de inserção seletivo aos íons alcalinos ou alcalinos terrosos.

Figura 4 – Representação esquemática de um ciclo de operação de um dispositivo MEB.

Fonte: Adaptada de [34].

Baseado neste primeiro trabalho sobre o sistema MEB, e sabendo que as usinas de tratamento de águas residuais costeiras na Califórnia descarregam um fluxo contínuo de efluente de baixa salinidade para o oceano e, portanto, são locais atraentes para a recuperação da Energia Azul, Meng Ye *et al.* [24] construíram uma bateria de mistura entrópica com eletrodo negativo $\text{Ag}|\text{AgCl}$ e eletrodo positivo $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (NMO) na configuração mostrada na Figura 5. Para o sistema experimental mostrado, os autores usaram efluentes de águas residuais da planta regional de controle de qualidade da água de Palo Alto (CA, Estados Unidos) com concentração de NaCl de 0,032 M, uma concentração um pouco maior que a de um rio ou lago típico. A água do mar usada foi obtida em Half Moon Bay (CA, Estados Unidos) com concentração de NaCl de 0,6 M. Tanto o efluente das águas residuais quanto a água do mar foram usados diretamente sem pré-tratamento [24]. Os autores obtiveram para esse sistema uma eficiência geral de 68% da quantidade teórica prevista para ser aproveitada carregando a bateria com 12 descargas de efluente de águas residuais recicladas.

Figura 5 – Ciclo eletroquímico em uma bateria de mistura entrópica (MEB) com efluente real de águas residuais e água do mar.

Fonte: Adaptada de [24]

Assim, tanto os sistemas CAPMIX como os MEB demonstram a possibilidade de aproveitar a Energia Azul para conversão em trabalho elétrico por meio de sistemas eletroquímicos com configurações que permitam a mistura controlada de soluções de diferentes concentrações salinas e com eletrodos apresentando propriedades adequadas para o tipo específico de sistema (baseado em processos não-faradaicos como o CAPMIX ou faradaicos como o MEB, por exemplo).

1.3.3 Baterias de Neutralização: Máquinas ácido-base

Como discutimos até agora, existe a necessidade de dispositivos que possam fornecer energia de maneira sustentável e ainda, se possível, que possam tratar águas residuais para que estas possam ser “recicladas” para reutilização residencial, comercial e industrial uma vez que isso requer alto consumo de energia. Além disso, foi mostrado que, a partir do gradiente de concentração salino, alguns dispositivos eletroquímicos podem aproveitar a Energia Azul disponível por meio da mistura controlada de soluções com diferentes concentrações de sal. Pensando nisso, nosso grupo desenvolveu um sistema eletroquímico denominado bateria de neutralização ou Máquina ácido-base [36-40], que pode produzir trabalho elétrico a partir de gradientes iônicos originários de fatores antropogênicos ou gradientes “artificiais”, ou seja, a

partir do gradiente de concentração de prótons. Águas residuais ácidas de indústrias, por exemplo, podem ser neutralizadas e a alteração da entropia parcial associada à variação da atividade do próton durante a reação de neutralização da solução ácida pode fornecer energia. Desta forma, estendemos o conceito da mistura de soluções com diferentes concentrações salinas (gradiente de salinidade), Energia Azul, para mistura de soluções com diferentes valores de pH (gradiente de prótons) por meio de processos de inserção/desinserção de prótons nos diferentes meios. A energia obtida durante a neutralização de soluções ácidas pode incentivar o tratamento de águas residuais ácidas e contribuir para o crescimento sustentável, pois este tratamento preserva o meio ambiente e é rentável para as empresas que geram os efluentes, uma vez que temos um dispositivo eletroquímico que fornece trabalho elétrico. A maneira detalhada sobre como funciona estes dispositivos será discutida a partir de agora nas próximas seções.

1.3.3.1 Formalismo Termodinâmico e Princípio de Funcionamento

O conceito envolvido no funcionamento da Máquina ácido-base pode ser entendido com base no princípio de funcionamento de uma Máquina térmica e no ciclo de Carnot. A máquina térmica descrita por Carnot se baseava em um ciclo reversível idealizado de quatro etapas: duas isotérmicas em duas temperaturas diferentes (uma fonte quente e uma fonte fria) e duas etapas adiabáticas conforme a Figura 6a. Considerando a massa do sistema fixa, o estado do sistema pode ser descrito por duas das três variáveis: temperatura (T), pressão (p) e volume (V) e no ciclo de Carnot estas são pressão e volume. Essa máquina pode retirar energia como calor de algum reservatório a alta temperatura, usar parte dessa energia para fornecer trabalho mecânico e, em seguida, descarregar o restante da energia como calor no reservatório com temperatura mais baixa (fonte fria), como mostrado na Figura 6b.

A máquina térmica fornece a eficiência máxima para uma máquina que opera entre um par de reservatórios térmicos, de acordo com a segunda lei da termodinâmica. A eficiência (η) é definida pela razão do trabalho realizado pela máquina (w) dividido pela quantidade de energia retirada como calor do reservatório quente (q_h), Equação 4. É importante observar que essa eficiência é independente do design específico da máquina ou da substância de trabalho.

Figura 6 – (a) perfil esquemático do ciclo de Carnot: expansão isotérmica reversível a temperatura mais alta T_h (etapa 1); expansão adiabática reversível de T_h para a temperatura mais baixa T_c (etapa 2); compressão isotérmica reversível em T_c (etapa 3); compressão adiabática reversível de T_h para T_c (etapa 4); A integral da linha corresponde ao trabalho mecânico obtido após o ciclo; (b) Ilustração da Máquina Térmica. Energia como calor (q_h) é retirada de um reservatório em T_h . A máquina fornece um trabalho (w) e entrega uma quantidade de energia como calor (q_c) ao reservatório a temperatura T_c .

Fonte: Autor

$$\eta = \frac{w}{q_h} = 1 - \frac{q_c}{q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (4)$$

Em analogia ao ciclo de Carnot para as máquinas térmicas com eficiência máxima para converter calor em trabalho mecânico em um sistema composto por dois reservatórios a diferentes temperaturas, a máquina ácido-base pode ser entendida como uma máquina operando entre um reservatório ácido e um reservatório básico (ou menos ácido) para fornecer trabalho elétrico, Figura 7a. Ao contrário da máquina térmica, o trabalho produzido não é devido ao fluxo de calor, mas ao fluxo de prótons e íons hidroxila. Em vez de operar em duas etapas

isotérmicas em temperaturas diferentes e duas etapas adiabáticas em um sistema fechado, a máquina ácido-base opera em duas etapas tamponadas e duas etapas isotérmicas em um sistema aberto.

Figura 7 – (a) Esquema ilustrativo do princípio de operação da máquina ácido-base com o fluxo de ácido (J_{HX}) do reservatório ácido e fluxo de base (J_{MOH}) do reservatório básico, permitindo a reação de neutralização; (b) O perfil esquemático das curvas de carga/descarga obtidas para uma máquina ácido-base com a integral de linha correspondendo à energia captada ou (trabalho elétrico) obtido após o ciclo eletroquímico.

Fonte: Autor

Do ponto de vista prático, esse sistema eletroquímico é constituído por dois eletrodos de inserção, um deles seletivo a prótons e outro bloqueador. O princípio de funcionamento pode ser entendido por meio da Figura 8 e segue a seguinte sequência: inicialmente, uma solução ácida é injetada na célula (etapa 1). Em seguida, os prótons são eletroinseridos no eletrodo seletivo, e outras espécies iônicas são inseridas no eletrodo oposto (etapa 2). A base é então

injetada na máquina para reação de neutralização (etapa 3). Finalmente, os prótons são eletrodesinseridos do eletrodo seletivo, e as outras espécies iônicas são eletrodesinseridas do eletrodo oposto (etapa 4). A solução neutralizada é descarregada em um ambiente adequado e outra solução ácida é injetada no sistema, para reiniciar o ciclo. Assim, o trabalho elétrico pode ser obtido a partir da área entre as curvas de carga e descarga em diferentes valores de pH, como mostrado no esquema da Figura 7b.

Figura 8 – Ciclo eletroquímico de funcionamento da máquina ácido-base.

Fonte: Adaptada de [38]

O perfil da curva de carga/descarga obtido para uma máquina ácido-base (Figura 7b) se assemelha ao perfil da curva de carga/descarga das baterias secundárias convencionais. Entretanto, o potencial associado à etapa de descarga (processo espontâneo) é maior que o potencial associado à etapa de carga (processo não-espontâneo), porque pelo menos um dos eletrodos é seletivo para apenas um dos íons (prótons) presentes na solução eletrolítica e a concentração de íons muda após a reação de neutralização. Assim, as máquinas ácido-base produzem trabalho elétrico equivalente à área entre as curvas de carga/descarga, o que as diferem das baterias secundárias convencionais (sistemas fechados e concentração de eletrólitos

constante durante os processos de carga/descarga) onde a área entre as curvas corresponde ao calor dissipado.

O trabalho elétrico obtido por meio da máquina ácido-base é devido à energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_{mist}), cuja contribuição majoritariamente é entrópica, pois estamos adicionando íons de uma solução concentrada em uma solução diluída resultando na alteração na concentração de prótons em diferentes soluções eletrolíticas. A eficiência da máquina ácido-base operando de maneira reversível (ε), então, pode ser definida, com base no que foi discutido para máquina térmica, como a razão entre o trabalho realizado pela máquina (no nosso caso agora é o ΔG) pela variação de entalpia de neutralização (ΔH_r) como na Equação 5 [38]:

$$\varepsilon = \frac{w}{\Delta H_r} = \frac{\Delta G}{\Delta H_r} = - \frac{FE_{rxn}}{\Delta H_r} \quad (5)$$

onde F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases, T é a temperatura e conhecida a força eletromotriz da célula eletroquímica (E_{rxn}), a eficiência da máquina pode ser estimada. Assim como para a eficiência da máquina térmica, que depende apenas das temperaturas nos reservatórios quente e frio, a eficiência da máquina proposta aqui depende apenas do pH nos meios ácido e neutro (ou menos ácido). No mesmo sentido, como a máquina térmica é independente do design específico da máquina ou da substância de trabalho, da Equação 5, podemos ver que a máquina ácido-base é independente da composição dos eletrodos e da solução eletrolítica (somente da atividade do próton nos meios ácido e neutro), uma vez que esta máquina opera, assim como no ciclo de Carnot, em um ciclo idealizado.

Dado que a eficiência do sistema é definida como a razão entre o trabalho e a entalpia de neutralização, os valores de eficiência indicam a fração da energia total associada à reação de neutralização convertida em trabalho elétrico. Portanto, o ciclo eletroquímico da máquina ácido-base não oferecerá uma eficiência máxima de 100%, uma vez que opera (como a máquina térmica) em um ciclo idealizado. Baseado nos sistemas e configurações propostas nesta tese, nos resultados obtidos será mostrado como usar o formalismo termodinâmico e as reações de inserção em eletrodos seletivos para determinação da E_{rxn} e, conseqüentemente, o trabalho elétrico e a eficiência da máquina.

1.3.3.2 Materiais e propriedades

Os materiais utilizados nas máquinas ácido-base não necessitam apresentar as mesmas propriedades eletroquímicas que os eletrodos de baterias secundárias. Os valores de potencial destas máquinas, durante a descarga, não são propriedades essenciais para o seu bom desempenho, visto que o trabalho elétrico de interesse depende dos potenciais envolvidos, tanto na etapa de carga, como na de descarga. Assim, se no estado carregado, o potencial da máquina ácido-base é baixo, mas a diferença de potencial durante as etapas de carga/descarga é alta, o trabalho elétrico resultante no final do ciclo será maior do que no caso de altos potenciais de descarga e pequenas diferenças no potencial de carga/descarga.

Por outro lado, pequena perda de energia associada aos sobrepotenciais, ausência de reações paralelas e alta variação de potencial em função da concentração da solução eletrolítica (nos estados de equilíbrio) são fatores relevantes quanto à escolha dos eletrodos. Desta forma, materiais de inserção que não apresentam altas densidades de energia (quando usados em baterias convencionais), devido aos baixos potenciais e à elevada massa molar, podem apresentar propriedades adequadas quando utilizados para o armazenamento eletroquímico de energia entrópica (gradiente de concentração). Desde que os eletrodos modificados possuam alta capacidade de carga e reversibilidade prática, estes materiais podem ser uma alternativa para as máquinas ácido-base.

Em seguida são mostradas as características básicas e propriedades adequadas para que um material possa ser usado no armazenamento eletroquímico de energia e que é objetivado nesta tese:

- a) O material deve ser eletroativo e apresentar estrutura que permita a inserção/desinserção seletiva de íons de forma prática e quimicamente reversível. Quanto menores os sobrepotenciais, maior a energia armazenada depois do ciclo completo de carga/descarga do dispositivo;
- b) A eletro-inserção/eletro-desinserção deve ocorrer de forma seletiva quanto à carga do íon. Os cátions e ânions em solução, ao serem inseridos/desinseridos nas etapas de carga e descarga, devem inserir em eletrodos diferentes na máquina. Esta seletividade garante a variação do potencial de equilíbrio ao trocar as soluções eletrolíticas;
- c) Mínima alteração na estrutura do eletrodo tende a aumentar a ciclabilidade do dispositivo.

- d) Os eletrodos devem apresentar uma alta capacidade de carga, garantindo um maior armazenamento de energia por ciclo. O acúmulo de energia entrópica não depende da energia (ou densidade de energia) transferida durante a etapa de descarga, visto que está associada ao ciclo completo de carga/descarga;
- e) Os íons inseridos nos eletrodos devem apresentar alta mobilidade, para diminuir os sobrepotenciais associados ao transporte de massa;
- f) A matriz hospedeira deve apresentar uma alta condutividade ou caminhos alternativos para o transporte eletrônico, visando diminuir a queda ôhmica dos eletrodos;
- g) Significativa variação do potencial em função da concentração de eletrólito (ou espécies iônicas que participam da reação eletroquímica). Os eletrodos positivo e negativo devem variar de forma oposta com a concentração das espécies iônicas em solução (e que participam do processo de eletro-inserção/eletro-desinserção);
- h) Baixo custo;
- i) Baixa toxicidade.

A seguir será feita uma breve discussão sobre as características e propriedades de algumas classes de materiais (e alguns materiais em específico) que se encaixam em boa parte destas propriedades exigidas e que foram usados como matrizes hospedeiras na preparação dos eletrodos para as diferentes configurações de máquinas ácido-base propostas e estudadas neste trabalho.

1.3.3.3 Policianometalatos: Análogos de azul da Prússia

O azul da Prússia (PB) é polímero inorgânico pertencente à classe de materiais denominados policianometalatos que existe em duas formas conhecidas, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, que consiste em cadeias $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$ em uma estrutura cúbica [41]. A baixa resistência à transferência de carga e alto coeficiente de difusão de íons potássio em sua estrutura garantem baixos sobrepotenciais durante a carga/descarga do PB [42], importante propriedade para utilização como eletrodo em máquinas ácido-base. Os canais na estrutura do PB, no entanto, não permitem ou dificultam a inserção dos íons Li^+ e Na^+ (solvatados em meio aquoso têm raios iguais a 2,37 e 1,83 Å, respectivamente), dificultando a aplicação destes materiais em baterias secundárias [43,44].

Modificações na estrutura do azul da Prússia são necessárias afim de estender sua utilização como matriz hospedeira para inserção de outros íons diferente do íon potássio. Os análogos do azul da Prússia (PBAs) são uma classe de materiais que despertaram interesse por possuir canais de inserção maiores que o do PB [45] e por causa de suas propriedades altamente desejáveis no armazenamento de energia em sistemas eletroquímicos: alta capacidade específica para inserção reversível de íons alcalinos e alcalinos terrosos, canais que permitem rápida condução iônica, mínima alteração estrutural durante a inserção iônica ao longo de vários ciclos e métodos de preparação relativamente simples por meio de precursores aquosos [46-49].

A reação eletroquímica para inserção dos íons em sua estrutura pode ser representada pela Equação 6, onde A é um íon de metal alcalino (ou alcalino terroso) e P e R são íons de metal de transição coordenados octaetricamente a seis ligantes cianeto via átomo de nitrogênio e carbono. As letras J e K representam os estados de oxidação dos metais P e R, respectivamente. O estado de oxidação J do metal P nos PBAs usados neste trabalho não mudam (o centro metálico P é eletroquimicamente inativo) na janela de potencial usada. O valor y é a fração de vacâncias do íon hexacianoferrato. A água, tanto zeolítica quanto coordenada a íons metálicos com ligação deficiente nas vacâncias, também pode estar presente [46]. As propriedades eletroquímicas dos PBAs são resultado da atividade redox de um (ou de ambos) íons de metal de transição na estrutura, acompanhada da interação entre os íons inseridos em sua estrutura cristalina [46]. Assim, a inserção do íon A na estrutura dos análogos do azul da Prússia acontece devido a compensação de carga como resultado da redução do centro metálico R^K para R^{K-1} .

Entre os PBAs, os análogos de azul da Prússia de Cobre e Níquel têm sido bastante estudados como matrizes hospedeiras em eletrodos positivos em meio aquoso em aplicação de baterias secundárias [47-53]. Na estrutura do hexacianoferrato de níquel (II) (NiHCF) e hexacianoferrato de cobre (II) (CuHCF), as pontes CN conectam os íons de ferro e o metal M ($M = Ni^{2+}, Cu^{2+}$) para criar uma estrutura cúbica de face centrada, Figura 9, que permite a inserção de íons alcalinos para o processo de compensação de carga como resultado da redução do Fe^{III} para Fe^{II} em suas estruturas. Os centros metálicos de cobre e níquel na janela de potencial usada para os experimentos eletroquímicos neste trabalho são eletroquimicamente inativos [46].

Figura 9 – Representação da estrutura do CuHCF e NiHCF.

Fonte: Adaptada de [54]

Nestes compostos de coordenação, os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} ocupam os sítios da rede cristalina substituindo os átomos de Fe como no PB. Cada átomo de ferro se coordena com seis átomos de carbono e cada átomo de níquel (ou cobre) com seis átomos de nitrogênio, para produzir uma rede de canais abertos em três eixos cristalográficos que permitem a inserção de cátions hidratados [50,51]. Com esses maiores canais para inserção, Cui *et al.* [50,51] mostraram que tanto o CuHCF como o NiHCF podem ser usados para inserção de íons K^+ e Na^+ em eletrólitos aquosos e, ainda, apresentar longos ciclos de vida, alta potência e boa eficiência energética, além do método de preparação destes materiais ser relativamente barato e simples. Desta forma, por atender boa parte das propriedades desejadas para aplicação nos dispositivos eletroquímicos propostos aqui nesta tese, optamos por usar estes dois PBAs como matrizes hospedeiras para preparação dos eletrodos positivos das configurações de Máquinas ácido-base que foram estudadas.

1.3.3.4 Polioxometalatos: Ácido Fosfomolibdico (PMA)

Os polioxometalatos (POMs) são clusters de óxidos metálicos termodinamicamente estáveis e que podem permitir a inserção de prótons em sua estrutura aniônica em dispositivos eletroquímicos [55,56]. Dentro da classe dos POMs, o ácido fosfomolibdico (PMA, $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}$) apresenta propriedades interessantes para aplicação em dispositivos eletroquímicos: excelente estabilidade térmica [57] e alta condutividade de prótons [36], o que tende a diminuir o sobrepotencial que se acumula durante os processos de carga/descarga e aumenta o armazenamento de energia. Este heteropoliânion pode ser representado pela estrutura

de Keggin como mostrado na Figura 10 em que o molibdênio é o metal de transição e as unidades octaédricas são compostas pelo PO_4 .

Figura 10 – Representação da estrutura de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$. Para o PMA: X = P, M = Mo e n = 3.

Fonte: Adaptada de [55]

O PMA sofre processos eletroquímicos reversíveis de múltiplos elétrons associados às reações de desproporção mostrados nas Equações 7, 8 e 9, permitindo, assim, rápida eletro-inserção de prótons durante reações eletroquímicas [58]. A inserção de prótons na estrutura deste heteropoliânion acontece para compensar a carga envolvida na mudança do estado de oxidação do molibdênio como mostrado nas reações abaixo. Além disso, o PMA é altamente estável em meio ácido e exibe alta densidade de carga negativa, o que o torna um ótimo candidato para aplicação como matriz hospedeira na preparação de eletrodos para as máquinas ácido-base, uma vez que desejamos obter energia da variação de pH (gradiente de prótons) durante o processo de neutralização. No entanto, a alta solubilidade do PMA e de outros polioxometalatos em meio aquoso impede sua aplicação direta na eletroquímica do estado sólido. Assim, uma estratégia para superar esse problema é preparar materiais compósitos híbridos como foi feito e será mostrado neste trabalho.

1.3.3.5 Máquina ácido-base utilizando luz solar

Outra alternativa para o desenvolvimento das máquinas ácido-base consiste na utilização de eletrodos constituídos de TiO_2 (fotoânodo) e polioxometalatos durante a neutralização, evitando o uso de eletrodos seletivos à ânions e aumentando o armazenamento de energia devido ao aumento de entropia parcial de cátions e/ou prótons, juntamente com a conversão de energia solar em energia elétrica.

Usando um sistema composto por um conjunto de baterias interconectadas consistindo de eletrodos à base de PMA, CuHCF , TiO_2 e Pt para reações de inserção/desinserção de prótons, inserção/desinserção de íons potássio, fotooxidação da água e reação de redução de oxigênio (RRO), respectivamente, nosso grupo mostrou que é possível uma configuração de uma máquina ácido-base fotoassistida em cinco etapas para neutralização de uma solução produzindo uma quantidade de trabalho elétrico igual a 102 kJ por mol de íons eletroinseridos para baixa densidade de corrente utilizada ($5 \mu\text{A cm}^{-2}$) [59]. Aqui, nesta tese, além da aplicação dos eletrodos sintetizados e preparados em configurações de máquinas ácido-base compostas pelos PBAs e o PMA, propomos, também, uma configuração para reduzir o número de etapas no funcionamento da máquina ácido-base fotoassistida utilizando apenas o eletrodo seletivo a íons alcalinos, a platina para a RRO e substituímos o fotoânodo de TiO_2 pelo correspondente dopado com nitrogênio ($\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$) para utilização de luz na região do visível em substituição ao ultravioleta da máquina fotoassistida. Assim, em adição à aplicação de diferentes configurações das máquinas ácida-base e o estudo cinético e termodinâmico dos processos de inserção dos íons no eletrodos seletivos usados, propomos, também, um modelo eletroquímico no domínio de frequência para estudo de reações de inserção iônica em máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul que permite obter e avaliar parâmetros cinéticos e termodinâmicos para melhorar o desempenho desses dispositivos, garantindo assim que a obtenção de energia seja eficiente e que a preservação ambiental seja estimulada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigação e aplicação eletroquímica de polioxometalatos e análogos de azul da Prússia com propriedades adequadas em Máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul em diferentes configurações, para obtenção de energia a partir da neutralização de soluções ácidas.

2.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar e preparar polioxometalatos e análogos de azul da Prússia;
- b) Determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos, visando a preparação de sistemas eletroquímicos que apresentem baixos sobrepotenciais;
- c) Determinar propriedades eletroquímicas no estado de equilíbrio para diferentes valores de pH e concentração de íons em solução;
- d) Usar o formalismo termodinâmico para determinação do trabalho elétrico e da eficiência dos dispositivos eletroquímicos estudados;
- e) Determinar as propriedades de armazenamento de carga e ciclabilidade em diferentes soluções eletrolíticas;
- f) Propor um modelo físico-químico para estudo de reações de inserção e determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos a partir do mesmo;
- g) Aproveitar a energia entrópica e energia solar a partir da mesma configuração de máquina ácido-base.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção dos materiais e preparação dos eletrodos

Para obtenção dos eletrodos de filme fino, o método camada-por-camada (ou LBL do inglês) e substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com índio (ITO Aldrich, $15 \leq R \leq 25 \Omega \text{ cm}^2$) foram usados. O eletrodo PMA/PAH foi obtido utilizando o substrato de ITO (1 cm^2), que foi imerso em solução de ácido fosfomolibdico (PMA, 5 g L^{-1} e $\text{pH} = 2$) e polialilamina (PAH, $1,6 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2$), alternadamente por 1 min, utilizando um MARCONI MA 765 dip coater como mostrado na Figura 11. As velocidades de imersão e emersão foram 80 e 5 mm min^{-1} , respectivamente. Este procedimento foi realizado 15 vezes, produzindo um filme fino de 15 bicamadas. A polialilamina foi utilizada para contornar (ou diminuir) a solubilidade em meio aquoso do polioxometalato utilizado, uma vez que a carga elétrica oposta entre essas substâncias permitiu o crescimento do filme sob o substrato.

O eletrodo de hexacianoferrato de cobre (II) ($\text{CuHCF} - \text{NaCu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot w\text{H}_2\text{O}$) foi preparado usando um substrato de ITO (1 cm^2), que foi alternadamente imerso em solução aquosa de 20 mM de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e em solução aquosa de 20 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Aldrich), respectivamente; cada imersão durou 1 min. As velocidades de imersão e emersão foram 80 e 5 mm min^{-1} , respectivamente. Este procedimento, assim como para o eletrodo PMA/PAH, foi realizado 15 vezes, produzindo um filme fino de 15 bicamadas que em seguida foi colocado em uma estufa a vácuo a 75°C por 12 horas, Figura 11.

Figura 11 – Esquema da preparação dos eletrodos pelo método camada-por-camada.

Fonte: Autor

O pó do CuHCF foi sintetizado pelo método de co-precipitação [60]. Para a obtenção do mesmo, 100 mL de uma solução de 20 mM de $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e 100 mL de uma solução de 20 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ foram simultaneamente e lentamente adicionados a 200 mL de água deionizada a uma razão estequiométrica constante. A reação destes precursores em

água permitiu a obtenção de um precipitado que foi filtrado, lavado com água e seco em estufa a vácuo a 120 °C.

O material de hexacianoferrato de níquel (II) (NiHCF) foi sintetizado pelo mesmo método usado na obtenção do pó do CuHCF. Para este fim, 100 mL de uma solução contendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich) a 27,17 mM e 100 mL de uma solução 25 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Acros Organics) foram simultaneamente e lentamente adicionados a 200 mL de água deionizada a uma relação estequiométrica constante. Estes precursores foram deixados reagir em água e o precipitado foi filtrado, lavado com água e seco a 120 °C sob vácuo.

O eletrodo de NiHCF ($\text{KNi}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot w\text{H}_2\text{O}$) foi preparado misturando-se o sólido correspondente com carbono black (Super P[®] conductive, 99%) e fluoreto de polivinilideno (PVDF, Teflon) na proporção 80:10:10. A mistura foi dispersa em 1-metil-2-pirrolidona (0,3 mL para cada 100 mg da mistura de sólidos, Sigma-Aldrich). A dispersão foi então agitada por 12 horas e depositada em tecido de carbono. O eletrodo foi seco a 80 °C por um dia. A área geométrica foi de 1 cm².

O eletrodo de ácido fosfomolibdico e carbono (PMA) foi preparado combinando $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), Carbono black (Super P[®] conductive, 99%) e fluoreto de polivinilideno (PVDF, Teflon) na proporção de 60:25:15. Carbono black e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a 3 mL de álcool isopropílico, que foi seguido por sonicação durante 30 min e agitado durante um dia. Finalmente, adicionou-se PVDF a esta dispersão e agitou-se durante 2 h. A dispersão resultante foi depositada em tecido de carbono e seca a 80 °C durante um dia. A área geométrica do eletrodo foi de 1 cm².

O material $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ foi obtido pela adição lenta de 6 mL de uma solução aquosa de NH_4OH (0,9 g mL⁻¹, Sigma-Aldrich) à solução de 12 mL de isopropóxido de titânio (IV) (0,96 g mL⁻¹, Sigma-Aldrich) sob vigorosa agitação a uma taxa de 1 mL min⁻¹. A mistura resultante foi agitada por 1 hora. Em seguida, uma dispersão gelatinosa branca foi formada e esta foi mantida em descanso por 16 horas. Essa dispersão foi aquecida a 100 °C por 4 horas e o sólido branco resultante foi submetido a calcinação em cadinho de porcelana sob fluxo de ar sintético (50 mL min⁻¹). Primeiramente, a amostra foi aquecida a uma taxa de 2 °C min⁻¹ até 150 °C e permaneceu nesta temperatura por 1 hora. Depois disso, a amostra continuou aquecendo, na mesma taxa de aquecimento, até atingir 450 °C e permaneceu nesta temperatura por 2 horas, resultando em um sólido amarelo pálido denominado $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

Os eletrodos de TiO_2 (Degussa, P-25) e $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ foram preparados pela mistura dos pós de TiO_2 (Degussa, P-25) e $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, respectivamente, com carbono black (Super P® Conductive, 99+ %) e poli(floreto de vinilidona) (PVDF, Aldrich) na proporção 80:10:10. As misturas foram dispersas em 1-metil-2-pirrolidona (0,3 mL para cada 100 mg da mistura de sólidos, Sigma-Aldrich). As dispersões resultantes foram agitadas por 24 h e depositadas em 1 cm^2 de tecido de carbono. Os eletrodos foram secos a 80 °C por 1 dia.

Os eletrodos de filme fino PMA/PAH e CuHCF foram usados na primeira configuração de máquina ácido-base descrita. Este último, também, foi utilizado nos experimentos para prova de conceito do modelo eletroquímico proposto. Para os experimentos envolvendo a segunda configuração da máquina ácido-base discutida (máquina ácido-base com feedback salino), os eletrodos de tintas do PMA e NiHCF depositadas em substrato de tecido de carbono foram utilizados. Os eletrodos de CuHCF (filme fino), $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (tinta em tecido de carbono) e platina (área geométrica 2 cm^2) foram usados nos experimentos da configuração da máquina ácido-base que envolve uma etapa foto-eletroquímica (máquina ácido-base foto-assistida).

3.2 Medidas de caracterização

A análise morfológica dos eletrodos PMA, NiHCF e $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ e as medidas de espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV/Zeiss mod. EVO 50/Cambridge UK) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX/IXRF Systems mod. 500 Digital Processing/Houston EUA). O pó do material $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ foi caracterizado por medida de difração de raios X (DRX), realizada em um difratômetro Siemens D5005 com radiação Cu- K_α monocromática em uma faixa com 2θ de 20° a 80°. A análise morfológica dos eletrodos PMA/PAH e CuHCF foi realizada em estudos anteriores do nosso grupo [39,61]. Da mesma maneira que o padrão de difração de raios X destes e do NiHCF.

3.3 Medidas eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um Autolab PGSTAT30 potenciostato/galvanostato acoplado a um módulo de impedância e software de aquisição Nova 1.11. Uma célula eletroquímica contendo três eletrodos foi utilizada para o estudo dos eletrodos individualmente: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo. Para o estudo das células unitárias (ou células “completas”) foram utilizados apenas dois eletrodos: eletrodo positivo e eletrodo negativo; escolhidos com base nos resultados eletroquímicos obtidos para

cada um dos eletrodos separadamente. Antes de cada medida a célula eletroquímica era desaerada com fluxo de gás nitrogênio (N_2) 99,99% durante 15 minutos (exceto os experimentos de RRO, que foi usado oxigênio (O_2)).

Um fio de platina com área geométrica de 2 cm^2 e $Ag/AgCl$, $KCl_{(sat)}$ foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Nos experimentos de fotooxidação foi utilizado um fio de ouro como contra eletrodo. Para os experimentos envolvendo variação no pH e nas concentrações de íon sódio ou íon potássio, soluções eletrolíticas de HCl (Sigma-Aldrich), H_2SO_4 (Sigma-Aldrich), $NaCl$ (Sigma-Aldrich), K_2SO_4 (Sigma-Aldrich) e Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich) foram trocadas por meio de uma bomba peristáltica de quatro canais modelo BT100-1F adquirida da LongerPump em uma célula eletroquímica com conexão para entrada e saída de solução. O estudo de Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado entre 100 kHz e 10 mHz e amplitude *ac* de 5 mV. Para o estudo do eletrodo $TiO_{2-x}N_x$, a faixa de frequência utilizada foi de 100 kHz até 1 mHz. O software Mapple foi usado para ajustar os diagramas de Nyquist.

Para os experimentos de RRO, dois eletrodos de platina de 2 cm^2 foram utilizados como eletrodo de trabalho e contra eletrodo e o $Ag/AgCl$, $KCl_{(sat)}$ como eletrodo de referência. Para os experimentos de fotooxidação, eletrodos de TiO_2 e $TiO_{2-x}N_x$ foram imersos em uma solução aquosa de 1,58 M de Na_2SO_4 e $pH = 6$ para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), sob radiação na faixa de 385 nm até 740 nm e intensidade da luz de $256,09\text{ mW cm}^{-2}$ usando um Xenon Light Source MAX – 303 Asahi Spectra em direção à célula eletroquímica ao mesmo tempo que eram realizadas as medidas eletroquímicas no pontenciostato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Máquina ácido-base

4.1.1 Formalismo Termodinâmico

Para determinar o trabalho máximo obtido a partir da máquina ácido-base, podemos imaginar uma máquina idealizada que opera em quatro etapas conforme mostrado na Figura 12. Este sistema eletroquímico opera em ciclos e cada ciclo envolve a injeção de águas residuais na máquina na etapa 1; inserção seletiva de prótons em um eletrodo e desinserção de íons de metais alcalinos do outro eletrodo na etapa 2; adicionando uma base à máquina na etapa 3 (etapa de neutralização); e desinserção de prótons do primeiro eletrodo e inserção seletiva de íons de metais alcalinos no segundo eletrodo na etapa 4. Duas dessas etapas são as etapas eletroquímicas reversíveis, isotérmicas e tamponadas. A solução resultante deve ser descarregada em um ambiente adequado e mais águas residuais ácidas podem ser adicionadas à máquina ácido-base para repetir o ciclo várias vezes.

Figura 12 – Esquema do princípio de funcionamento da máquina ácido-base.

Fonte: Autor

Usando eletrodos para inserir prótons e íons sódio, podemos resumir as reações eletroquímicas da seguinte forma. Em meio ácido, as etapas relativas à desinserção do íon sódio (Equação 10) e inserção de prótons (Equação 11) nos eletrodos positivo M_1 e negativo M_2 , respectivamente, são não-espontâneas:

Por outro lado, as etapas relativas à inserção de íons sódio (Equação 12) e desinserção de prótons (Equação 13) após a adição de base (em meio neutro) são espontâneas:

Assim, prótons e íons sódio são removidos de soluções concentradas e adicionadas às soluções diluídas após o ciclo, e a energia livre de mistura fornece o trabalho útil máximo a temperatura e pressão constantes. Embora as entalpias de mistura e neutralização possam contribuir para elevar o trabalho útil, a contribuição é quase totalmente associada à entropia de mistura.

Esta máquina eletroquímica proposta opera entre um reservatório contendo ácido (simulando as águas residuais ácidas) adicionado à máquina e um reservatório que injeta base para neutralizar a solução ácida. Assim, propomos um modelo termodinâmico para a máquina idealizada com base na energia livre de reações eletroquímicas (ΔG_r) e das forças eletromotrizes (fem) em meios ácido e neutro.

Os potenciais de redução E_1 e E_2 das reações eletroquímicas

são mostrados nas Equações (16) e (17):

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{NaM_1}}{a_{M_1} a_{Na^+}} \right) \quad (16)$$

$$E_2 = E_2^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{HM_2}}{a_{M_2} a_{H^+}} \right) \quad (17)$$

onde E_1° e E_2° são os respectivos potenciais padrão, R é a constante dos gases, T é a temperatura e F é a constante de Faraday. Os termos a_{NaM_1} , a_{M_1} , a_{Na^+} , a_{HM_2} , a_{M_2} e a_{H^+} são as atividades de M_1 com íon sódio inserido, do M_1 , do íon sódio, do M_2 com próton inserido, do M_2 e do próton, respectivamente. Portanto, a força eletromotriz da célula completa em meio ácido ($E_{rxn}^a = E_2 - E_1$) e em meio neutro ($E_{rxn}^n = E_1 - E_2$) corresponde a:

$$E_{rxn}^a = E_{rxn}^{\circ,a} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{M_1}^a a_{HM_2}^a a_{Na^+}^a}{a_{NaM_1}^a a_{M_2}^a a_{H^+}^a} \right) \quad (18)$$

$$E_{rxn}^n = E_{rxn}^{\circ,n} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{NaM_1}^n a_{M_2}^n a_{H^+}^n}{a_{M_1}^n a_{HM_2}^n a_{Na^+}^n} \right) \quad (19)$$

onde $E_{rxn}^{\circ,a} (= E_2^\circ - E_1^\circ)$ e $E_{rxn}^{\circ,n} (= E_1^\circ - E_2^\circ)$ são as fem em meios ácido e neutro, respectivamente. Os sobrescritos "a" e "n" indicam a atividade das espécies em meios ácido e neutro (ou menos ácido), respectivamente. Para um sistema idealizado após o ciclo, a soma das equações (18) e (19) fornece a Equação (20):

$$E_{rxn}^a + E_{rxn}^n = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{Na^+}^n a_{H^+}^a}{a_{Na^+}^a a_{H^+}^n} \right) \quad (20)$$

consideramos que as atividades do ânion e da matriz hospedeira em meios ácido e neutro não são uma função do pH ou pNa ($= -\log(a_{Na^+})$) nesse modelo idealizado, e que essas atividades são canceladas quando as equações (18) e (19) são somadas porque a força iônica permanece constante após a neutralização.

Nesse caso, a energia livre de mistura da solução ácida e básica (ΔG_{mist}) corresponde à energia livre de reação (eletroquímica). O trabalho máximo por mol (n) de íons inseridos, $w_{máx}$, pode ser determinado de acordo com a Equação abaixo:

$$w_{máx} = \frac{\Delta G_{mist}}{n} = \frac{1}{n} \left(\int_0^n \Delta G_r^a dn + \int_0^n \Delta G_r^n dn \right) = -\frac{F}{n} \left(\int_0^n E_{rxn}^a dn + \int_0^n E_{rxn}^n dn \right) \quad (21)$$

onde ΔG_r^a e ΔG_r^n são as energias livres das reações (eletroquímicas) nos meios ácido e neutro, respectivamente. Considerando que o processo eletroquímico reversível é isotérmico à temperatura T e em meio tamponado e, ainda, que a atividade do íon sódio permanece constante para cada uma das etapas eletroquímicas (grande volume da solução eletrolítica em comparação com o número de sítios disponíveis nas matrizes hospedeiras faz com que os valores da

atividade permaneça virtualmente constante nas etapas 2 e 4), os valores de $w_{m\acute{a}x}$ podem ser determinados de acordo com a Equação (22):

$$\begin{aligned} w_{m\acute{a}x} &= -F(E_{rxn}^a + E_{rxn}^n) = -RT \ln \left(\frac{a_{Na^+}^n a_{H^+}^a}{a_{Na^+}^a a_{H^+}^n} \right) = RT \ln \left(\frac{a_{Na^+}^a}{a_{Na^+}^n} \right) + RT \ln \left(\frac{a_{H^+}^n}{a_{H^+}^a} \right) \\ &= \Delta G_{mist,1} + \Delta G_{mist,2} = w_{m\acute{a}x,1} + w_{m\acute{a}x,2} \end{aligned} \quad (22)$$

onde $\Delta G_{mist,1}$ e $\Delta G_{mist,2}$ são as contribuições para ΔG_{mist} associadas à mudança nas atividades dos íons sódio e prótons, respectivamente. Enquanto isso, o trabalho prático total por mol de íon eletroinserido (w_p) é dado pela integral de linha:

$$w_p = \frac{F}{q_{m\acute{a}x}} \oint \Delta E(q) dq = \frac{F}{q_{m\acute{a}x}} \oint E_{p,1}(q) dq + \frac{F}{q_{m\acute{a}x}} \oint E_{p,2}(q) dq = w_{p,1} + w_{p,2} \quad (23)$$

onde $E_{p,1}$ e $E_{p,2}$ são os potenciais associados à inserção iônica/deinserção para os eletrodos M_1 e M_2 , respectivamente, que podem ser determinados experimentalmente. Além disso, ΔE corresponde à diferença entre os potenciais $E_{p,1}$ e $E_{p,2}$, $q_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima associada aos prótons eletroinseridos em meio ácido, q é a carga envolvida nas reações faradaicas e $w_{p,1}$ e $w_{p,2}$ são os trabalhos práticos por mol de íons eletroinseridos associados à inserção de íons sódio e próton, respectivamente.

Podemos usar as equações (22) e (23) para determinar a eficiência máxima ($\varepsilon_{m\acute{a}x}$) relacionada à máquina ácido-base idealizada e a eficiência prática associada à máquina ácido-base prática (ε_p),

$$\begin{aligned} \varepsilon_{m\acute{a}x} &= \frac{w_{m\acute{a}x}}{\Delta H_r} = -\frac{F(E_{rxn}^a + E_{rxn}^n)}{\Delta H_r} = \frac{RT \ln \left(\frac{a_{Na^+}^n a_{H^+}^a}{a_{Na^+}^a a_{H^+}^n} \right)}{\Delta H_r} \\ &= \frac{RT \ln \left(\frac{a_{Na^+}^a}{a_{Na^+}^n} \right)}{\Delta H_r} + \frac{RT \ln \left(\frac{a_{H^+}^n}{a_{H^+}^a} \right)}{\Delta H_r} = \varepsilon_{m\acute{a}x,1} + \varepsilon_{m\acute{a}x,2} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \frac{w_p}{\Delta H_r} = \frac{F}{q_{m\acute{a}x} \Delta H_r} \oint \Delta E(q) dq = \frac{F}{q_{m\acute{a}x} \Delta H_r} \oint E_{p,1}(q) dq + \frac{F}{q_{m\acute{a}x} \Delta H_r} \oint E_{p,2}(q) dq \\ &= \frac{w_{p,1}}{\Delta H_r} + \frac{w_{p,2}}{\Delta H_r} = \varepsilon_{p,1} + \varepsilon_{p,2} \end{aligned} \quad (25)$$

onde $\varepsilon_{m\acute{a}x,1}$ e $\varepsilon_{p,1}$ s\~ao as contribui\~c\~oes associadas \~a altera\~c\~ao na atividade do \~ion s\~odio, $\varepsilon_{m\acute{a}x,2}$ e $\varepsilon_{p,2}$ s\~ao as contribui\~c\~oes associadas \~a altera\~c\~ao na atividade do pr\~oton e ΔH_r \~e a entalpia de neutraliza\~c\~ao ($-55,8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dado que as efici\~encias s\~ao definidas como a raz\~ao entre o trabalho e a entalpia de neutraliza\~c\~ao, os valores de efici\~encia indicam a fra\~c\~ao da energia total associada \~a rea\~c\~ao de neutraliza\~c\~ao convertida em trabalho el\~etrico.

Podemos, desta maneira, determinar as faixas de pH e pNa mais adequadas para funcionamento da m\~aquina com base nas efici\~encias de convers\~ao de energia mais baixa e mais alta. As efici\~encias da convers\~ao de energia em trabalho el\~etrico associadas apenas \~a altera\~c\~ao nas atividades de \~ions s\~odio e pr\~otons em solu\~c\~ao s\~ao dadas por:

$$\varepsilon_1 = \frac{w_{p,1}}{w_{m\acute{a}x,1}} \quad (26)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{w_{p,2}}{w_{m\acute{a}x,2}} \quad (27)$$

$$\varepsilon = \frac{w_p}{w_{m\acute{a}x}} \quad (28)$$

4.1.2 Eletrodo Positivo: CuHCF

Antes da prova de conceito da m\~aquina \~acido-base completa \~e importante o estudo de cada um dos eletrodos separadamente. A Figura 13 mostra a imagem de MEV e o padr\~ao de DRX do filme fino e do p\~o do CuHCF obtido em trabalho anterior em nosso laborat\~orio [39,61]. O filme do CuHCF (Figura 13a) mostrou precipita\~c\~ao regular do an\~alogo do azul da Pr\~ussia de cobre, demonstrando que o m\~etodo camada-por-camada permite a precipita\~c\~ao controlada das nanop\~articulas de CuHCF com distribui\~c\~ao de tamanho em torno de 100 nm. Al\~em disso, os tr\~es picos de difra\~c\~ao observados no padr\~ao de DRX do filme CuHCF, $17,5^\circ$, $35,5^\circ$ e $45,7^\circ$, referem-se aos planos (200), (400) e (511) e comparados ao padr\~ao de DRX do p\~o do CuHCF sintetizado \~e verificado que o filme fino exibiu a mesma fase cristalina que o p\~o (estrutura c\~ubica de face centrada – CFC). Os picos com asteriscos observados no difratograma do filme fino s\~ao relacionados ao substrato ITO. Baseado na morfologia observada na imagem de MEV, optamos por este m\~etodo para a obten\~c\~ao do eletrodo CuHCF antes das medidas eletroqu\~imicas e, tamb\~em, porque esta estrutura cristalina verificada por DRX pode permitir a eletro-inser\~c\~ao/eletro-desinser\~c\~ao quimicamente revers\~ivel dos \~ions s\~odio hidratados a partir das solu\~c\~oes eletrol\~iticas \~acida e neutra, que \~e uma importante caracter\~istica para aplica\~c\~ao de um material em uma m\~aquina \~acido-base.

Figura 13 – (a) Imagem de MEV do filme do CuHCF; (b) Padrão de DRX do pó e do filme fino do CuHCF.

Fonte: Adaptada de [39] e [61]

Escolhido o método de obtenção do eletrodo, este foi preparado e utilizado para realização das medidas eletroquímicas. O perfil potenciodinâmico da densidade de corrente (j = corrente/área geométrica) normalizada pela densidade de corrente máxima ($j_{\text{máx}}$) para o filme fino CuHCF em solução eletrolítica de NaCl ($pNa = 1,1$) em valores de pH de 1, 2, 3, 4 e 6 (ajustados com adição sucessiva de HCl) e velocidade de varredura (v) de 10 mV s^{-1} é mostrado na Figura 14a. A pequena diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico indicam a baixa irreversibilidade da reação neste eletrodo, que é associado com a rápida transferência de carga na interface. Além disso, a espessura da matriz hospedeira garante que o transporte de massa seja rápido durante a eletro-inserção/eletro-desinserção dos íons sódio. A mudança de pH = 1 para pH = 6 provoca uma mudança quase insignificante nos potenciais de pico, indicando mínima ou nenhuma participação dos prótons no mecanismo de compensação de carga nesta

faixa de pH e para $pNa = 1,1$ e o mecanismo pode ser associado a eletro-inserção/eletro-desinserção de íons sódio na estrutura do CuHCF para compensar a transferência eletrônica envolvida no processo de redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , Equação 29.

Figura 14 – Perfil potenciodinâmico $j/j_{\max}$ para o eletrodo CuHCF em solução eletrolítica com: (a) 10 mM de NaCl em pH = 1 (—), 2 (—), 3 (—), 4 (—) e 6 (—). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; (b) 32 mM (—), 100 mM (—), 316 mM (—) e 1 M de NaCl (—) em pH = 6; (c) 10 mM (—) e 3,16 M de NaCl (—). (d) Voltamogramas cíclicos do primeiro (—●—) e centésimo (—) ciclo em $pNa = 2$ e pH = 1 e do primeiro (—●—) e centésimo (—) ciclo em $pNa = 1,1$ e pH = 6. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autor

A Figura 14b mostra o perfil potenciodinâmico de $j/j_{\max}$ em pH = 6 e em 32, 100, 316 e 1000 mM de NaCl e na Figura 14c com concentração de NaCl de 0,01 e 3,16 M em pH = 6 a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A variação na concentração de íons sódio (para o mesmo valor de pH) provoca um deslocamento dos potenciais de pico relacionados à inserção/desinserção dos íons sódio,

demonstrando a seletividade deste eletrodo a este íon alcalino e sugerindo sua total (ou em maior parte) participação no mecanismo de compensação de carga. Os voltamogramas cíclicos para o primeiro e o centésimo ciclo em $pNa = 2$ e $pH = 1$ bem como em solução com $pNa = 1,1$ e $pH = 6$ a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ são apresentados na Figura 14d. Estas condições de pNa e pH para ciclabilidade do eletrodo foram escolhidas porque estas serão as condições experimentais utilizadas para simulação da neutralização da solução ácida de HCl com NaOH como prova de conceito da máquina ácido-base completa. Pequenas variações no perfil da densidade de corrente normalizada são observadas e a eficiência coulômbica muda de 100 % para 97,5 % do primeiro para o centésimo ciclo para as condições em que $pNa = 2$ e $pH = 1$ e permanece praticamente constante e igual a 99,5 % em $pNa = 1,1$ e $pH = 6$.

Com base nos voltamogramas exibidos nas Figuras 14b e 14c, a média entre os potenciais de pico de redução e oxidação foram plotados em função do logaritmo da atividade dos íons sódio e estes dados são apresentados na Figura 15. Além disso, no mesmo gráfico, é mostrado o potencial rise, isto é, a variação do potencial para diferentes concentrações em um mesmo estado de carga [62] uma vez que esta é uma das propriedades exigidas para dispositivos que armazenam energia por meio do gradiente de concentração. O comportamento linear com coeficiente angular de 53,9 mV (para a média entre os potenciais de pico) e 54,6 mV (para o potencial rise) por unidade logarítmica da atividade de íon sódio são bem próximos daquele previsto pela equação de Nernst (59,1 mV por unidade logarítmica a 298,15 K) para inserção do íon sódio no filme fino de CuHCF. Estes dados estão em concordância com a literatura [54,63] e são essenciais para máquina ácido-base fornecer trabalho elétrico depois do ciclo uma vez que íons devem ser removidos da solução mais concentrada de NaCl (inserido no eletrodo em alto potencial) e adicionado em solução de NaCl mais diluída (desinserido do eletrodo em baixo potencial).

Figura 15 – Variação do potencial de pico médio ($\bar{E}$, $\circ$) entre os potenciais de pico de redução e de oxidação, e do potencial rise (E_{rise} , $\bullet$) para $q/q_{\text{máx}} = 0,30$ em função do pNa.

Fonte: Autor

Diferentes cátions das soluções eletrolíticas podem ser coinseridos nos análogos de azul da Prússia [64-66] e, por isso, investigamos a possibilidade de cointercalação de íon sódio e próton por meio da quantidade relativa de ferro e sódio pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o eletrodo CuHCF eletrorreduzido em 0,45 V (em pNa = 1,1 e pH = 6, Figura 16a) e em 0,40 V (em pNa = 2,0 e pH = 1, Figura 16b). Com base na análise de EDS, a razão estequiométrica relacionada à quantidade de sódio e ferro decresce de 2,2 em pNa = 1,1 e pH = 6 para 1,9 em pNa = 2,0 e pH = 1. Esses resultados apontam, pelo menos qualitativamente ou semi-quantitativamente, que os íons sódio participaram do processo de compensação de carga em pH = 6 (como mencionado acima) e sugerem uma pequena inserção de prótons no eletrodo em pH = 1. A maior participação de íons sódio em pH = 1 pode estar associada e/ou ser explicada, possivelmente, pela maior energia livre para remover a camada de hidratação do próton, mesmo para a concentração de prótons 10 vezes maior que a concentração de íons sódio em solução [64].

Figura 16 – Espectros de EDS do eletrodo CuHCF eletrorreduzido em: (a) pNa = 1,1 e pH = 6 e (b) pNa = 2,0 e pH = 1.

Fonte: Autor

É importante mencionar que a pequena inserção de prótons no eletrodo CuHCF imerso na solução ácida contendo NaCl não é um obstáculo para a máquina proposta aqui, pois apenas o processo de desinserção deve ocorrer em meio ácido. A conversão de energia pode ocorrer mesmo se os íons sódio inseridos no eletrodo forem quimicamente (e não eletroquimicamente) trocados com prótons presentes na solução (desinserção química dos íons sódio entre as etapas 1 e 2) porque (i) os íons sódio são transferidos de uma solução concentrada de NaCl em meio neutro para uma solução diluída de NaCl em meio ácido após o ciclo e (ii) o potencial elétrico associado à desinserção eletroquímica de prótons é menor quando comparado ao potencial elétrico associado à inserção eletroquímica de íons sódio como veremos a seguir nas curvas de inserção/desinserção obtidas a partir da cronopotenciometria.

A janela de potencial usada para obtenção das curvas de carga/descarga foi escolhida com base nos voltamogramas cíclicos mostrados anteriormente. O uso da densidade de corrente

de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ garantiu sobrepotenciais mínimos e um aumento da eficiência da máquina. Os perfis das curvas de carga/descarga envolvendo as semi-reações separadamente foram estudadas para melhorar nossa compreensão de como a célula completa deve funcionar e como cada eletrodo contribui para a conversão de energia. Considerando que o trabalho elétrico obtido é associado à variação de pNa, as Figuras 17a e 17c mostram as curvas para inserção/desinserção de íon sódio no eletrodo CuHCF em várias concentrações deste íon em (a) pH = 6 e (c) pH = 1. A carga foi normalizada pela carga eletroinserida máxima ($q_{\text{máx}}$). Os valores de $w_{p,1}$ foram determinados multiplicando a constante de Faraday pela área entre as curvas de inserção iônica (em solução com alta concentração de NaCl) e de desinserção iônica (em solução com baixa concentração de NaCl). Esses valores do trabalho prático por mol de íons eletroinseridos para as inúmeras combinações de pNa são mostrados nas Figuras 17b e 17d.

Figura 17 – Curvas de inserção/deinserção para o eletrodo CuHCF em (—) pNa = 2,0, (—) pNa = 1,6, (—) 1,1, (—) 0,6, (—) 0,2 em (a) pH = 6 e (c) pH = 1, $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Trabalho elétrico prático em função das diferentes combinações de pNa em (b) pH = 6 e (d) pH = 1.

Fonte: Autor

O valor de $8,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi obtido quando o pNa aumentou de 0,2 para 2,0 para solução com $\text{pH} = 6$ e $7,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando o pNa mudou de 0,6 para 2,0 em $\text{pH} = 1$. A região em cor preta na Figura 17b representa um trabalho de -380 J mol^{-1} para mudança de pNa de 1,5 para 2,0 indicando que para esta combinação de pNa não temos obtenção de trabalho elétrico a partir da máquina. Estes valores de w mostram que é possível a obtenção de trabalho elétrico a partir do gradiente de concentração de NaCl quando usamos o eletrodo CuHCF em determinadas combinações de pNa. Com base na energia livre de mistura obtida da máquina ácido-base idealizada e nos valores de $w_{p,1}$ (Figuras 17b e 17d), as Figuras 18a e 18b representam as eficiências máxima ($\varepsilon_{máx,1}$) e prática ($\varepsilon_{p,1}$) (Equações (24) e (25), respectivamente) para inserção/desinserção de íons sódio em todas as combinações de cologarítimos de concentração de íons sódio com $\text{pH} = 6$ e $\text{pH} = 1$, respectivamente.

A partir destes valores de $\varepsilon_{máx,1}$ e $\varepsilon_{p,1}$ podemos determinar (usando a Equação 26) a eficiência de conversão de energia (ε) para todas as combinações de concentrações de íons sódio estudadas para $\text{pH} = 6$ e $\text{pH} = 1$. Os valores de ε em função do cologarítimo da concentração de íon sódio são mostradas, ainda, nas Figuras 18c e 18d. Os valores de ε_1 dependem da relação entre a perda de energia associada aos sobrepotenciais e o trabalho realizado devido à mudança na atividade do íon sódio. Com base nos dados mostrados na Figura 18c, ε_1 tende a aumentar à medida que as combinações envolvem altos valores de pNa (entre as soluções usadas para inserção e desinserção de íons sódio), indicando que mais energia foi dissipada em baixas concentrações de íons sódio. De fato, sobrepotenciais mais altos surgem com valores mais altos de pNa, como visto nas curvas de carga/descarga (Figura 17a). No entanto, esses sobrepotenciais diminuíram em $\text{pH} = 1$ (Figura 17c), consequentemente aumentando a eficiência de conversão de energia em comparação com $\text{pH} = 6$ para mesma faixa de pNa analisada. Assim, o eletrodo apresentará alta eficiência de conversão de energia quando for usado como eletrodo positivo, porque baixa concentração de íons sódio é usada em meio ácido na máquina ácido-base.

Figura 18 – Valores de $\varepsilon_{\text{máx},1}$ (●) e $\varepsilon_{p,1}$ (●) para as diferentes combinações do cologaritmo da concentração de íon sódio em (a) pH = 6 e (b) pH = 1. Valores de ε_1 (●) para as diferentes combinações do cologaritmo da concentração de íon sódio em (c) pH = 6 e (d) pH = 1.

Fonte: Autor

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas e estas ajudaram a determinar a etapa que deu origem ao maior sobrepotencial. Os resultados obtidos ajudaram na formulação de propostas para otimizar os sistemas eletroquímicos e para maximizar a eficiência na conversão de energia. A Figura 19 ilustra alguns dos diagramas de Nyquist que foram obtidos para o eletrodo de CuHCF em solução eletrolítica em (a) pNa = 2 e pH = 1, (b) pNa = 1,1 e pH = 6 e (c) pNa = 2 e pH = 6. Os demais diagramas para os outros potenciais dc são apresentados no Apêndice A. Dado que os potenciais associados aos processos redox mudaram em função da concentração de íons sódio inseridos na matriz hospedeira, com base no perfil voltamétrico, foi escolhido vários potenciais dc para as medidas de EIS e,

também, para investigar a reação eletroquímica em estados similares do eletrodo em soluções eletrolíticas com diferentes valores de pNa e pH.

Figura 19 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e (—●—) ajuste para inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF: (a) pNa = 2, pH = 1 e $E = 0,46$ V; (b) pNa = 1,1, pH = 6 e $E = 0,53$ V; (c) pNa = 2, pH = 6 e $E = 0,50$ V. As figuras inseridas mostram os diagramas de Bode. (d) Circuito equivalente usado para representar os resultados de impedância.

Fonte: Autor

A determinação de parâmetros como resistência de transferência de carga (R_{ct}), resistência da matriz hospedeira (R_M) e coeficiente de difusão químico (D_c) associado à difusão do par íon sódio-elétron foi feita com base no mecanismo proposto abaixo para inserção do íon sódio.

A Equação (30) representa a transferência de íons sódio da solução para a interface, para formar o par íon-elétron $(Na^+, e^-)_i$, que depois difunde na matriz hospedeira (Equação (31)). O semicírculo em altas frequências nos diagramas de Nyquist é associado à resistência da matriz hospedeira. De fato, os valores de R_M que serão mostrados em seguida permaneceram praticamente constantes em diferentes potenciais dc . O semicírculo em frequências intermediárias indica a transferência de íons sódio na interface e os processos em baixas frequências foram associados à difusão semi- infinita e infinita. A função de transferência associada com a eletro-inserção de Na^+ pode ser expressa pela Equação 32 [67-69]:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}[R_{ct} + Z_D(\omega)]}}{1 + (j\omega)^\beta C_{sc} \left\{ R_\Omega + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}[R_{ct} + Z_D(\omega)]} \right\}} \quad (32)$$

em que a soma das resistências da solução eletrolítica e do substrato (ITO) (R_s), a resistência da matriz hospedeira (R_M), a capacitância do espaço de carga (C_{sc}) e a capacitância da dupla camada (C_{dl}) foram introduzidas na expressão associada com o processo faradaico de acordo com o circuito equivalente mostrado na Figura 19d. O termo Z_D se refere à impedância associada com o processo de difusão, ω é a frequência angular, β é um parâmetro adimensional que leva em consideração as dispersões de frequência e j é a unidade imaginária. As Equações 33 e 34 podem ser usadas para expressar o Z_D quando $\omega \gg 2D_c/L^2$ (difusão semi-infinita) e $\omega \ll 2D_c/L^2$ (difusão finita), respectivamente [67]:

$$Z_D(\omega) = \left| \frac{L}{(2D_c)^{0,5}} \left(\frac{dE}{dq} \right) \omega^{-0,5} \right| (1 - j) \quad (33)$$

$$Z_D(\omega) = \frac{L^2}{3D_c} \left(\frac{dE}{dq} \right) + \frac{1}{(j\omega)^\gamma \left(\frac{dq}{dE} \right)} = R_L + \frac{1}{(j\omega)^\gamma C_L} \quad (34)$$

em que L é a espessura da matriz hospedeira, R_L e C_L são a resistência e a capacitância limites que correspondem à resistência associada a difusão semi-infinita e a capacitância associada à difusão infinita [67], respectivamente, Figura 20.

Figura 20 – Representação esquemática de um diagrama de Nyquist indicando as regiões de difusão semi-infinita e finita.

Fonte: Autor

O parâmetro adimensional γ leva em consideração as dispersões de frequência quando um elemento de fase constante (CPE) é usado. Considerando a baixa espessura dos eletrodos obtidos, não observamos difusão semi-infinita de íons sódio. Contudo, usando a Equação (34) em baixas frequências, a relação entre os parâmetros descrita na Equação (35) [70] nos permite determinar os valores de R_L , C_L e D_c .

$$D_c = \frac{L^2}{3R_L C_L} \quad (35)$$

As Tabelas 3–5 listam os valores dos parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância eletroquímica mostrados na Figura 19 e no Apêndice A. Os valores de R_{ct} demonstraram que a transferência de íons sódio interfacial da solução para a matriz hospedeira foi rápida. Mizuno *et al.* [71] relataram que a inserção de íons sódio no análogo do azul da Prússia não envolve desidratação de íons alcalinos porque os canais intersticiais (1,83 Å) são capazes de acomodar Na^+ hidratado, o que diminui as repulsões eletrostáticas e a energia de ativação na interface devido à presença da camada de hidratação [71,72]. As diferenças de magnitude dos valores de C_L e outras capacitâncias (C_{sc} e C_{dl}) mostraram que a densidade de corrente observada durante os processos eletroquímicos foi quase totalmente associada a processos faradaicos uma vez que temos maior ordem de grandeza para a capacitância limite que está associada ao processo de difusão.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF em diferentes potenciais dc e $pNa = 2$ e $pH = 1$.

	0,75 V	0,59 V	0,46 V	0,39 V
$R_M / \Omega \text{ cm}^2$	3,0	3,0	3,2	3,2
$C_{sc} / \mu\text{F cm}^{-2}$	2,2	1,5	1,9	1,9
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	2,8	2,8	5,8	21,5
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	20	19	20	20
$C_L / \text{mF cm}^{-2}$	1,3	1,7	1,6	1,4
$R_L / \Omega \text{ cm}^2$	3,0	3,2	3,8	10,7
$D_c / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	3,3	2,6	0,7	0,9
$D_{Na^+} / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	-	0,34	0,03	0,04
W^{-1}	-	0,13	0,05	0,05
β	1,0	1,0	1,0	1,0
γ	0,96	0,95	0,94	0,90

Tabela 4 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF em diferentes potenciais dc e $pNa = 1,1$ e $pH = 6$.

	0,80 V	0,63 V	0,53 V	0,47 V
$R_M / \Omega \text{ cm}^2$	7,9	7,9	7,9	7,9
$C_{sc} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1,9	3,3	2,0	2,5
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	5,0	2,2	5,0	15,0
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	13	18	11	11
$C_L / \text{mF cm}^{-2}$	1,0	3,1	4,1	1,6
$R_L / \Omega \text{ cm}^2$	8,0	7,6	8,0	16,6
$D_c / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	1,8	0,6	0,4	0,5
$D_{Na^+} / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	-	0,34	0,09	0,05
W^{-1}	-	0,57	0,31	0,10
β	0,97	0,95	1,0	0,99
γ	0,96	0,97	0,96	0,94

Tabela 5 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF em diferentes potenciais dc e $pNa = 2$ e $pH = 6$.

	0,75 V	0,62 V	0,50 V	0,41 V
$R_M / \Omega \text{ cm}^2$	11,0	11,0	15,0	3,2
$C_{sc} / \mu\text{F cm}^{-2}$	1,9	1,9	1,9	1,9
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	36	31	33	21,5
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	20	20	24	20
$C_L / \text{mF cm}^{-2}$	1,5	1,7	0,4	1,4
$R_L / \Omega \text{ cm}^2$	39	63	47	200
$D_c / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	22,8	3,2	9,5	19,1
$D_{Na^+} / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	-	1,35	0,27	1,58
W^{-1}	-	0,42	0,03	0,08
β	0,9	0,9	1,0	0,99
γ	0,96	0,95	0,90	0,90

A condutividade do CuHCF foi de cerca de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, valor típico do azul da Prússia [73]. Esse valor indica que a mobilidade eletrônica envolvida no mecanismo de compensação de carga (Equações (30) e (31)) foi alta o suficiente para acelerar os íons sódio uma vez que surge um campo elétrico interno para manter a eletroneutralidade do par formado por esses portadores de carga durante a difusão na matriz hospedeira (Equação (36)). De fato, os valores de D_c foram superiores aos valores de D_{Na^+} (coeficiente de auto-difusão) determinados a partir do fator Wagner (W) usando os dados obtidos no domínio da frequência por meio da Equação (36). Além disso, os valores de D_c determinados foram superiores aos valores de D_c obtidos para eletrodos que consistem em azul da Prússia (cerca de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [74]. Isto sugere que a rápida difusão do íon sódio é associada à expansão do canal intersticial promovida pelos íons cobre na estrutura cristalina, o que promoveu uma inserção mais reversível do íon sódio do que no caso do eletrodo azul da Prússia, como confirmado pelos voltamogramas cíclicos e as curvas cronopotenciométricas mostrados anteriormente e na literatura [43,75]. No entanto, com base em todos os parâmetros determinados pela EIS, o fator que mais diminuiu a eficiência de conversão de energia pode ser associado à difusão de íons sódio na matriz hospedeira, conforme observado pelo coeficiente de difusão e pelos valores da resistência limite que decrescem em função do pNa.

$$D_{Na^+} = W^{-1} D_c = \left(\frac{\partial \ln a_{Na^+}}{\partial \ln C_{Na^+}} \right)^{-1} D_c = \left(\frac{Fq}{RT} \frac{dE}{dq} \right)^{-1} D_c = \left(\frac{F}{RT} \frac{dE}{d \ln q} \right)^{-1} D_c = \left(\frac{Fq}{RT C_L} \right)^{-1} D_c \quad (36)$$

4.1.3 Eletrodo Negativo: PMA/PAH

Assim como para o eletrodo positivo da máquina ácido-base, o eletrodo negativo PMA/PAH também foi investigado separadamente. A morfologia do eletrodo PMA/PAH preparado aqui neste trabalho, Figura 21, foi analisada por nosso grupo [39,61]. Esta figura demonstra que o método de preparação do eletrodo por imersão garante o revestimento da superfície do coletor de corrente e, também, que a matriz hospedeira consiste em nanopartículas aglomeradas com um diâmetro de aproximadamente 80 nm, o que pode garantir uma curta via de difusão para inserção de prótons e um possível aumento na eficiência de conversão de energia. Por esta razão, utilizamos o método descrito na seção experimental para obtenção deste eletrodo.

Figura 21 – Imagem de MEV do filme de PMA/PAH.

Fonte: [61]

Preparado os eletrodos, as medidas eletroquímicas foram realizadas tanto no domínio de tempo como no domínio de frequência em soluções com diferentes pH e concentrações de íons sódio. A Figura 22a mostra os resultados de voltametria cíclica obtidos para o filme PMA/PAH em pH = 1, 2, 3, 4, 5 e 6 e pNa = 1,1 a uma velocidade de varredura (v) de 10 mV s⁻¹. O perfil voltamétrico observado indica que as reações eletródicas apresentaram baixos sobrepotenciais o que está associado à rápida transferência de carga na interface e à rápida difusão de prótons. Os picos voltamétricos foram atribuídos à participação de dois elétrons na reação de desproporção por protonação [58]. No entanto, o pico voltamétrico com um potencial mais positivo foi convertido em dois picos de um elétron em altos valores de pH conforme observado na Figura 22b para pH ≥ 5 em concordância com o observado para outros polioxometalatos [58].

Figura 22 – Perfil potenciodinâmico $j/j_{\text{máx}}$ para o eletrodo PMA/PAH em solução eletrolítica com pNa = 1,1: (a) pH = 1 (—), 2 (—), 3 (—) e (b) 4 (—), 5 (—) e 6 (—). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (c) Variação do potencial de pico médio em função do pH para os picos voltamétricos I-II (●) e III-IV (○). (d) Voltamogramas cíclicos do primeiro (—) e centésimo (—●) ciclo em pNa = 2 e pH = 1 e do primeiro (—) e centésimo (—●) ciclo em pNa = 1,1 e pH = 6. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autor

A Figura 22c mostra como os potenciais médios de pico voltamétricos para os pares I-II e III-IV variaram em função do pH da solução. As inclinações de 59,4 mV (para a média dos potenciais de pico voltamétricos do par I-II) e 64,4 mV (para a média dos potenciais de pico voltamétricos do par III-IV) por unidade de pH foram próximas do valor esperado para a participação seletiva de prótons no mecanismo de compensação de carga. O valor esperado para a inclinação é de 59,1 mV por unidade de pH a 298,15 K de acordo com a equação de Nernst [69]. Assim, permitindo o uso do PMA/PAH como eletrodo negativo na máquina ácido-base conforme configuração mostrado na Figura 12. O pequeno desvio da inclinação em relação ao

esperado pela equação de Nernst pode estar associado à variação da atividade da matriz hospedeira em diferentes valores de pH.

Como para o eletrodo positivo CuHCF, o eletrodo negativo PMA/PAH também foi ciclado nas mesmas condições experimentais que foram usadas na prova de conceito da máquina completa. Em relação à ciclabilidade do eletrodo, a Figura 22d exibe os voltamogramas cíclicos obtidos para o primeiro e o centésimo ciclos em solução eletrolítica em $\text{pH} = 1$ e $\text{pNa} = 2$ e em $\text{pH} = 6$ e $\text{pNa} = 1,1$ a 10 mV s^{-1} . A eficiência coulômbica entre os processos de oxidação e redução passou de 99,85% para 99,99% do primeiro para o centésimo ciclo em $\text{pH} = 1$ e $\text{pNa} = 2$ e permaneceu aproximadamente igual a 100% passando do primeiro ao centésimo ciclo em $\text{pH} = 6$ e $\text{pNa} = 1,1$.

As Figuras 23a e 23b mostram as curvas de inserção e desinserção de prótons em vários valores de pH. A partir da área entre a curva de inserção de prótons em menor pH e a curva de desinserção de prótons em maior pH, pela multiplicação da constante de Faraday, foi possível obter os valores dos trabalhos práticos (para as diversas combinações de pH) e estes são apresentados na Figura 23c. O valor mais alto de $w_{p,2}$ foi de $16,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando o pH aumentou de 1,13 para 6,09 indicando que este eletrodo pode ser utilizado nesta combinação de pH do reservatório ácido com o pH do reservatório básico (ou menos ácido) para obtenção de trabalho elétrico a partir do gradiente de concentração de prótons. Os valores de $\varepsilon_{m\acute{a}x,2}$ e $\varepsilon_{p,2}$ para o processo de inserção/desinserção de prótons para todas as combinações de pH foram calculados usando as Equações 24 e 25 e são apresentados na Figura 24a. Neste gráfico observamos a boa concordância entre os valores e o perfil dos resultados obtidos a partir de $\varepsilon_{p,2}$ e os previstos utilizando o formalismo termodinâmico para a máquina idealizada ($\varepsilon_{m\acute{a}x,2}$).

Figura 23 – Curvas de (a) inserção e (b) deinservação para o eletrodo PMA/PAH em solução com $pNa = 1,1$ e (—) $pH = 1$, (—) $pH = 2$, (—) $pH = 3$, (—) $pH = 4$, (—) $pH = 5$ e (—) $pH = 6$. $j = 10 \mu A cm^{-2}$. (c) Trabalho elétrico prático em função das diferentes combinações de pH e $pNa = 1,1$.

Fonte: Autor

Figura 24 – (a) Valores de $\varepsilon_{\text{máx},2}$ (●) e $\varepsilon_{\text{p},2}$ (●) para as diferentes combinações de pH e pNa = 1,1; (b) Valores de ε_1 (●) para as diferentes combinações de pH e pNa = 1,1.

Fonte: Autor

A partir destes valores de eficiências e utilizando a Equação 27 foi possível calcular a eficiência de conversão de energia (ε_2) para o eletrodo PMA/PAH para as diferentes combinações de pH, Figura 24b. O trabalho realizado diminuiu (aumento da irreversibilidade) e, conseqüentemente, o valor de ε_2 quando a combinação envolveu os valores mais baixos e mais altos de pH (entre as soluções utilizadas para inserção e desinserção de prótons). Assim, a mudança de pH de 1,13 (para ocorrer a inserção de próton e desinserção de íon sódio) para 6,09 (para ocorrer a desinserção de próton e a inserção de íon sódio) foi escolhida para realização da prova de conceito da máquina ácido-base proposta aqui.

Realizadas as medidas eletroquímicas no domínio de tempo e feita a análise empregando formalismo termodinâmico proposto, medidas eletroquímicas no domínio de frequência por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica também foram realizadas e investigadas. A Figura 25 exibe os dados de impedância do eletrodo PMA/PAH em (a) pH = 1 e pNa = 2 e (b) pH = 6 e pNa = 1,1. Usando o mesmo modelo mostrado acima para análise do eletrodo CuHCF, determinamos os parâmetros cinéticos (Tabela 6) associados à inserção de prótons no eletrodo PMA/PAH. Os diagramas de impedância para os potenciais cuja as propriedades estão apresentadas na Tabela 6 e não mostrados na Figura 25 são mostrados no Apêndice A.

Figura 25 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e (—●—) ajuste para inserção de próton no eletrodo PMA/PAH: (a) pH = 1, pNa = 2 e E = - 0,30 V; (b) pH = 6, pNa = 1,1 e E = - 0,34 V. As figuras inseridas mostram os diagramas de Bode.

Fonte: Autor

Tabela 6 – Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo PMA/PAH em diferentes potenciais dc e pH.

	pH = 1		pH = 6		
	E = 0,10 V	E = - 0,30 V	E = 0,01 V	E = - 0,17 V	E = - 0,34 V
$R_{\Omega} / \Omega \text{ cm}^2$	4,0	3,0	2,0	2,0	2,0
$C_{sc} / \mu\text{F cm}^2$	5,0	6,0	4,0	4,0	4,0
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	200	250	50	20	5
$C_{dl} / \mu\text{F cm}^2$	20	20	20	20	20
$C_L / \text{mF cm}^2$	0,71	0,29	0,21	0,30	0,71
$D_c / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	0,90	15,0	12,9	8,0	3,4
$D_{H^+} / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	-	1,03	4,20	1,61	0,69
W^{-1}	-	0,069	0,326	0,201	0,204
β	0,90	0,90	1,00	1,00	1,00
γ	0,90	0,90	0,97	0,96	0,96

O mecanismo considerado para o estudo da inserção do próton no eletrodo PMA/PAH é apresentado nas Equações 37-39. A Equação (37) representa a transferência de prótons da solução para a interface, para formar o par íon-elétron $(H^+, e^-)_i$, que difunde-se no eletrodo modificado $(H^+, e^-)_s$ (Equação (38)). As Equações (38) e (39) foram usadas pois como visto no perfil dos voltamogramas (Figura 22a e 22b) a depender do pH, um dos picos envolvendo dois elétrons se desmembra em dois picos de um elétron cada um.

Os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste dos dados de impedância do eletrodo PMA/PAH mostrados na Tabela 6 mostram que embora o PAH tenha imobilizado os clusters de polioxometalato e aumentado a estabilidade do PMA em meio neutro, essa matriz polimérica diminuiu a transferência de prótons na interface solução eletrolítica/matriz hospedeira e reduziu a mobilidade do portador de carga em relação aos valores de R_{ct} e D_c na ordem de $5 \Omega \text{ cm}^2$ e $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ encontrados na literatura [36,76]. A condução eletrônica entre os clusters de PMA no eletrodo PMA/PAH sugere que o efeito Joule não foi significativo em comparação com as outras resistências observadas para todo o processo eletroquímico. Os valores de condutividade (da ordem de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) foram próximos aos valores determinados para PMA [77]. Isto sugere que a mobilidade eletrônica foi maior que a mobilidade de prótons, o que aumentou a taxa de difusão do par elétron-próton devido à geração de um campo elétrico interno. Os valores D_c e R_{ct} obtidos aqui, indicaram, ainda, que a lenta difusão de prótons no eletrodo PMA/PAH e a lenta transferência de prótons na interface foram as etapas responsáveis pela dissipação de energia para as combinações envolvendo baixos valores de pH. Por outro lado, a presença de outro processo de inserção/desinserção em potenciais mais positivos em $pH = 5$ e $pH = 6$ também é responsável pela diminuição na eficiência de conversão de energia quando usamos este eletrodo nas condições experimentais descritas aqui.

4.1.4 Máquina ácido-base: Prova de conceito

Considerando que o principal interesse dos sistemas eletroquímicos propostos neste trabalho é a capacidade de realizar trabalho elétrico por meio de um processo ambientalmente amigável e uma vez realizado o estudo de cada um dos eletrodos de forma separada, uma prova do conceito da máquina ácido-base utilizando o CuHCF como eletrodo positivo e o PMA/PAH como eletrodo negativo fazendo a etapa de carga em $pH = 1,1$ e $pNa = 2$ (soluções de HCl e NaCl) e a etapa de descarga em $pH = 6$ e $pNa = 1,1$ foi realizada e investigada. Na etapa de carga temos a inserção de prótons no eletrodo negativo PMA/PAH e a desinserção de íons sódio do eletrodo positivo CuHCF. Enquanto que na etapa de descarga teremos a deinscrição dos prótons na matriz PMA/PAH que foram inseridos na etapa de carga e a inserção de íons sódio

no eletrodo CuHCF. Uma vez neutralizada a solução ácida, a mesma pode, então, ser descarregada em um ambiente adequado. Baseado no perfil potenciodinâmico da célula completa mostrada na Figura 26a, medidas de carga/descarga em vários valores de pH e pNa (Figuras 26b e 26c) foram realizadas para simular a neutralização da solução de HCl (contendo NaCl 0,01 M) com adição de NaOH e analisar o trabalho realizado por esta máquina ácido-base bem como a eficiência na conversão de energia a partir da mudança de entropia associada às variações na concentração de prótons e íons sódio. Para isso, foram utilizadas diversas combinações de soluções do reservatório ácido e de soluções neutralizadas resultantes da adição da base.

Figura 26 – (a) Perfil potenciodinâmico $j/j_{\text{máx}}$, (b) curvas de inserção e (c) de inserção para máquina ácido-base (célula unitária) em solução eletrolítica com (—) pH = 1/pNa = 2, (—) pH = 2/pNa = 1,1, (—) pH = 3/pNa = 1,1, (—) pH = 4/pNa = 1,1, (—) pH = 5/pNa = 1,1 e (—) pH = 6/pNa = 1,1. $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Fonte: Autor

Com base nessas curvas de carga e descarga e fazendo uso do formalismo termodinâmico proposto, plotamos diagramas para o trabalho prático e as eficiências da máquina ácido-base para diferentes combinações de pH e pNa (Figura 27).

Figura 27 – (a) Trabalho elétrico prático para máquina ácido-base (célula unitária) em função das diferentes combinações de pH e pNa. (b) Valores de $\varepsilon_{\text{máx}}$ (●) e ε_p (●) para as diferentes combinações de pH e pNa. (c) Valores de ε (●) para as diferentes combinações de pH e pNa associados com as etapas de carga e descarga.

Fonte: Autor

O valor mais alto de ε_p foi de 0,47 (Figura 27b) que foi obtido quando o valor do pH variou de 1,13 a 6,09 e o valor de pNa variou de 2 a 1,1. Isso corresponde a 26,4 kJ por mol de próton eletroinserido (Figura 27a). Os valores negativos de w_p na Figura 27a indicam que trabalho elétrico não pôde ser obtido por essa configuração de eletrodos na máquina nestas condições experimentais. O valor de ε foi 0,79 (Figura 27c) para essa faixa de pH, que foi maior que ε_2 (0,60) obtido para o eletrodo PMA/PAH individualmente. A desinserção de prótons não

ocorreu em potenciais mais altos e pH = 6, como observado na Figura 22a, o que aumentou o valor da eficiência de conversão de energia (ϵ) da máquina. Isso aconteceu porque o eletrodo PMA/PAH foi parcialmente reduzido antes do processo de carga em pH = 1 e a carga envolvida no processo foi limitada pela quantidade de sítios eletroativos no eletrodo CuHCF. Consequentemente, o eletrodo PMA/PAH não foi oxidado o suficiente (em pH = 6) para atingir o estado de carga relacionado à desinserção de prótons em potenciais mais positivos (como observado pela formação de picos de um elétron no voltamograma cíclico do PMA/PAH em altos potenciais e em pH igual ou superior a 5). Com base nos valores de w_p e ϵ de 26,4 kJ mol⁻¹ e 0,79, respectivamente, podemos obter trabalho elétrico a partir de reações de neutralização, usando estes eletrodos que permitem a inserção de prótons e íons sódio seletivamente, podendo esta abordagem ser pensada no tratamento de águas residuais ácidas e obter alta eficiência de conversão de energia.

4.2 Máquina ácido-base com feedback salino

4.2.1 Configuração do dispositivo

Na seção anterior foi apresentado e discutido os resultados obtidos para uma máquina ácido-base cuja configuração proposta permitiu a obtenção de trabalho elétrico a partir da energia livre de mistura devido à mudança na concentração de prótons e íons sódio. Aqui, utilizaremos o mesmo polioxometalato (ácido fosfomolibdico, PMA) como material eletroativo no eletrodo negativo e um policianometalato diferente (hexacianoferrato de níquel, NiHCF) como eletrodo positivo em soluções contendo um outro íon alcalino (íon potássio, K⁺). No entanto, uma modificação na configuração da máquina foi realizada como mostrado na Figura 28.

A etapas funcionam de maneira análoga a máquina já descrita. Na etapa 1, realizamos a injeção do ácido na máquina. Inserção de prótons no eletrodo negativo e a desinserção de íons potássio no eletrodo positivo são realizadas na etapa 2 segundo as equações (40) e (41) não-espontâneas em meio ácido:

A neutralização da solução ocorre na etapa 3. Depois disso, ocorre a etapa 4 em que há desinserção de prótons no eletrodo negativo e a inserção de íons potássio no eletrodo positivo

segundo as equações (42) e (43) espontâneas em meio neutro (ou menos ácido) contendo alta concentração de íons potássio,

Figura 28 – Princípio de funcionamento da máquina ácido-base com feedback salino.

Fonte: Autor.

É partir da etapa 3 que realizamos uma pequena modificação em relação à configuração da máquina descrita na seção anterior. Nesta nova, a solução neutralizada pode ser reinjetada no reservatório básico/salino (feedback salino) para aumentar a concentração de íons potássio deste meio e deslocar o potencial do eletrodo NiHCF para valores mais positivos. Isto provoca um aumento na diferença de potencial da célula unitária e, conseqüentemente, o trabalho elétrico. Depois disso, o ciclo eletroquímico pode ser reiniciado.

4.2.2 Eletrodo Negativo: PMA

Para investigar a performance da máquina ácido-base com feedback salino, primeiro realizamos estudos eletroquímicos dos eletrodos PMA e NiHCF separadamente. A Figura 29a mostra os voltamogramas cíclicos registrados para PMA em pH = 2,0, 3,0, 4,1, 5,1 e 5,8 e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. A diferença de potencial entre os potenciais de pico dos pares redox I e II e III e IV no voltamograma obtido em pH = 2 é 27 mV e 28 mV, respectivamente. De fato, estes picos indicam uma taxa máxima de inserção/deinserção de prótons para compensar a carga relacionada com a redução/oxidação do PMA. Além disso, o potencial redox muda: os pares redox estão em potenciais menos positivos em pH = 5,8 em comparação com pH = 2. A Figura 29b mostra a média entre os potenciais do pico de oxidação e redução em função do pH. Com base na equação de Nernst, a inclinação dessas curvas deve estar próxima de 59 mV por unidade logarítmica como resultado de prótons participando na transferência de carga reversível e rápido processo de difusão de prótons. Entretanto, mesmo com nossos resultados de 83,3 e 74,3 mV por unidade logarítmica para os pares redox I-II e III-IV, respectivamente, estes valores sugerem que prótons participam no mecanismo de compensação de carga [58,62,78] porque as concentrações de íons potássio e sulfato (50 mM) permanecem constante.

Figura 29 – (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo PMA em pH = 2 (—), 3 (—), 4,1 (—), 5,1 (—) e 5,8 (—) e 25 mM K_2SO_4 ; (b) Média entre os potenciais relacionados aos processos de redução e oxidação em função do pH associado com os pares redox (●) I-II e (●) III-IV; (c) Média entre os potenciais associados com os processos de redução e oxidação em função do pH para carga de 1,3 mC. Figura inserida: Média entre os potenciais associados com os processos de redução e oxidação em função do pH na mesma carga normalizada ($q/q_{\text{máx}} = 0,75$). $m = 0,107 \text{ mg}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Como estamos interessados na obtenção de energia, é importante determinar o aumento no potencial (potential rise). A partir dos voltamogramas cíclicos, a média entre os potenciais associados aos processos de redução e oxidação em função do pH, com a mesma carga injetada, deve ser próxima do potential rise (Figura 29c). Em contraste com a Figura 29b, um comportamento ligeiramente diferente do nernstiano é observado porque a capacidade de carga (ou o número de sítios eletroativos) muda em função do pH, como será mostrado a seguir. Quando a carga (q) é normalizada pela carga máxima injetada ($q_{\text{máx}}$), observamos um comportamento nernstiano para a média entre os potenciais relacionados aos processos de redução e oxidação em função do pH na mesma carga normalizada (Figura inserida), com uma inclinação de 77,1 mV por unidade de pH.

A Figura 30a ilustra as curvas de eletro-inserção e de eletro-desinserção obtidas para o eletrodo PMA em pH = 2. Com base na massa associada ao PMA (0,107 mg), a capacidade específica muda de 82,3 mAh g⁻¹ (a 10 μ A ou 93,4 mAh g⁻¹) para 54,8 mAh g⁻¹ (a 200 μ A ou

1869,2 mA g⁻¹). Correntes altas permitem que a conversão de energia a partir de reações de neutralização ocorra mais rapidamente, o que é interessante do ponto de vista prático. No entanto, a obtenção de energia se origina de mudanças principalmente em entropia e não é alta em comparação com outras fontes de energia. Além disso, mínimo sobrepotencial é importante para converter variações de entropia em energia elétrica após o ciclo eletroquímico. Também, altas capacidades de carga proporcionam uma grande obtenção de energia durante o ciclo eletroquímico. Quando o PMA é o eletrodo negativo, baixas correntes podem diminuir o sobrepotencial e aumentar a capacidade de carga durante o processo de eletro-inserção em meio mais ácido.

Figura 30 – Curvas de eletro-inserção e eletro-desinserção para o eletrodo PMA em (—) 10 μ A ou 93,4 mA g⁻¹, (—) 20 μ A ou 186,9 mA g⁻¹, (—) 50 μ A ou 467,3 mA g⁻¹, (—) 200 μ A ou 1869,2 mA g⁻¹ em (a) pH = 2 e (b) pH = 5,8. m = 0,107 mg.

Fonte: Autor.

A Figura 30b contém as curvas de eletro-inserção/eletro-desinserção de prótons obtidas para o eletrodo PMA em pH = 5,8. Considerando nosso interesse na eletro-desinserção de prótons nesse pH e sabendo que nenhuma reação secundária ocorre durante o processo de oxidação na janela de potencial investigada, uma corrente mais baixa (10 μ A) deve reduzir o sobrepotencial e aumentar a capacidade de carga. Essa situação exige baixos valores de corrente para garantir a conversão da energia livre (associada à mudança na atividade de prótons) para energia útil após o ciclo eletroquímico. A capacidade específica é 22 mAh g⁻¹ à 93,4 mA g⁻¹ e diminui para 14,5 mAh g⁻¹ quando aumentamos a corrente para 200 μ A (que corresponde a 1869,2 mA g⁻¹).

Uma vez realizada as medidas de carga e descarga, a Figura 31 apresenta a capacidade específica e a eficiência coulômbica em função do número de ciclos de eletro-inserção/eletro-deinserção em solução eletrolítica em (a) pH = 2 e (b) pH = 5,8, que varia de 82 mAh g⁻¹ a 45,9 mAh g⁻¹ em pH = 2 e de 22,0 mAh g⁻¹ a 16,6 mAh g⁻¹ em pH = 5,8 do primeiro para vigésimo ciclo. Com base nesses dados, também determinamos a eficiência coulômbica entre os processos de oxidação e redução. Este parâmetro varia de 78,8% para 95,0% e de 84,5% para 82,5% entre o primeiro e o vigésimo ciclo em pH = 2 e em pH = 5,8, respectivamente. A diferença entre o valor máximo da eficiência coulômbica (100%) e os valores acima pode ser atribuída à autodescarga do eletrodo durante o processo de oxidação e/ou ao aprisionamento de carga no eletrodo após o processo de redução, que muda de 22% para 5% da carga total injetada em função do número de ciclos.

Figura 31 – Ciclabilidade e eficiência coulômbica para o eletrodo PMA em (a) pH = 2 e (b) pH = 5,8. m = 0,107 mg e i/m = 93,4 mA g⁻¹.

Fonte: Autor.

A Figura 32 mostra as imagens obtidas por MEV para o eletrodo PMA em baixa e alta ampliação. Os clusters de PMA com diâmetro de aproximadamente 50 nm estão aglomerados e distribuídos em conjunto com partículas esféricas de carbono Super P com diâmetro de aproximadamente 180 nm. Podemos também observar que o polioxometalato cobre parcialmente a superfície da fibra do tecido de carbono, que é usado como coletor de corrente e condutor eletrônico. Além disso, essas imagens mostram que o eletrodo PMA tem morfologia rugosa e em contato com a solução eletrolítica pode contribuir para o transporte de íons, pois permite que os portadores de carga penetrem nos “espaços vazios”.

Figura 32 – Imagens do eletrodo PMA obtido por MEV em baixa e alta ampliação: (a) 500X, (b) 2000X, (c) 10000X e (d) 30000X.

Fonte: Autor.

Realizado o estudo do eletrodo com base nos dados no domínio de tempo, a Figura 33 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo PMA (a) em 0,2 V e pH = 2 e (b) em -0,1 V e pH = 5,8. Dada a morfologia observada para o eletrodo, usamos o modelo de eletrodo poroso [79,80], Figura 34, para ajustar os dados de impedância. Os ajustes foram feitos com base nas equações (44-46).

Figura 33 – Dados de impedância (○) experimental e ajuste (—●—) para a eletro-inserção de próton no eletrodo PMA: (a) em pH = 2 ($E = 0,2$ V) e (b) em pH = 5,8 ($E = -0,1$ V). $m = 0,1$ mg.

Fonte: Autor.

Figura 34 – Representação esquemática de um eletrodo poroso consistindo de um filme poroso depositado sob um substrato condutor.

Fonte: Autor.

$$Z = R_s + \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left[L + \frac{2\lambda}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)} \right] + \lambda \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{L}{\lambda}\right) \quad (44)$$

$$\chi_2 = \frac{r_2}{1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_m}\right)^p} \quad (45)$$

$$\lambda = \left[\frac{(i\omega)^{-\beta}}{q_3(\chi_1 + \chi_2)} \right]^{1/2} \quad (46)$$

onde R_s é a soma das resistências de contato e da solução eletrolítica; os termos χ_1 e χ_2 correspondem às impedâncias por unidade de comprimento associadas às fases líquida e sólida, respectivamente; o termo r_2 corresponde à resistência por unidade de comprimento associada à fase sólida; os parâmetros β e p são adimensionais; q_3 é uma constante; L é a espessura do eletrodo; i é a unidade imaginária; ω é a frequência angular; e ω_m é a frequência característica. A Tabela 7 lista os valores desses parâmetros que foram usados para ajustar os dados de impedância experimentais. Os valores de χ_1 aumentam de $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$ para $35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$ quando o pH da solução muda de 2 para 5,8. Enquanto que os valores de r_2 variam de $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $82 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Estes resultados sugerem que a mobilidade dos portadores de carga (próton e elétron) diminui levemente em meio menos ácido.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos diagramas de impedância eletroquímica para o eletrodo PMA.

	R_s/Ω	$\chi_1/\text{k}\Omega \text{ cm}^{-1}$	$r_2/\text{k}\Omega \text{ cm}^{-1}$	ω_m/Hz	$L/\mu\text{m}$	$q_3/F \text{ s}^{\beta-1} \text{ cm}^{-1}$	p	β
pH = 2 E = 0,2V	19,2	20	50	1200	100	295	0,95	0,81
pH = 5,8 E = -0,1V	27,0	35	82	600	100	108	0,95	0,83

4.2.3 Eletrodo positivo: NiHCF

Para investigar o eletrodo positivo para a máquina ácido-base, foram realizadas medidas eletroquímicas para o NiHCF. A Figura 35a corresponde aos voltamogramas cíclicos registrados em K_2SO_4 20 mM (em pH = 2), K_2SO_4 25 mM (em pH = 5,8) e K_2SO_4 0,25 M (em pH = 5,8) a 1 mV s^{-1} . Usamos uma solução eletrolítica de K_2SO_4 20 mM para diminuir a queda ôhmica e para evitar a eletro-inserção de prótons [50]. Aumentamos a concentração de K_2SO_4 de 20 para 25 mM para simular a neutralização da solução ácida com adição de KOH. Contudo, se quisermos aumentar a obtenção de energia, podemos simular a neutralização com adição de KOH e excesso de sal de potássio (por exemplo, usando água do mar pré-concentrada para tratar ou diluir águas residuais e usar o “feedback” da solução resultante da reação de neutralização como dito anteriormente). Por isso, também realizamos experimentos de voltametria cíclica em soluções eletrolíticas contendo K_2SO_4 0,25 M em pH = 5,8. Os picos voltamétricos se deslocam para potenciais mais positivos em função da concentração de íons potássio, indicando que esses íons participam preferencialmente no mecanismo de compensação de carga. A média dos

potenciais de pico associados ao par redox muda de 0,41 V para 0,49 V à medida que a concentração do íon potássio muda de 40 mM para 0,5 M. Por outro lado, os potenciais de pico (mostrados na Figura 35b e 35c) não mudam quando a concentração de íons potássio permanece constante (40 mM ou 0,5 M) e o pH muda de 2,0 para 5,8, o que demonstra participação mínima ou nenhuma de próton no mecanismo de compensação de carga.

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo NiHCF em solução eletrolítica contendo íons potássio a (a) (—) 40 mM (pH = 2,0), (—) 50 mM (pH = 5,8) e (—) 0,5 M (pH = 5,8); (b) (—) 40 mM (pH = 2,0) e (—●—) 40 mM (pH = 5,8); (c) (—) 0,5 M (pH = 2,0) e (—●—) 0,5 M (pH = 5,8). $m = 0,32$ mg e $v = 1$ mV s⁻¹.

Fonte: Autor.

As Figuras 36a e 36b mostram as curvas de eletro-inserção/eletro-desinserção para o eletrodo NiHCF a $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ e várias concentrações de íons potássio em $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 5,8$. É plotado nas Figuras 36c e 36d o potencial médio relacionado aos processos de redução e oxidação em função do logaritmo da concentração do íon potássio na mesma carga, a fim de analisar o aumento no potencial (potential rise). Com base nesses potenciais médios, pudemos observar um comportamento nernstiano. A inclinação das curvas corresponde a 57 mV e 52 mV para $\text{pH} = 2$ e $\text{pH} = 5,8$, respectivamente, por unidade logarítmica, o que sugere que o íon potássio participa no processo de compensação de carga. Como também observado para o processo de inserção/deinserção de prótons no eletrodo PMA neste trabalho e na literatura [78], a inclinação é diferente de 59 mV por unidade logarítmica, o que seria esperado de acordo com a equação de Nernst para a inserção/deinserção seletiva destes íons nas matrizes hospedeiras. Possíveis variações na atividade dos “íons visitantes” (guest ions) nas matrizes hospedeiras podem contribuir para alterar os valores dessas inclinações. Uma possível pequena inserção de prótons no eletrodo NiHCF em meio ácido não é um obstáculo para a máquina ácido-base proposta aqui porque somente a deinserção de íons potássio tem que ocorrer neste meio.

Figura 36 – Curvas de eletro-inserção/eletro-deinserção para o eletrodo NiHCF em solução com íons potássio a (—) 40 mM, (—) 155 mM, (—) 270 mM, (—) 385 mM e (—) 0,5 M em (a) $\text{pH} = 2$ e (b) $\text{pH} = 5,8$ a $10 \mu\text{A}$ ($31,3 \text{ mA g}^{-1}$). Média entre os potenciais obtidos dos platôs das curvas associados aos processos de oxidação e redução para $q = 28 \text{ mC}$ em função do logaritmo da concentração de íons potássio em (c) $\text{pH} = 2$ e (d) $\text{pH} = 5,8$.

Fonte: Autor.

As curvas de eletro-inserção/eletro-desinserção do eletrodo NiHCF registradas para íons potássio a 40 mM e pH = 2 e sob correntes que variam de 10 a 200 μA são apresentadas na Figura 37a. Nestas condições, se consideramos a massa do material eletroativo, a capacidade específica do eletrodo NiHCF é 51,2 mAh g^{-1} a 10 μA (31,3 mA g^{-1}) e diminui para 40,2 mAh g^{-1} a 200 μA (625 mA g^{-1}). Esses valores de capacidade específica são menores quando comparados aos dados da literatura [50]. Y. Cui *et al.* [75] observaram capacidades específicas variando de 50 a 65 mAh g^{-1} para este análogo de azul da Prússia durante a ciclabilidade em soluções de íons sódio e potássio. Provavelmente, efeitos associados à distribuição de partículas, pH da solução eletrolítica e ao coletor de corrente podem estar associados às capacidades específicas inferiores às esperadas para esses eletrodos de inserção. A Figura 37b exibe as curvas de eletro-inserção/eletro-desinserção para os íons potássio a 0,5 M em pH = 5,8. A capacidade específica muda de 48 mAh g^{-1} (31,3 mA g^{-1}) para 35,7 mAh g^{-1} (625 mA g^{-1}). O sobrepotencial é significativo para altos valores de corrente como observado para o eletrodo PMA. Nenhuma reação paralela ocorre na janela de potencial selecionada. Portanto, baixas correntes devem ser aplicadas para captar energia das reações de neutralização para a etapa de descarga da máquina em pH = 5,8.

Figura 37 – Curvas de eletro-inserção e eletro-desinserção para o eletrodo NiHCF em (—) $31,3 \text{ mA g}^{-1}$ ($10 \text{ } \mu\text{A}$), (—) $62,5 \text{ mA g}^{-1}$ ($20 \text{ } \mu\text{A}$), (—) $156,3 \text{ mA g}^{-1}$ ($50 \text{ } \mu\text{A}$) e (—) 625 mA g^{-1} ($200 \text{ } \mu\text{A}$) para íons potássio a (a) 40 mM e $\text{pH} = 2$ e (b) $0,5 \text{ M}$ e $\text{pH} = 5,8$. $m = 0,32 \text{ mg}$.

Fonte: Autor.

A Figura 38 apresenta a capacidade específica e a eficiência coulômbica em função do número de ciclos em solução contendo íons potássio a (a) 40 mM e $\text{pH} = 2$ e (b) $0,5 \text{ M}$ e $\text{pH} = 5,8$, que varia de $51,2 \text{ mAh g}^{-1}$ para $44,1 \text{ mAh g}^{-1}$ e de $46,3 \text{ mAh g}^{-1}$ para $34,2 \text{ mAh g}^{-1}$, respectivamente. A diminuição mais acentuada na capacidade específica em $\text{pH} = 5,8$ pode ser associada, provavelmente, a pequena massa “perdida” do eletrodo (lixiviação do eletrodo) durante a troca da solução durante as medidas eletroquímicas. A eficiência coulômbica permanece praticamente constante (cerca de $96,5\%$) durante os ciclos em íons potássio a 40 mM e muda de $96,4\%$ para $100,0\%$ entre o primeiro e o vigésimo ciclo na solução contendo íons potássio a $0,5 \text{ M}$. Com base nesses valores de eficiência coulômbica, os efeitos de autodescarga e/ou de aprisionamento de carga neste eletrodo são menores em comparação com o eletrodo

PMA (a eficiência coulômbica variou de 3,6% para valores quase nulos da carga total injetada em função do número de ciclos).

Figura 38 – Ciclabilidade para o eletrodo NiHCF em solução contendo íons potássio a: (a) 40 mM e pH = 2; (b) 0,5 M e pH = 5,8. $i/m = 33,3 \text{ mA g}^{-1}$ e $m = 0,30 \text{ mg}$.

Fonte: Autor.

A morfologia do eletrodo NiHCF foi analisada por meio das imagens de MEV mostradas na Figura 39. O eletrodo NiHCF consiste em partículas esféricas aglomeradas com diâmetros próximos a 150 nm, que cobrem parcialmente a superfície da fibra de tecido de carbono. Como o eletrodo PMA, o eletrodo NiHCF consiste em um material rugoso composto de “vazios” ou canais favorecendo o transporte dos íons potássio durante o processo de inserção/deinserção.

Figura 39 – Imagens do eletrodo NiHCF obtido por MEV em baixa e alta ampliação: (a) 500X, (b) 2000X, (c) 10000X e (d) 30000X.

Fonte: Autor.

A Figura 40 ilustra os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o eletrodo NiHCF a 0,45 V (para íons potássio a 40 mM e pH = 2) e a 0,52V (para íons potássio a 0,5 M e pH = 5,8). Assim como para o eletrodo PMA e baseado na morfologia observada para o eletrodo NiHCF, o modelo de eletrodo poroso também pode ajudar a investigar o transporte iônico e eletrônico, como mencionado acima. Utilizamos o mesmo modelo usado para análise do eletrodo PMA (equações 44-46) para ajustar os dados de impedância experimental mostrados na Figura 40. Os valores de χ_1 são $8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$ e $9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$ quando a concentração de íons potássio muda de 40 mM para 0,5 M, respectivamente. Os valores de r_2 variam de $95 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$ para $45 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$. A Tabela 8 resume todos os valores dos parâmetros usados no ajuste. Estes valores de χ_1 e r_2 e suas pequenas variações com a mudança na concentração de íons potássio sugerem que as mobilidades do íon potássio e eletrônica não mudam significativamente.

Figura 40 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e ($\text{---}\bullet\text{---}$) ajuste para eletro-inserção de íons potássio no eletrodo NiHCF para concentração de (a) 40 mM e pH = 2, E = 0,45 V e (b) 0,5 M e pH = 5,8, E = 0,52 V. m = 0,32 mg.

Fonte: Autor.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos diagramas de impedância eletroquímica para o eletrodo NiHCF.

	R_s/Ω	$\chi_1/k\Omega\text{ cm}^{-1}$	$r_2/k\Omega\text{ cm}^{-1}$	ω_m/Hz	$L/\mu\text{m}$	$q_3/F\text{ s}^{\beta-1}\text{ cm}^{-1}$	p	β
pH = 2 40 mM E = 0,45 V	99,7	8	95	3500	200	155	0,98	0,57
pH = 5,8 0,5 M E = 0,52 V	22,5	9	45	3000	200	318	0,98	0,74

4.2.4 Célula Unitária: Máquina ácido-base com feedback salino

Utilizando os parâmetros escolhidos para maior aproveitamento de energia com base no estudo dos eletrodos negativo (PMA) e positivo (NiHCF) separadamente, simulamos a neutralização de uma solução de H_2SO_4 com KOH em uma máquina de ácido-base na configuração descrita em 4.2.1. Primeiramente, ciclamos cada um dos eletrodos duas vezes em meio ácido e neutro. Em seguida, montamos uma célula completa (ou full cell) composta por PMA e NiHCF como eletrodos negativo e positivo, respectivamente, em meio ácido. A Figura 41a ilustra as curvas de carga (íons potássio a 40 mM e pH = 2) e descarga (íons potássio a 0,5 M e pH = 5,8) a $10\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$. Podemos observar que os processos de carga e descarga não são delimitados pela mesma carga, temos uma parte da carga que é quimicamente reversível e uma

outra (carga quimicamente irreversível) ou perdida. O trabalho elétrico obtido para este tipo de situação pode ser avaliado por meio da Figura hipotética 42 e utilizando a Equação 47. Nesta figura as linhas verticais delimitam a carga química reversível ($q_{\text{máx}}$) e indica a carga “perdida” ($q_{\text{leakage,máx}}$). A primeira parte da equação (ou primeira integral) representa a integral do caminho fechado (ou ciclo reversível) delimitado pela $q_{\text{máx}}$ e a segunda integral é associada a parcela de energia que é perdida devido a $q_{\text{leakage,máx}}$.

Figura 41 – (a) Três ciclos eletroquímicos para a máquina ácido-base: curva de carga em 20 mM de K_2SO_4 e $\text{pH} = 2$ e curva de descarga em 0,25 M de K_2SO_4 e $\text{pH} = 5,8$ para o (—) primeiro, (—) segundo e (—) terceiro ciclo; (b) Curvas de carga em 20 mM de K_2SO_4 e (—) $\text{pH} = 3$, (—) $\text{pH} = 4$ e (—) $\text{pH} = 5$ e descarga em 0,25 M de K_2SO_4 e $\text{pH} = 5,8$. As linhas verticais delimitam a carga quimicamente reversível entre as curvas de carga e descarga para cada um dos ciclos. $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $m = 0,18 \text{ mg}$.

Fonte: Autor.

Figura 42 – Perfil esquemático das curvas de carga e descarga obtidas para máquina ácido-base delimitando a carga quimicamente reversível (0 até $q_{\text{máx}}$) e indicando a carga irreversível (carga perdida) durante a etapa de descarga (0 até q').

Fonte: Autor

$$w_{\text{líquido}} = \frac{F}{q_{\text{máx.}}} \oint \Delta E(q) dq - \frac{F}{q_{\text{leakage,máx.}}} \int_0^{q'} \Delta E(q) dq \quad (47)$$

A área entre as curvas de descarga e carga (delimitadas pela carga quimicamente reversível) corresponde à 0,13 mJ (0,13 mJ cm⁻²) para o primeiro ciclo eletroquímico. Este valor de energia não corresponde à energia captada por ciclo porque a energia associada “charge leakage” é perdida (carga quimicamente irreversível) [22]: autodescarga e/ou aprisionamento de carga nos eletrodos e a baixa capacidade de carga do eletrodo PMA em pH = 2,0 em comparação com sua capacidade de carga em pH = 5,8, contribuem para essa irreversibilidade, como mostrado no estudo do eletrodo PMA separadamente. A perda de energia é de 64 μJ para o primeiro ciclo, o que corresponde ao potencial da célula no processo não espontâneo multiplicado pela “charge leakage”. Portanto, a energia captada corresponde à 66 μJ (66 μJ cm⁻²) ou 10,6 kJ por mol de íons eletroinseridos para o primeiro ciclo, 59 μJ (9,8 kJ por mol de íons eletroinseridos) e 52 μJ (9,0 kJ por mol de íons eletroinseridos) para o segundo e terceiro ciclos eletroquímicos realizados, respectivamente.

Na Figura 41b são apresentados, ainda, as curvas de carga para a célula unitária em 20 mM de K₂SO₄ e outros valores de pH e mantida a descarga em 0,25 M de K₂SO₄ e pH = 5,8. Da mesma maneira que foi obtido o trabalho elétrico para as curvas na Figura 41a com base na

Equação (47), os trabalhos elétricos totais (considerando unicamente a carga quimicamente reversível) foram calculados e estes valores são apresentados na Tabela 9. Assim, mesmo com uma pequena mudança da concentração de prótons ($\text{pH} = 5$ para $\text{pH} = 5,8$) a grande mudança na concentração dos íons potássio devido ao feedback salino é alta o suficiente para permitir, ainda, a obtenção de uma determinada quantidade de energia.

Tabela 9 – Trabalho total, trabalho perdido e trabalho líquido em função do pH da etapa de carga em 20 mM de K_2SO_4 e etapa de descarga em $\text{pH} = 5,8$ e 0,25 M de K_2SO_4 .

Carga /Descarga	$w_{\text{total}} / \mu\text{J}$	$w_{\text{leakage}} / \mu\text{J}$	$w_{\text{líquido}} / \mu\text{J}$	$w_{\text{líquido}} / \text{kJ mol}^{-1}$
pH = 2/ pH = 5,8	130	64,0	66,0	10,6
pH = 3/ pH = 5,8	112	61,4	50,6	8,3
pH = 4/ pH = 5,8	97	54,7	42,3	7,5
pH = 5/ pH = 5,8	67	50,1	17,1	3,2

O valor da energia captada por mol de carga é superior ao valor obtido para o sistema eletroquímico denominado de mistura capacitiva CAPMIX (1,8 kJ por mol de carga) e próximo ao valor obtido a partir das baterias de mistura entrópica (MEB) (12,3 kJ por mol de carga) [19,23]. Embora os valores obtidos aqui sejam baixos em comparação com outras baterias, a energia não aproveitada durante as reações de neutralização pode ser captada e ser alta o suficiente para estimular o tratamento de águas residuais.

4.3 Modelo eletroquímico no domínio de frequência

Para entender melhor sobre os processos de inserção iônica nos dispositivos eletroquímicos propostos aqui e, também, permitir o acoplamento do mecanismo de reação e do transporte de massa nas matrizes hospedeiras na mesma função de transferência, o Prof. Dr. Fritz Huguenin desenvolveu um modelo eletroquímico no domínio de frequência, que será descrito a seguir e que foi usado para o ajuste dos dados experimentais obtidos como aplicação do modelo. Quando direcionamos esse modelo para o estudo de máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul, a energia dissipada pode ser estimada para cada uma das reações de eletro-inserção e o trabalho máximo, trabalho prático, “potential rise” (ou aumento no potencial para o mesmo estado de carga) e a eficiência desses sistemas podem ser determinados para diferentes combinações de concentrações iônicas em solução.

4.3.1 Modelo Teórico

Primeiramente supomos um dispositivo eletroquímico composto por um eletrodo positivo (M_1) e outro negativo (M_2) e analisemos as reações de inserção em cada um dos eletrodos. Para os sítios eletroativos nas matrizes hospedeiras M_1 e M_2 , as semi-reações em uma solução salina concentrada de $A_\zeta B_\chi$ são:

e a força eletromotriz E_{rxn} corresponde a:

$$\begin{aligned} E_{rxn}^c &= E_{rxn}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_{AM_1}^c)^{v_+} (a_{M_1}^c)^{1-v_+}}{a_{M_1}^c (a_{A^{\chi+}}^c)^{v_+}} \right] - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_{BM_2}^c)^{v_-} (a_{M_2}^c)^{1-v_-}}{a_{M_2}^c (a_{B^{\zeta-}}^c)^{v_-}} \right] - \frac{(\mu_{e,1} + \mu_{e,2})}{F} = \\ &= E_{rxn}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(x_{AM_1}^c)^{v_+} (x_{M_1}^c)^{1-v_+}}{x_{M_1}^c (\gamma_{A^{\chi+}}^c C_{A^{\chi+}}^c)^{v_+}} \right] - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(x_{BM_2}^c)^{v_-} (x_{M_2}^c)^{1-v_-}}{x_{M_2}^c (\gamma_{B^{\zeta-}}^c C_{B^{\zeta-}}^c)^{v_-}} \right] \\ &\quad - \frac{(\mu_{e,1} + \mu_{int,1} + \mu_{e,2} + \mu_{int,2})}{F} = \\ &= E_{rxn}^\circ - \frac{RT}{\chi F} \ln \left(\frac{y_1}{\gamma_{A^{\chi+}}^c C_{A^{\chi+}}^c} \right) - \frac{RT}{\zeta F} \ln \left(\frac{y_2}{\gamma_{B^{\zeta-}}^c C_{B^{\zeta-}}^c} \right) - \frac{RT}{F} \ln(y_{e,1}) - \frac{RT}{F} \ln(y_{e,2}) \\ &\quad - \frac{b}{F} (0,5 - x_{AM_1}^c) - \frac{b}{F} (0,5 - x_{BM_2}^c) \quad (50) \end{aligned}$$

onde E_{rxn}° é a força eletromotriz padrão, v_+ e v_- correspondem a n/χ ($\chi \geq n$) e a n/ζ ($\zeta \geq n$), respectivamente. Os termos a , γ e C são a atividade, o coeficiente de atividade e a concentração de cada uma das espécies químicas indicadas nos subscritos, respectivamente. O subscrito c indica o meio concentrado e os subscritos 1 e 2 referem-se aos elétrons e aos íons a serem inseridos nas matrizes M_1 e M_2 , respectivamente. Também foi considerado que $a_{AM_1} = x_{AM_1}$ e $a_{M_1} = 1 - x_{AM_1}$, onde x_{AM_1} é a fração molar do AM_1 (ou $A^{\chi+}$ em sítios M_1 acessados) na mistura sólida com M_1 (sítios da matriz hospedeira não acessados eletroquimicamente), e y_1 ($= x_{AM_1}/(1 - x_{AM_1})$) é a razão estequiométrica entre o número de mols de AM_1 e M_1 . A mesma definição é usada para $B^{\zeta-}$ inserido em M_2 quando definimos o termo y_2 . Em meio diluído, o

cátion $A^{\chi+}$ e o ânion $B^{\xi-}$ são eletrodeinseridos das matrizes hospedeiras M_1 e M_2 , respectivamente. Os termos μ_e e μ_{int} correspondem aos potenciais químicos dos elétrons e ao de interações entre íons a serem inseridos na matriz hospedeira, respectivamente [81], no qual permite incluímos os desvios da idealidade. O termo y_e corresponde a razão entre o número de elétrons e o número de buracos na banda de condução, o μ_{int} é substituído por um termo linear que depende do x_{AM_1} e x_{BM_2} (b é um parâmetro de ajuste) [81]. Consequentemente, o trabalho máximo produzido depois do ciclo (processo reversível) por mol de íons inseridos corresponde a:

$$w_{\max} = \frac{\Delta G_{\text{mist}}}{n_{\max}} = \frac{1}{n_{\max}} \int_0^{\xi} (\Delta G_r^c + \Delta G_r^d) d\xi = -\frac{nF}{n_{\max}} \int_0^{\xi} (E_{rxn}^c + E_{rxn}^d) d\xi =$$

$$-\frac{v_+ RT}{n_{\max}} \int_0^{\xi} \ln \left(\frac{\gamma_{A^{\chi+}}^c C_{A^{\chi+}}^c}{\gamma_{A^{\chi+}}^d C_{A^{\chi+}}^d} \right) d\xi - \frac{v_- RT}{n_{\max}} \int_0^{\xi} \ln \left(\frac{\gamma_{B^{\xi-}}^c C_{B^{\xi-}}^c}{\gamma_{B^{\xi-}}^d C_{B^{\xi-}}^d} \right) d\xi \quad (51)$$

onde o subscrito “d” indica o meio diluído, ΔG_{mist} é a energia livre de mistura, ΔG_r é a energia livre de reação (eletroquímica), ξ é o avanço da reação e $n_{\max}$ é o número máximo de mols de íons eletro-inseridos nas matrizes hospedeiras. Assim, o trabalho máximo por mol pode ser determinado a partir das atividades do sal em soluções concentrada e diluída. Contudo, é difícil determinar coeficientes de atividade na presença de outras espécies iônicas em solução, como no caso de água do mar, água de rio e águas residuais.

Quando o sistema não está em equilíbrio, o conhecimento sobre as etapas resistivas nos permite estimar o calor dissipado durante as etapas eletroquímicas e, consequentemente, o trabalho prático e a eficiência dos dispositivos de energia azul e máquinas ácido-base. Existe um gradiente de potencial elétrico ao longo das matrizes hospedeiras durante os processos de eletro-inserção (porque estes eletrodos não são eletroliticamente suportados o suficiente), então é difícil de obter soluções analíticas para as equações diferenciais associadas com o transporte de massa. Portanto, técnicas de titulação intermitente podem ser usadas para determinar o trabalho máximo e para investigar os parâmetros cinéticos (e assim as etapas resistivas) se tivermos em mente que a eletroneutralidade do par íon a ser inserido-elétron nas matrizes hospedeiras pode ser mantida em etapas com pequeno potencial (ou corrente) entre estados de equilíbrio [82,83]. Contudo, dependendo da complexidade do mecanismo de reação, incluindo reações paralelas e nas impurezas em solução, dificuldades adicionais podem surgir na identificação dos processos resistivos. Outras dificuldades também experimentais não podem

ser desconsideradas. Por exemplo, a pequena quantidade de sítios eletroativos em eletrodos finos diminui a proporção sinal/ruído. Essa proporção pode ser tão baixa que não evita erros significativos na determinação dos valores de parâmetros cinéticos ou interfere no sinal associado com a carga/descarga da dupla camada elétrica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma alternativa quando se trata de determinar os parâmetros cinéticos e a resistência das etapas envolvidas em processos de eletro-inserção/eletro-deinserção [68]. De fato, o gradiente de potencial elétrico da matriz hospedeira pode ser desconsiderado no domínio da frequência, porque uma pequena perturbação no potencial garante a eletroneutralidade do par íon (a ser inserido)-elétron nessas matrizes. Portanto, aqui é proposto um método para determinar parâmetros cinéticos no domínio de frequência. Esse método permite estimar a contribuição de cada um dos eletrodos (e as respectivas etapas elétricas, químicas e eletroquímicas) à energia dissipada e a determinar a mudança do potencial de equilíbrio em função da carga, “potential rise” (mudança do potencial em função da concentração iônica em solução a uma razão estequiometricamente constante y), trabalho máximo, trabalho prático e eficiência de dispositivos de energia azul e máquinas ácido base. Em adição, esse modelo permite que reações secundárias sejam incorporadas (ou levadas em consideração) porque o mecanismo de reação e o transporte de massa podem ser incluídos na mesma função de transferência (impedância faradaica).

Considerando a reação de eletro-inserção mostrada na Equação (48), por exemplo, a corrente faradaica pode ser expressa como uma função do potencial e do gradiente de concentração dos íons A^{X+} a serem inseridos na matriz hospedeira M_1 , e a corrente faradaica oscilante $\tilde{i}_f$ pode ser expressa de acordo com a série de Maclaurin:

$$\tilde{i}_f = \left(\frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \bar{E}} \right)_{\bar{C}'} \tilde{E} + \left(\frac{\partial \bar{i}_f}{\partial \bar{C}'} \right)_{\bar{E}} \tilde{C}' \quad (52)$$

onde $\bar{i}_f$, $\bar{E}$, e $\bar{C}'$ são a corrente faradaica, o potencial e o gradiente de concentração no estado estacionário e $\tilde{E}$ e $\tilde{C}'$ são a perturbação do potencial e o gradiente de concentração oscilantes, respectivamente. Podemos representar a perturbação do potencial em função da amplitude (v_0), frequência angular (ω) e tempo (t) como:

$$\tilde{E} = v_0 \sin(\omega t) \quad (53).$$

Essa perturbação é sobreposta ao estado estacionário que corresponde a qualquer estado de equilíbrio E_0 , definido por $y_1 (= n_{AM_1}/n_{M_1})$. Considerando baixos valores de v_0 , podemos assumir que a razão estequiométrica oscilante ($\tilde{y}_1$) é dada por:

$$\tilde{y}_1(t) = \frac{V}{n_{M_1}} \tilde{C}(t) = \left(\frac{dy}{d\bar{E}} \right)_y \tilde{E} = \left(\frac{dy_1}{d\bar{E}} \right)_y v_0 \sin(\omega t) = \frac{1}{\chi F n_{M_1}} \left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}} \right)_y v_0 \sin(\omega t) \quad (54)$$

onde V é o volume da matriz hospedeira M_1 , $\bar{q}$ é a carga elétrica envolvida na eletro-inserção do íon A^{x+} entre os estados de equilíbrio inicial e final e $\tilde{C}$ é a concentração molar oscilante do íon eletro-inserido. Assim,

$$\tilde{C} = \frac{n_{M_1}}{V} \left(\frac{dy}{d\bar{E}} \right)_y v_0 \sin(\omega t) = \frac{1}{\chi FLS} \left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}} \right)_y v_0 \sin(\omega t) \quad (55)$$

onde F é a constante de Faraday, S é a área geométrica e L é a espessura da matriz hospedeira. Para resolver a segunda lei de Fick,

$$\frac{\partial[\tilde{C}(x, t)]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[\tilde{C}(x, t)]}{\partial x^2} \quad (56)$$

consideramos a condição inicial (C.I, $t = 0$) como

$$\tilde{C}(x, 0) = 0 \quad (57)$$

bem como as condições de contorno (C.C) em $x = 0$ (C.C.1) e em $x = L$ (C.C.2), respectivamente,

$$\frac{\partial[\tilde{C}(0, t)]}{\partial x} = 0 \quad (58)$$

$$\tilde{C}(L, t) = \frac{1}{\chi FLS} \left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}} \right)_y v_0 \sin(\omega t) \quad (59)$$

para indicar que a interface matriz hospedeira/coletor de corrente é bloqueadora de íons “convidados” (íons a serem inseridos na matriz hospedeira) e para indicar a expressão para a concentração molar oscilante do íon A^{x+} na interface não-bloqueadora solução eletrolítica/matriz hospedeira, respectivamente. Com base na solução da segunda lei de Fick [67,84]:

$$\tilde{C}(L, t) = \frac{1}{\chi_{FLS}} \left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}} \right) v_0 \left| \frac{\cosh \left(x \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1+j) \right)}{\cosh \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1+j) \right)} \right| \operatorname{sen} \left\{ \omega t + \arctg \left[\frac{\cosh \left(x \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1+j) \right)}{\cosh \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1+j) \right)} \right] \right\} \quad (60)$$

podemos obter o gradiente de concentração oscilante em $x = L$:

$$\tilde{C}'_{x=L} = \left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \right)_{x=L} = \frac{\frac{1}{\chi_{FLS}} \left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}} \right) v_0 \sqrt{\frac{\omega}{4D}} \sqrt{\operatorname{senh}^2 \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \operatorname{sen}^2 \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \operatorname{sen} \left\{ \omega t + \arctg \left[\frac{\operatorname{senh} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \operatorname{sen} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)}{\operatorname{senh} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) - \operatorname{sen} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \right] \right\}}{\cosh^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \cos^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \operatorname{senh}^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \operatorname{sen}^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \quad (61).$$

A corrente faradaica estacionária pode ser relacionada ao gradiente de concentração estacionário pela primeira lei de Fick,

$$\bar{i}_f = -\chi S F D \tilde{C}'_{x=L} \quad (62)$$

e ao sobrepotencial (η),

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \bar{i}_f = \frac{n^2 F^2 S k}{RT} \eta = \frac{n^2 F^2 S k}{RT} (\bar{E} - E_0) \quad (63)$$

onde k é a constante de velocidade, T é a temperatura, R é a constante dos gases ideais e E_0 é um potencial de equilíbrio. É possível linearizar a equação corrente-sobrepotencial porque uma pequena perturbação de potencial é sobreposta a um estado de equilíbrio. Além disso, consideramos que a concentração do íon A^{x+} no plano externo de Helmholtz é suficientemente alta comparada à concentração superficial dos sítios eletroativos. Assim, não foi incluída a concentração do íon A^{x+} na Equação 63.

Fazendo uso das Equações 53 e 61-63 na Equação 52, podemos expressar a corrente faradaica oscilante como uma função da amplitude do potencial oscilante,

$$\tilde{I}_f = \frac{n^2 F^2 S k}{RT} v_0 \text{sen}(\omega t) - \frac{\frac{1}{2L} \left(\frac{d\bar{q}}{dE} \right) v_0 \sqrt{\omega D} \sqrt{\cosh^2 \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \text{sen}^2 \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \text{sen} \left\{ \omega t + \arctan \left[\frac{\sinh \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \text{sen} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)}{\sinh \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) - \text{sen} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \right] \right\}}{\cosh^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \cos^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \sinh^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \text{sen}^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \quad (64).$$

Assim, a impedância faradaica Z_f pode ser expressa como

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\tilde{I}_f}{\bar{E}} = (R_{ct} + Z_d)^{-1} \quad (65)$$

onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga,

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 S k} \quad (66)$$

Z_d é a impedância difusional,

$$Z_d = |Z_d| \cos(\phi) - j |Z_d| \text{sen}(\phi) \quad (67)$$

$$|Z_d| = \left| \frac{2L \left[\cosh^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \cos^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \sinh^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \text{sen}^2 \left(L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) \right]}{C_L \sqrt{\omega D} \sqrt{\cosh^2 \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \text{sen}^2 \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)}} \right| \quad (68)$$

$$\phi = \arctan \left(\frac{\sinh \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) + \text{sen} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)}{\sinh \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right) - \text{sen} \left(2L \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right)} \right) \quad (69)$$

j é a unidade imaginária, ϕ é o ângulo de fase associado com o processo difusional e (dq/dE) corresponde à capacitância limite (C_L). Quando a frequência tende a zero, obtemos

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |Z_d| = \frac{1}{\omega C_L} \quad (70)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \phi = \frac{\pi}{2} \quad (71)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f = \frac{RT}{n^2 F^2 S k} + \frac{L^2}{3 D C_L} - j \frac{1}{\omega C_L} = R_{ct} + R_L - j X_C \quad (72)$$

onde R_L é a resistência limite e X_C é a reatância capacitiva. Consequentemente, podemos propor uma expressão para o trabalho máximo por mol ($w_{\text{máx}}$) para cada um dos ciclos fazendo uso de parâmetros obtidos no domínio de frequência em inúmeros potenciais de equilíbrio E_0 :

$$\begin{aligned}
 w_{\text{máx}} &= \frac{F}{q_{\text{máx}}} \left\{ \sum_{s=1}^n (E_{0,s})_c \Delta \bar{q}_s + \sum_{t=1}^n (E_{0,t})_d \Delta \bar{q}_t \right\} = \\
 &= \frac{F}{q_{\text{máx}}} \left\{ \sum_{s=1}^n \left[(E_{0,s})_c + \left(\frac{dE}{d\bar{q}_s} \right)_{c,s} \Delta \bar{q}_s \right] \Delta \bar{q}_s + \sum_{t=1}^n \left[(E_{0,t})_d + \left(\frac{dE}{d\bar{q}_t} \right)_{d,t} \Delta \bar{q}_t \right] \Delta \bar{q}_t \right\} = \\
 &= \frac{F}{q_{\text{máx}}} \left\{ \sum_{s=1}^n \left[(E_{0,s})_c + (C_{L,s}^{-1})_c \Delta \bar{q}_s \right] \Delta \bar{q}_s + \sum_{t=1}^n \left[(E_{0,t})_d + (C_{L,t}^{-1})_d \Delta \bar{q}_t \right] \Delta \bar{q}_t \right\} \quad (73)
 \end{aligned}$$

onde $q_{\text{máx}}$ é a carga eletroinserida máxima, os subscritos "c" e "d" correspondem ao meio concentrado e diluído, respectivamente, e o subscrito "s" (ou "t") especifica o número para cada uma das etapas de potencial (ou corrente) usadas para ir de um potencial de equilíbrio $E_{0,s-1}$ (ou $E_{0,t-1}$) para outro potencial $E_{0,s}$ (ou $E_{0,t}$), considerando uma variação do potencial linear como uma função da carga de eletrorredução $\Delta \bar{q}_s$ (ou carga de eletrooxidação $\Delta \bar{q}_t$) entre esses estados vizinhos. Quando $\Delta \bar{q}_t = -\Delta \bar{q}_s$ e $t = s$,

$$w_{\text{máx}} = \frac{F}{q_{\text{máx}}} \sum_{s=1}^n \left\{ (E_{0,s})_c - (E_{0,s})_d + \left[(C_{L,s}^{-1})_c - (C_{L,s}^{-1})_d \right] \Delta \bar{q}_s \right\} \Delta \bar{q}_s \quad (74).$$

Por meio desta última equação, notamos que o termo em colchetes corresponde ao “potential rise” que é o aumento no potencial com a variação da concentração no mesmo estado de carga. Se expressarmos as capacitâncias limites como uma função de $\Delta \bar{q}$, esses somatórios podem ser substituídos por integrais. Em pequenos sobrepotenciais, o calor dissipado (Q), o trabalho prático (w_p) e a eficiência (ε) podem ser estimados por:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \frac{w_p}{w_{\text{máx}}} = \frac{w_{\text{máx}} - Q}{w_{\text{máx}}} = \\
 &= \frac{\sum_{s=1}^n \left\{ (E_{0,s})_c - (E_{0,s})_d + \left[(C_{L,s}^{-1})_c - (C_{L,s}^{-1})_d \right] \Delta \bar{q}_s - i[(R_s + R_M + R_{ct} + R_L)_{c,s} + (R_s + R_M + R_{ct} + R_L)_{d,s}] \right\} \Delta \bar{q}_s}{\sum_{s=1}^n \left\{ (E_{0,s})_c - (E_{0,s})_d + \left[(C_{L,s}^{-1})_c - (C_{L,s}^{-1})_d \right] \Delta \bar{q}_s \right\} \Delta \bar{q}_s} \quad (75)
 \end{aligned}$$

a corrente “i” corresponde à corrente que deve ser usada no dispositivo de energia azul ou máquina ácido-base no domínio de tempo, R_M é a resistência da matriz hospedeira e R_s é a

soma de outras resistências não faradaicas como resistência de contato e resistência da solução eletrolítica.

A Figura 43a apresenta o digrama de Nyquist usando a impedância total (Z_T) associada com a eletro-inserção de $A^{\chi+}$ em M_1 de acordo com a Equação 76. Em contraste com a impedância faradaica onde consideramos conceitos físico-químicos de difusão e/ou reações de eletro-inserção controladas cineticamente, inserimos parâmetros relacionados a processos não-faradaicos na função de transferência de acordo com o circuito equivalente inserido na Figura 43a [85]. Adicionamos as resistências R_s e R_M em série com a impedância Z_f porque estas resistências adicionalmente contribuem para um decréscimo no fluxo de carga elétrica. Considerando que o carregamento do espaço de carga na matriz hospedeira e da dupla camada elétrica na interface matriz hospedeira/solução eletrolítica ocorre em paralelo com a corrente associada com o transporte de transportadores de carga (íons e/ou elétrons), adicionamos a capacitância do espaço de carga (C_{sc}) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) nos ramos paralelos do circuito equivalente.

Os valores da capacitância limite de acordo com as Equações (50) e (72) ou (77) ($n_{M_1}^o$ é o número inicial de mols de sítios eletroativos na matriz hospedeira M_1) são mostrados na Figura 43b e podem ser usados para estimar o trabalho máximo por mol de íons eletroinseridos (Equação (74)) que é relacionada à área entre as curvas de potencial de equilíbrio [23] como mostrado na Figura 43c. Esta figura ainda ilustra o calor dissipado e o trabalho prático em acordo com a Equação (75).

$$Z_T(\omega) = R_s + \frac{R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_D(\omega))}}{1 + j\omega C_{sc} \left[R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_D(\omega))} \right]} \quad (76)$$

$$C_L^{-1} = \frac{dE}{dq} = \frac{2\chi F n_{M_1}^o RT + b \left(1 - \frac{\bar{q}}{\chi F n_{M_1}^o} \right) \bar{q}}{F(\bar{q} - \chi F n_{M_1}^o) \bar{q}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \omega X_c \quad (77)$$

Figura 43 – (a) Diagrama de Nyquist teórico obtido usando a Equação (76). A figura inserida mostra o circuito elétrico correspondente; (b) Valores de C_L^{-1} em função de $\bar{q}/Fn_{M_1}^0$; (c) Valores de FE em função de $q/q_{\text{máx}}$ em equilíbrio e sob uma corrente i . $\gamma_{A^+} = 1$, $b = 0,5$ e $C_{A^+}^c = 100C_{A^+}^d$.

Fonte: Autor

O modelo mostrado acima (a partir da Equação (52) até a Equação (77)) é relacionado unicamente a uma semi-reação da célula eletroquímica completa. No caso dos dispositivos de energia azul e das máquinas ácido-base, devemos somar os valores de $w_{\text{máx}}$, w_p , Q , ε e C_L^{-1} das duas semi-reações (inserção/deinserção de A^{x+} e B^{z-} nos eletrodos M_1 e M_2 , respectivamente) da célula eletroquímica completa. No caso da impedância total da célula eletroquímica completa ($Z_{T,\text{cell}}$), a função de transferência é dada por

$$Z_{T,cell}(\omega) = R_s + \left\{ \frac{R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_D(\omega))}}{1 + j\omega C_{sc} \left[R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_D(\omega))} \right]} \right\}_{M_1} + \left\{ \frac{R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_D(\omega))}}{1 + j\omega C_{sc} \left[R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_D(\omega))} \right]} \right\}_{M_2} \quad (78)$$

onde os subscritos M_1 e M_2 referem-se aos parâmetros associados com os processos de eletro-inserção nas matrizes hospedeiras M_1 e M_2 , respectivamente.

É importante mencionar as dispersões de frequência associadas com as distorções de linha de campo, por exemplo. Modelos cinéticos não preveem estas dispersões e parâmetros de ajuste (α , β e γ), associados com elementos de fase constante (CPE), podem ser adicionados na função de transferência Z_T [85]. É importante também mencionar que dependendo da espessura da matriz hospedeira e da mobilidade iônica, a impedância associada com a difusão semi-infinita ($\phi = \pi/4$) não pode ser observada. Contudo, a região de transição entre as difusões semi-infinita e finita pode, ainda, ser verificada para baixas frequências (Figura 44). Assim, a resistência limite pode ser determinada quando a impedância associada com a difusão finita, em menores frequências, é extrapolada para maiores frequências que, também, permite que o coeficiente de difusão seja determinado pela equação $D_C = \frac{L^2}{3R_L C_L}$ já mostrada anteriormente. Portanto, podemos usar a Equação 79 para ajustar os dados experimentais em $\omega \gg 2D_C/L^2$ e a Equação 80 para extrapolar $Z_T(\omega)$ a partir de baixas frequências ($\omega < 2D_C/L^2$) para altas frequências de forma a interceptar o eixo real ($Z' = R_s + R_M + R_{ct} + R_L$) e para determinar a resistência limite [67]. Nesses casos, o termo Z_D pode ainda influenciar a função de transferência Z_T na Equação (79) para $\omega \gg 2D_C/L^2$ e corresponde a um CPE $\left(= \frac{1}{(j\omega)^{\gamma} C_L} \right)$ na Equação (80) para $\omega < 2D_C/L^2$.

Figura 44 – Diagrama de Nyquist ilustrando os (○) dados experimentais e (---) dados teóricos usando a Equação (79) a $\omega \gg 2D_C/L^2$ e a Equação (80) a $\omega < 2D_C/L^2$. (—) Dados teóricos usando a Equação (79) e (80) de $\omega \gg 2D_C/L^2$ até $\omega \approx 2D_C/L^2$.

Fonte: Autor.

$$Z_T(\omega) = R_s + \frac{R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + (j\omega)^\beta C_{dl}[R_{ct} + Z_D(\omega)]}}{1 + (j\omega)^\alpha C_{sc} \left\{ R_M + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + (j\omega)^\beta C_{dl}[R_{ct} + Z_D(\omega)]} \right\}} \quad (79)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_T = R_s + R_M + \frac{RT}{n^2 F^2 S k} + \frac{L^2}{3DC_L} + \frac{1}{(j\omega)^\gamma C_L} = R_s + R_M + R_{ct} + R_L + \frac{1}{(j\omega)^\gamma C_L} \quad (80)$$

4.3.2 Aplicação do Modelo

Como um exemplo de aplicação do modelo proposto, escolhemos a reação de eletro-inserção do íon sódio (solução de NaCl e pH neutro) no eletrodo de hexacianoferrato de cobre (CuHCF , $\text{NaCuFe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$) [75,86,87] em um dispositivo com configuração mostrada na Figura 45. Esse sistema opera em ciclos de quatro etapas entre dois reservatórios contendo soluções com diferentes concentrações de NaCl: (1) eletro-inserção seletiva dos íons nas matrizes hospedeiras imersas em solução concentrada; (2) descarga da solução em um local adequado e injeção da solução diluída de um dos reservatórios; (3) eletro-desinserção dos íons das matrizes

hospedeiras; e (4) descarga da solução e injeção de solução concentrada de outro reservatório. Cada ciclo pode ser repetido várias vezes.

Figura 45 – Esquema do princípio de funcionamento do dispositivo eletroquímico usado como prova-de-conceito.

Fonte: Autor

Embora essa investigação cinética pudesse ser realizada em um dispositivo de energia azul ou máquina ácido-base, que envolvem duas semi-reações, o número de graus de liberdade é mais alto e a precisão dos parâmetros determinados a partir do modelo decresce. Além disso, as constantes de tempo associadas com as duas semi-reações na célula completa podem ser próximas. Como consequência, os dados de impedância podem se sobrepor para a mesma faixa de frequência, o que dificulta os ajustes dos diagramas de impedância. Para entender a cinética da reação e o modelo descrito acima melhor, investigamos aqui apenas uma semi-reação; uma segunda semi-reação (para ser proposta nesses dispositivos eletroquímicos) poderia, também, ser investigada em outra meia célula fazendo uso do mesmo modelo cinético. Outra consideração a ser fazer é que usamos filmes finos como matrizes hospedeiras apenas como prova-de-conceito porque o sobrepotencial associado com a difusão é baixo e poderia,

consequentemente, contribuir para valores de alta eficiência para estes dispositivos eletroquímicos.

De acordo com o mecanismo de reação demonstrado nas Equações (81) e (82), podemos usar o modelo proposto para inserção de íon sódio no domínio de frequência,

onde a Equação (81) indica a transferência do íon sódio a partir da solução $(Na^+)_{sol}$ para o eletrodo que forma o par íon-elétron $(Na^+, e^-)_s$ e este difunde no eletrodo de inserção $(Na^+, e^-)_i$ de acordo com a Equação (82). A Figura 46 exibe os diagramas de Nyquist associados com a eletro-inserção de íon sódio no eletrodo de CuHCF nos meios diluído (50 mmol L⁻¹ de NaCl) e concentrado (0,5 mol L⁻¹ de NaCl) em alguns dos diferentes potenciais E_0 usados (os demais diagramas em outros potenciais E_0 nos dois meios estudados são mostrados no Apêndice B).

Em meio diluído, os dados de impedância em altas frequências são associados com o transporte eletrônico na matriz hospedeira junto com o carregamento da região do espaço de carga como mostrado no primeiro semi-círculo observado nas Figuras 46a-46c. Em frequências intermediárias, observamos um outro semi-círculo associado à resistência de transferência do íon sódio a partir da solução para o eletrodo e o carregamento da dupla camada elétrica. A região de transição entre a difusão do par íon-elétron semi-infinita e finita bem como o processo de difusão finita em baixas frequências pode ainda ser observado. Podemos ainda observar os dados associados com o processo de difusão em meio concentrado em baixas frequências. Contudo, existe apenas um semicírculo em frequências altas e intermediárias que é associado com a resistência de transferência do íon sódio e carregamento da dupla camada elétrica. De fato, os valores de capacitância são compatíveis com os valores de uma dupla camada elétrica. Assim, removemos R_M e C_{sc} do circuito equivalente (inserido na Figura 43a) na mesma faixa de frequência analisada em meio diluído (de 100 kHz até 10 mHz) para ajustar os dados de impedância obtidos em meio concentrado. As Tabelas 10 e 11 listam os parâmetros obtidos do ajuste usando a Equação (79) em $\omega \gg 2D_C/L^2$ e a Equação (80) em $\omega < 2D_C/L^2$. (O método usado para calcular o erro associado a cada um dos parâmetros determinados é apresentado no Apêndice C).

Figura 46 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e ($\bullet$) teórico em 50 mmol L⁻¹ de NaCl (a) $E_0 = 0,65$ V, (b) $E_0 = 0,60$ V e (c) $E_0 = 0,55$ V e em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl (d) $E_0 = 0,68$ V, (e) $E_0 = 0,63$ V e (f) $E_0 = 0,58$ V. As figuras inseridas são aumentos para região de altas frequências.

Fonte: Autor

Tabela 10 – Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para eletro-inserção do íon sódio no CuHCF em 50 mmol L⁻¹ em vários potenciais de equilíbrio.

[Na⁺] = 50 mmol L⁻¹	0,80 V	0,65 V	0,60 V	0,55 V	0,50 V	0,45 V
	7,60	4,40	4,30	4,70	5,30	4,85
R_M / Ω cm²	±	±	±	±	±	±
	0,03	0,03	0,04	0,01	0,11	0,03
	0,65	0,53	0,65	0,54	0,67	0,80
C_{sc} / μF cm⁻²	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
	8,9	6,3	5,8	5,0	5,8	7,6
R_{ct} / Ω cm²	±	±	±	±	±	±
	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*
	2,99	4,22	4,59	5,32	4,59	3,50
k / 10⁻⁸ mol cm⁻² s	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,03	0,03	0,00*	0,01
	20,0	26,0	27,0	24,0	25,0	15,5
C_{dl} / μF cm⁻²	±	±	±	±	±	±
	0,1	0,6	0,1	0,4	0,2	0,0*
	1,13	4,37	5,51	6,43	5,62	2,44
C_L / mF cm⁻²	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,01	0,01	0,02	0,00*	0,00*
	7,50	9,15	9,20	10,00	8,20	15,75
R_L / Ω cm²	±	±	±	±	±	±
	0,02	0,02	0,00*	0,16	0,11	0,02
	15,7	3,33	2,63	2,07	2,89	3,47
D_C / 10⁻⁹ cm² s⁻¹	±	±	±	±	±	±
	2,62	0,34	0,70	0,02	0,07	0,64
	0,94	0,92	0,95	0,95	0,90	0,90
α	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
β	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
	0,94	0,97	0,96	0,94	0,91	0,90
γ	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*

*Valor maior que 0,00001 e menor que 0,01.

Tabela 11 – Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para eletro-inserção do íon sódio no CuHCF em 0,5 mol L⁻¹ em vários potenciais de equilíbrio.

[Na ⁺] = 0,5 mol L ⁻¹	0,54 V	0,58 V	0,63 V	0,68 V	0,74 V	0,89 V
R_{ct} / Ω cm²	12,9	10,2	8,9	8,3	9,4	39,0
	±	±	±	±	±	±
k / 10⁻⁸ mol cm⁻² s	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*
	2,23	2,89	3,50	3,59	3,37	0,91
C_{dl} / μF cm⁻²	±	±	±	±	±	±
	0,02	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	0,00*
C_L / mF cm⁻²	10,0	10,0	10,0	15,0	12,0	22,0
	±	±	±	±	±	±
R_L / Ω cm²	0,1	0,4	0,7	0,7	0,4	0,0*
	3,33	5,59	5,71	4,63	3,39	0,91
D_C / 10⁻⁹ cm² s⁻¹	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,02	0,02	0,00*	0,00*	0,00*
α	15,30	9,65	7,73	8,90	9,10	19,70
	±	±	±	±	±	±
β	0,08	0,14	0,08	0,10	0,09	0,07
	2,62	2,47	3,02	3,24	4,32	7,44
γ	±	±	±	±	±	±
	0,10	0,03	0,06	0,33	0,16	0,29
	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,91
	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
	0,95	0,95	0,95	0,95	0,94	1,00
	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
	0,90	0,92	0,91	0,92	0,91	0,85
	±	±	±	±	±	±
	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*

*Valor maior que 0,00001 e menor que 0,01.

Com base nos valores de C_L obtidos a partir dos dados experimentais e do ajuste em vários potenciais E₀ mostrados na Figura 46 e usando as Equações 50 e 77, a Figura 47 mostra C_L⁻¹ em função de q_{máx}. Os valores de C_L também podem ser obtidos a partir da inclinação de -1/Z'' (onde Z'' é a parte imaginária da impedância) em função da frequência angular (ω) em baixas frequências de acordo com as Equações 77 e 80, como mostrado na Figura 48 e Tabela 12. Os valores encontrados são consistentes com os obtidos a partir do modelo e que foram mostrados nas Tabelas 10 e 11.

Figura 47 – Valores de C_L^{-1} em função de $q/q_{\text{máx}}$ em (a) 50 mmol L⁻¹ e (b) 0,5 mol L⁻¹ de NaCl.

Fonte: Autor

Figura 48 – Valores de $-1/Z''$ em função de ω em diferentes valores de E_0 em (a) 50 mM de NaCl e (b) 0,5 M de NaCl.

Fonte: Autor

Tabela 12 – Valores de C_L obtidos da inclinação de $-1/Z''$ em função de ω .

$[\text{Na}^+] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$	0,80 V	0,65 V	0,60 V	0,55 V	0,50 V	0,45 V
$C_L / \text{mF cm}^{-2}$	1,25	4,53	5,53	6,67	5,95	2,59
$[\text{Na}^+] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	0,54 V	0,58 V	0,63 V	0,68 V	0,74 V	0,89 V
$C_L / \text{mF cm}^{-2}$	3,51	5,75	5,86	4,82	3,55	1,04

Com bases nos valores de C_L , a Figura 49 mostra os potenciais de equilíbrio E_0 multiplicados pela constante de Faraday (FE_0) em meio diluído (50 mmol L⁻¹ de NaCl) e em concentrado (0,5 mol L⁻¹ de NaCl) em função da carga normalizada pela carga máxima ($q_{\text{máx}} = 2,2 \text{ mC}$). A área entre as curvas permite estimar o trabalho máximo por mol de íons sódio eletro-inseridos (7,75 kJ mol⁻¹) que é próximo ao trabalho máximo (8,43 kJ mol⁻¹) obtido a partir dos valores FE_0 determinados experimentalmente e ajustado usando a Equação (50) associado com apenas uma semi-reação.

Figura 49 – (●, ■) Valores de E_0 e (—) suas interpolações lineares em função de $q/q_{\text{máx}}$ obtidos a partir dos valores de C_L no domínio de frequência. (○, □) Potenciais E_0 experimentais em função de $\bar{q}/q_{\text{máx}}$ e (—) ajustes obtidos a partir da Equação (50). $b = 0,100$ e $0,065$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 50 mmol L^{-1} de NaCl, respectivamente. Solução eletrolítica a (●, ○) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (■, □) 50 mmol L^{-1} de NaCl.

Fonte: Autor

A Figura 50a mostra a inserção de íon sódio (em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl) e deinservação (em 50 mmol L^{-1} de NaCl) no eletrodo CuHCF em várias correntes aplicadas. Com base nessas curvas, plotamos o potencial multiplicado pela constante de Faraday em função de $q/q_{\text{máx}}$. A área entre as curvas para cada um dos ciclos eletroquímicos corresponde ao trabalho prático obtido nas várias correntes aplicadas que é mostrado na Figura 50b junto aos valores máximos previstos pelo formalismo termodinâmico. A Tabela 13 lista os valores de w_p e as respectivas eficiências.

Figura 50 – (a) Potencial multiplicado pela constante de Faraday em função de $q/q_{\text{máx}}$ em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl (inserção do íon sódio) e em 50 mmol L⁻¹ de NaCl (deinserção do íon sódio) em diferentes densidades de corrente; (b) Valores de $w_{\text{máx}}$ (—) e w_p (•, •, •, •, •) para diferentes combinações de concentração de Na⁺.

Fonte: Autor

Tabela 13 – Valores do trabalho prático e eficiência em diferentes correntes aplicadas.

	10 μA	20 μA	50 μA	100 μA	200 μA
$w_p / \text{kJ mol}^{-1}$	6,25	5,97	4,74	3,34	0,80
ϵ	0,81	0,77	0,61	0,43	0,10

Com base na lei de Joule e usando os valores de resistência mostrados nas Tabelas 10 e 11, podemos estimar a energia dissipada total, bem como a energia dissipada para cada um dos processos resistivos em função da carga e corrente aplicada durante a deinservação de íon sódio em meio diluído (Figura 51a) e a inserção de íon sódio em meio concentrado (Figura 52b). Portanto, considerando o ciclo, podemos observar que a etapa difusional em meio diluído corresponde a etapa que mais contribui para dissipação de energia, pois os valores de R_L apresentam os maiores valores de Q . Assim, estratégias podem ser usadas para modificar a estrutura do CuHCF que pode aumentar a mobilidade iônica e a eficiência das máquinas. Em adição, além deste eletrodo usado como prova de conceito, outros eletrodos podem, também, ser investigados com base nesse modelo, objetivando diminuir a dissipação de energia em dispositivos eletroquímicos que utilizam princípio de funcionamento semelhante ou que utilizam eletrodos de inserção em sua constituição.

Figura 51 – Valores estimados do calor dissipado em função da carga e da corrente aplicada associada com a resistência da matriz hospedeira, resistência de transferência de carga e resistência limite em (a) 50 mmol L⁻¹ de NaCl (deinservação do íon sódio) e em (b) 0,5 mol L⁻¹ de NaCl (inserção do íon sódio).

Fonte: Autor

4.4 Máquina ácido-base foto-assistida

Uma vez investigado o funcionamento da máquina ácido-base e a modificação com um feedback salino, nesta seção discutiremos os resultados obtidos para uma nova configuração da máquina que além de incluir a captação de energia devido à variação entrópica, também inclui uma etapa fotoeletroquímica. Propomos um método para captura de energia a partir de uma máquina ácido-base foto-assistida composta de um conjunto de duas baterias entre um reservatório ácido e outro básico (ou menos ácido): uma bateria fotossensível e uma bateria de íon alcalino-ar. Nesta nova configuração, assim como nas demais, não ocorre a eletro-inserção de ânions, de modo que um processo fotoeletroquímico sob radiação na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e a Reação de Redução de Oxigênio (RRO) substituem o processo eletroquímico não-espontâneo aplicado às máquinas ácido-base já descritas anteriormente.

Foi utilizado um fotoânodo tipo-n à base de TiO_2 para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO), similar à fotossíntese artificial. No entanto, não estamos interessados no desprendimento de hidrogênio molecular, como normalmente é observado no desenvolvimento de eletrodos fotoinduzidos envolvendo foto-oxidação e/ou foto-redução da água. Nesse caso, a energia solar promoverá a foto-oxidação da água juntamente com a inserção de íons alcalinos, aumentando a eficiência da máquina, visto que a energia necessária para esse processo não-espontâneo é consumida da radiação solar (energia não-aproveitada), evitando o consumo de energia elétrica no processo não-espontâneo para completar o ciclo eletroquímico.

4.4.1 Princípio de funcionamento

O sistema eletroquímico aqui proposto contém uma matriz hospedeira para íons de metais alcalinos (CuHCF), bem como um fotoânodo ($\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$) e um eletrocatalisador (Pt) para o RDO e RRO, respectivamente. O sistema opera entre uma solução ácida e básica para simular a neutralização de águas residuais ácidas.

A Figura 52 mostra o princípio de funcionamento da máquina ácido-base fotoassistida. O ciclo eletroquímico envolve quatro etapas, duas são eletroquímicas (em duas baterias diferentes) e duas envolvendo um sistema aberto para a injeção de ácido ou base. A sequência dessas etapas é a seguinte: (I) injeção de ácido do reservatório para a máquina; (II) eletrodeinserção de íon metal alcalino da matriz hospedeira M_1 e RRO no eletrocatalisador em meio ácido, o que corresponde à descarga de bateria de íon alcalino-ar; (III) injeção de base do reservatório básico para neutralizar; (IV) RDO no fotoânodo durante a foto-oxidação da água em meio neutro e a eletro-inserção de íons alcalinos na matriz hospedeira M_1 , o que corresponde à descarga da bateria fotoassistida. Após esta última etapa, há a descarga da solução neutralizada em um ambiente adequado e injeção de solução ácida a partir do reservatório ácido. O ciclo é repetido enquanto houver solução ácida no reservatório.

Figura 52 – Princípio de funcionamento de uma máquina ácido-base foto-assistida.

As reações eletroquímicas nos eletrodos negativos e positivos são:

Da etapa I à etapa IV, este conjunto de baterias pode converter energia solar e entrópica a trabalho elétrico. De fato, a variação da entropia está associada à mudança de concentração de íons alcalinos devido à neutralização: os íons alcalinos são removidos do meio concentrado (solução neutra na Equação 86) e adicionados no meio diluído (solução ácida na Equação 83). Em contraste com a fotossíntese artificial ("water splitting"), não há Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) neste sistema. Em vez disso, uma matriz hospedeira seletiva captura os íons alcalinos e os libera em meio ácido. Esta metodologia apresenta outras vantagens: (1) a distribuição e fornecimento de hidrogênio molecular (combustível) é uma dificuldade; (2) energia solar promove a inserção iônica no ânodo da bateria íon alcalino-ar; (3) são evitadas os processos de "reverse water splitting", associadas ao hidrogênio molecular e ao oxigênio molecular que evoluem a partir da fotooxidação da água, aumentando a eficiência de conversão.

4.4.2 Processo de inserção: Energia pela variação entrópica

Para avaliar a viabilidade do eletrodo para contribuição entrópica ou produção de energia devido ao gradiente de concentração, estudamos o processo de inserção/deinserção do íon sódio no eletrodo CuHCF em diferentes concentrações do eletrólito. A Figura 53a mostra as curvas de voltametria cíclica do eletrodo CuHCF em soluções de Na_2SO_4 com $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $pH = 6$. Os picos voltamétricos observados são associados ao processo de inserção/deinserção na matriz hospedeira como resultado do mecanismo de compensação de carga devido à mudança do Fe^{III} para Fe^{II} na estrutura do complexo de cobre. Além disso, o aumento na concentração do íon sódio muda o potencial redox para valores mais positivos. Isto é uma importante propriedade para máquina uma vez que nós iremos usar este eletrodo para aproveitar a energia devido ao gradiente de concentração. A pequena diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico indicam a baixa irreversibilidade da reação do eletrodo no qual foi associada com a rápida transferência dos íons sódio na interface matriz

hospedeira/solução eletrolítica. Adicionalmente, o eletrodo apresentou boa ciclabilidade com um pequeno decréscimo na densidade de corrente depois de 100 ciclos a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, Figura 53b.

Figura 53 – (a) Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CuHCF em pH = 6 (a) (—) 5 mM, (—) 16 mM, (—) 50 mM, (—) 158 mM, (—) 500 mM e (—) 1,58 M de Na_2SO_4 a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; (b) Ciclabilidade do eletrodo CuHCF em 50 mM de Na_2SO_4 e pH = 6. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autor

Como uma das etapas da máquina é realizada em meio ácido é importante saber se o eletrodo CuHCF é sensível à mudança de pH. A Figura 54 mostra que os picos de corrente catódica e anódica permanecem praticamente no mesmo valor de potencial quando o pH muda de 6 para 2. Isto sugere mínima ou nenhuma participação do próton no mecanismo de compensação de carga nessa faixa de pH em 5 mM de Na_2SO_4 . Indicando que esse mecanismo foi principalmente ou totalmente associado com a inserção/deinserção do Na^+ no filme fino de CuHCF.

Figura 54 – Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CuHCF em 5 mM Na₂SO₄ e (a) pH = 6 (—) e (b) pH = 2 (—) à $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Fonte: Autor

As medidas de carga/descarga foram realizadas objetivando avaliar a contribuição entrópica deste eletrodo na obtenção de energia da máquina. Para tal, curvas de eletro-inserção/eletro-desinserção em diferentes concentrações de íon sódio foram realizadas na mesma janela de potencial observada nos voltamogramas cíclicos como mostrado na Figura 55a. Baixas densidades de corrente foram escolhidas porque elas permitem que o sistema aumente a quantidade de energia obtida e decresça o sobrepotencial. Os valores de trabalho elétrico (w) foram determinados pela multiplicação da constante de Faraday pela área entre as curvas de inserção iônica (em solução com maior concentração) e de inserção iônica (em solução com menor concentração). O trabalho em função das diferentes combinações de pNa ($= -\log [\text{Na}^+]$) é mostrado na Figura 55b. Assim, um trabalho de 9,02 kJ por mol de íons sódio eletroinseridos foi obtido quando a inserção ocorreu em 1,58 M de Na₂SO₄ (pNa = -0,5) e a de inserção em 5 mM de Na₂SO₄ (pNa = 2).

Figura 55 – (a) Curvas de eletro-inserção/eletro-desinserção para o eletrodo CuHCF em pH = 6 e concentrações de Na_2SO_4 de (—) 5 mM, (—) 16 mM, (—) 50 mM, (—) 158 mM, (—) 500 mM e (—) 1,58 M a $j = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$. (b) Trabalho máximo (—●—) e trabalho prático (—○—) em função do pNa para várias combinações de concentração de Na^+ .

Fonte: Autor

Curvas em 5 mM Na_2SO_4 e pH = 2 também foram obtidas, Figura 56a, uma vez que estas serão usadas junto com as curvas em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6, Figura 56b, para simular uma reação de neutralização como prova-de-conceito desse sistema proposto. Esta figura mostra o potencial em função da carga normalizada pela carga máxima ($q_{\text{máx}}$). Em pH = 2 e mais baixa concentração de Na_2SO_4 (5 mM), existe uma pequena mudança no potencial em função da densidade do corrente (j) porque o sobrepotencial é mais significativo para os mais altos valores de densidade de corrente. Enquanto que em pH = 6 e mais alta concentração de

Na_2SO_4 (1,58 M) o sobrepotencial é praticamente nulo para as densidades de corrente aplicadas aqui, pois as curvas praticamente se sobrepõem. Além disso, nenhuma reação paralela ocorre na janela de potencial selecionada. Portanto, baixas densidades de corrente devem ser aplicadas para obter uma maior quantidade de energia a partir do gradiente de concentração dos íons sódio.

Figura 56 – Curvas de carga/descarga para o eletrodo CuHCF em (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ em (a) 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2; (b) 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6.

Fonte: Autor

Usando o modelo eletroquímico no domínio de frequência proposto na seção anterior, foi feito o estudo e determinação de parâmetros cinéticos para reação de inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF neste outro eletrólito (Na_2SO_4). A Figura 57 exibi os diagramas de Nyquist para potenciais dc em ambos os meios: pH = 2 e 5 mM de Na_2SO_4 ; e pH = 6 e 1,58 M de Na_2SO_4 . A partir do ajustes destes dados usando o modelo e o circuito mostrado na Figura 57c, os parâmetros cinéticos foram determinados e são apresentados na Tabela 14. Os valores de R_{ct} e D_c demonstram que a transferência do íon sódio da solução para a matriz hospedeira CuHCF foi rápida e melhorou a reversibilidade da inserção do íon sódio que também foi observada nos voltamogramas cíclicos. Além disso, a inserção de Na^+ foi favorecida em meio concentrado e mais alto valor de pH quando comparado aos valores dos parâmetros (R_{ct} , k e D_c) obtidos para o eletrodo em meio diluído (ou com menos concentração do íon sódio) e pH ácido. Isto explica os mais altos sobrepotenciais observados nas curvas de carga/descarga para este eletrodo em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2 e a mais baixa irreversibilidade observada nas curvas de VC em 1,58 M e pH = 6. Essa melhoria no processo de inserção é, provavelmente, devido ao alargamento dos canais intersticiais da estrutura do CuHCF em 1,58 M e pH = 6.

Figura 57 – Ajustes (círculo preenchido) e experimental (círculo aberto) dos dados de impedância para eletro-inserção de íons sódio no eletrodo CuHCF: plot tridimensional (rosa) e projeção bidimensional para Z' (parte real) vs $\log f$ (logaritmo da frequência) (I-azul), $-Z''$ (parte imaginária) vs $\log f$ (II-vermelho), $-Z''$ vs Z' (Diagrama de Nyquist, III-verde). (a) 5 mM Na_2SO_4 e pH = 2; (b) 1,58 M Na_2SO_4 e pH = 6 e $E = 0,65$ V; (c) Circuito equivalente usado.

Fonte: Autor

Tabela 14 – Parâmetros determinados do ajuste dos dados de impedância para inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF.

	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$k / 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}$	$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_L / \text{mF cm}^{-2}$	$R_L / \Omega \text{ cm}^2$	$D_c / 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	β	γ
5 mM (pH = 2) E = 0,60 V	21,3	1,30	20,0	8,03	12,0	1,40	0,81	0,90
1,58 M (pH = 6) E = 0,65 V	9,25	2,90	20,0	6,54	4,5	4,53	0,85	0,92

4.4.3 RDO e RRO: Energia por meio da etapa fotoeletroquímica

A Figura 58 mostra as imagens de MEV para o eletrodo $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ em substrato de tecido de carbono. Estas imagens demonstram que o $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ parcialmente recobre o tecido de carbono e esse material teve distribuição similar sobre o mesmo. Além disso, o eletrodo consiste de aglomerados com tamanho médio de aproximadamente 90 nm. O padrão de DRX do pó do $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ obtido é mostrado na Figura 58d. Os picos de difração observados correspondem a uma mistura de fases do TiO_2 : anatase e rutilo [88].

Figura 58 – Imagens de MEV do eletrodo $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ em (a) 300X, (b) 30000X e (c) 50000X. (d) DRX do pó de $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$ com indicação dos picos referentes às fases anatase e rutilo.

Fonte: Autor

As curvas de oxidação, sob irradiação de luz, para os eletrodos de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ e TiO_2 (P-25) e, também, de um eletrodo preparado sem nenhum material foto-eletroativo (unicamente PVDF e carbono black) em 1,58 M Na_2SO_4 e pH = 6 são comparados na Figura 59. Uma grande diferença pode ser observada se compararmos a curva vermelha com a azul. Quando a luz é ligada (irradiação da luz visível), o potencial muda para um valor mais negativo do que sem irradiação e isso mesmo comparado ao potencial do eletrodo TiO_2 (P-25) mostrado em preto. Para o eletrodo preparado com o material sintetizado aqui, o potencial mudou de 0,14 V para quase -0,6 V quando o eletrodo é irradiado. Portanto, esse eletrodo, sobre essas condições experimentais, promove que a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) ocorra em potenciais mais negativos contribuindo para obter uma quantidade maior de energia, uma vez que esse eletrodo vai se comportar como eletrodo negativo na etapa IV da máquina ácido-base foto-assistida.

Figura 59 – Curvas de oxidação para os eletrodos de (—) $\text{TiO}_{2-x}\text{-N}_x$, (—) TiO_2 (P-25), e (—) tinta (sem material fotoeletroativo) a $j = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e 1,58 M de Na_2SO_4 (pH = 6) sob irradiação de luz.

Fonte: Autor

A Figura 60a exibe as curvas de foto-oxidação em 1,58 M Na_2SO_4 e pH = 6 para diferentes densidades de corrente. Na densidade de corrente mais alta ocorre um aumento no sobrepotencial durante a RDO que mudou o potencial para valores mais positivos o que pode contribuir para um decréscimo na energia obtida a partir da etapa IV. De maneira similar, o eletrodo de platina policristalina (2 cm^2) também tem uma dependência com a densidade de corrente, Figura 60b, com a reação de redução de oxigênio (RRO) ocorrendo em mais baixos potenciais quando os mais altos valores de j são usados. Na etapa II, esse eletrocatalisador será o eletrodo positivo e altos valores no potencial onde ocorre a RRO contribui para aumentar a quantidade de trabalho elétrico produzido pela máquina. Então, embora altas densidades de corrente sejam adequadas para aplicações práticas, baixos sobrepotenciais e, consequentemente, baixas densidades de corrente devem ser usadas para aumentar o trabalho elétrico que pode ser produzido.

Figura 60 – (a) Curvas de foto-oxidação da água em 1,58 M de Na_2SO_4 e $\text{pH} = 6$ sob irradiação de luz e (b) reação de redução de oxigênio (RRO) em 5 mM de Na_2SO_4 e $\text{pH} = 2$ para densidades de corrente de (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Fonte: Autor

Assim como para o eletrodo de inserção, experimentos eletroquímicos no domínio de frequência também foram realizados para os processos de RDO e RRO. As Figuras 61a e 61b ilustram os dados de impedância para a RDO sob radiação e para a RRO. A Tabela 15 lista os parâmetros usados com base no circuito equivalente mostrado na mesma figura e que foram determinados a partir do ajuste dos dados de impedância experimentais. O termo β é um parâmetro adimensional da impedância de um elemento de fase constante (CPE), $Z_{\text{CPE}} = 1/Q(j\omega)^\beta$, onde j é a unidade imaginária, ω é a frequência angular e Q é uma constante com dimensão F s^{n-1} . Os demais parâmetros mostrados na tabela já foram definidos anteriormente. Os valores de R_{ct} para a RDO e RRO são muito maiores do que aqueles observados para inserção do íon sódio na matriz hospedeira do CuHCF. Assim, a transferência de carga interfacial envolvida na RDO e RRO irá limitar o trabalho total produzido pela máquina uma vez que esta é a etapa mais lenta de todos os processos envolvidos no princípio de funcionamento da máquina ácido-base foto-assistida proposta aqui.

Figura 61 – Ajustes (círculo preenchido) e experimental (círculo aberto) dos dados de impedância experimental: plot tridimensional (rosa) e projeção bidimensional para Z' (parte real) vs $\log f$ (logaritmo da frequência) (I-azul), $-Z''$ (parte imaginária) vs $\log f$ (II-vermelho), $-Z''$ vs Z' (Diagrama de Nyquist, III-verde). (a) RDO em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 e $E = -0,53$ V sob irradiação de luz; (b) RRO em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2 e $E = 0,50$ V e (c) Circuito equivalente usado para os ajustes.

Fonte: Autor

Tabela 15 – Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para RDO em 1,58 M de Na₂SO₄ e pH = 6 sob irradiação de luz e RRO em 5 mM de Na₂SO₄ e pH = 2.

	$R_{\Omega}/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct}/$ $k\Omega \text{ cm}^2$	$C_{sc}/$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$Q/$ F s^{n-1}	β
RDO (E = -0,53 V)	5	6,2	2,0	$14,9 \times 10^{-3}$	0,90
RRO (E = 0,50 V)	-	4,5	-	$4,0 \times 10^{-5}$	0,90

4.4.4 Máquina ácido-base foto-assistida: prova-de-conceito

Para o estudo da célula completa, experimentos com cada um dos eletrodos envolvidos na configuração da máquina ácido-base foto-assistida foram realizados individualmente. Em uma célula eletroquímica de três eletrodo (eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo) foi feito o estudo eletroquímico do eletrodo CuHCF nas condições 5 mM Na₂SO₄ e pH = 2 e 1,58 M Na₂SO₄ e pH = 6. Em uma outra célula, também com três eletrodos, foi realizada a RRO usando o eletrodo de platina em 5 mM Na₂SO₄ e pH = 2. Por último, em outra célula de três eletrodos e sob irradiação de luz, foi realizada a etapa de foto-oxidação da água usando o eletrodo TiO_{2-x}-N_x em 1,58 M Na₂SO₄ e pH = 6. As curvas obtidas foram combinadas para simulação das curvas associadas com a máquina completa (máquina ácido-base foto-assistida) e são mostradas na Figura 62. Essa figura ilustra o processo de carga em 5 mM Na₂SO₄ e pH = 2 onde a RRO e a eletro-desinserção de Na⁺ ocorrem nos eletrodos positivo e negativo, respectivamente. O processo de descarga ocorre em 1,58 M Na₂SO₄ e pH = 6 com a eletro-inserção de Na⁺ e a RDO ocorrendo nos eletrodos positivo e negativo, respectivamente. A partir destas curvas foi possível determinar os valores de trabalho elétrico por mol de íons eletroinseridos produzidos pela máquina como a soma das áreas correspondentes sobre cada uma das curvas nas etapas II e IV multiplicadas pela constante de Faraday. Estes valores em função da densidade de corrente aplicada são apresentados na Tabela 16. A maior contribuição para o trabalho total é devido à etapa IV e os valores negativos observados na etapa II para as densidades de corrente de 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ indicam que certa quantidade de energia elétrica deve ser fornecida à máquina, o que, em princípio, deveria limitar o uso de densidades de corrente para valores menores ou próximos a 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para as condições experimentais propostas aqui. Contudo, a energia obtida na etapa IV é significativamente maior (muito mais positiva) do que aquela obtida na etapa II para essas densidades de corrente

mencionadas, permitindo a máquina produzir ainda uma significativa quantidade de energia no final do ciclo eletroquímico.

Figura 62 – Curvas da diferença de potencial em função da carga normalizada ($q_{\text{máx}}$) para célula completa em (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Fonte: Autor

Tabela 16 – Trabalho elétrico em função da densidade de corrente para a máquina ácido-base foto-assistida.

$j / \mu\text{A cm}^{-2}$		5	10	20	50
(Descarga – Etapa IV)		120,4	118,4	113,7	108,7
w / kJ mol⁻¹	(Carga – Etapa II)	0,9	-1,4	-4,0	-8,8
	(Total)	121,3	117,0	109,7	99,9

A máquina forneceu um trabalho total de 121,3 kJ por mol de íons eletroinseridos para a mais baixa densidade de corrente aplicada ($5 \mu\text{A cm}^{-2}$) e decresce para $99,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando a densidade de corrente foi aumentada para $50 \mu\text{A cm}^{-2}$. Esta quantidade de energia é obtida devido a ação combinada do gradiente de concentração (energia azul) e a energia convertida a partir de radiação de luz visível (energia solar). A contribuição relacionada ao gradiente de concentração é associada a eletro-inserção de íons sódio em meio concentrado e a eletro-desinserção dos mesmos em meio diluído no eletrodo CuHCF, pois o potencial muda como função da concentração de Na^+ . Assim, energia pode ser aproveitada e ela é associada à energia livre de mistura (principalmente entropia, pois estamos retirando íons de um meio concentrado e adicionando em um meio diluído). Por outro lado, a energia convertida a partir da radiação de luz é obtida a partir do processo de foto-oxidação da água. A contribuição individual relacionada a cada uma dessas duas contribuições pode ser determinada a partir da área entre as curvas mostradas na Figura 63 para inúmeras densidades de corrente.

Figura 63 – Curvas do potencial em função da carga normalizada ($q_{\text{máx}}$) para a (a) eletro-inserção de íon sódio em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 e eletro-desinserção de íon sódio em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2; (b) RDO em 1,58 M de Na_2SO_4 e pH = 6 e RRO em 5 mM de Na_2SO_4 e pH = 2 em: (—) $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, (—) $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (—) $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Fonte: Autor

O trabalho relacionado a variação na concentração de íon sódio de 5 mM e pH = 2 para 50 mM e pH = 6 é apenas $2,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ de íons eletroinseridos. Contudo, podemos aumentar a concentração de Na^+ na etapa IV e usar o reservatório básico como uma configuração de feedback salino (como já demonstramos anteriormente), aumentando a porcentagem de energia relacionada ao gradiente de concentração e, conseqüentemente, o trabalho total. Assim,

iniciando com 5 mM de Na_2SO_4 na etapa II e usando 1,58 M na etapa IV, o trabalho elétrico aumentou para 9,02 kJ por mol de íons eletroinseridos a $j = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e diminuiu para 8,2 kJ mol^{-1} para $j = 50 \mu\text{A cm}^{-2}$. A contribuição do processo foto-eletroquímico foi de 112,2 kJ, para $j = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e 91,7 kJ para $j = 50 \mu\text{A cm}^{-2}$. A contribuição devido ao gradiente de concentração ou energia livre de mistura representa 7,4% do trabalho total para densidade de corrente de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, mas aumenta para 8,2% para $j = 50 \mu\text{A cm}^{-2}$. Isto acontece porque como observado nas curvas de carga/descarga para os diferentes eletrodos usados aqui, o sobrepotencial em função da densidade de corrente é muito menor para o processo de inserção/deinserção do íon sódio do que aquele relacionado à RDO e RRO, permitindo que praticamente mantenhamos a mesma quantidade de energia relacionada ao gradiente de concentração. Além disso, embora essa quantidade de energia obtida da modificação na concentração de íons sódio pareça ser baixa comparada ao total da máquina, foi possível aproveitar uma certa quantidade de energia como resultado na mudança da concentração de íons depois do processo de neutralização junto com uma etapa foto-eletroquímica e ainda fornecer uma alternativa para o tratamento de águas residuais, contribuindo para o crescimento sustentável e a preservação ambiental.

5 CONCLUSÕES

Aqui, demonstramos a viabilidade de obter trabalho elétrico a partir de energia entrópica associada às mudanças nas atividades de prótons e íons alcalinos durante uma reação de neutralização usando os dispositivos eletroquímicos denominados Máquinas ácido-base. As matrizes hospedeiras de polioxometalatos (ácido fosfomolibdico) e policianometalatos (hexacianoferratos de cobre e níquel) foram investigadas e mostraram individual e conjuntamente propriedades eletroquímicas essenciais para aplicação nestes dispositivos: mudança de potencial devido ao aumento na concentração para o mesmo estado de carga, baixos sobrepotenciais, boa ciclabilidade e baixa irreversibilidade prática em diferentes valores de pH e concentração de íons alcalinos. A partir do formalismo termodinâmico proposto foi possível avaliar e determinar uma quantidade de trabalho elétrico igual a 26,4 kJ por mol de íons eletroinseridos em uma máquina ácido-base constituída de eletrodos de filmes finos a partir da simulação da neutralização (pH = 1 para pH = 6) de solução de HCl com NaOH para $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ e uma eficiência na conversão de energia de 79%. Para estender a aplicação destes dispositivos, eletrodos com maiores injeções de carga (eletrodos de tecido de carbono com dispersões das matrizes eletroativas depositadas) foram estudados e uma configuração de máquina ácido-base com um feedback de solução salina permitiu a obtenção de 10,6 kJ por mol de íons eletroinseridos a partir da simulação da neutralização (pH = 2 para pH = 5,8) de uma solução de H_2SO_4 com KOH para $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Modificações nas etapas de funcionamento do dispositivo incluindo etapas de foto-oxidação da água e RRO demonstraram ser uma estratégia alternativa para inserção de prótons e desinserção de íons alcalinos e permitiram aumentar a quantidade de energia da máquina para 121,3 kJ mol⁻¹ para uma densidade de corrente $j = 5 \mu\text{A cm}^{-2}$, aproveitando a energia entrópica (energia azul) em conjunto com a energia solar em uma simulação da neutralização de uma solução de H_2SO_4 com NaOH sob radiação. Assim, o valor da energia captada por mol de carga a partir das máquinas ácido-base é superior ou está na mesma ordem de grandeza do valor de energia obtido para os sistemas eletroquímicos já bem descritos na literatura e que fazem uso do gradiente de concentração para obtenção de energia como os sistemas de mistura capacitiva (CAPMIX – 1,8 kJ por mol de carga) e as baterias de mistura entrópica (MEB – 12,3 kJ por mol de carga). Além disso, o modelo eletroquímico no domínio da frequência proposto ajudou na melhor compreensão das etapas envolvidas na eletro-inserção iônica em matrizes hospedeiras e na performance das máquinas ácido-base e dispositivos de energia azul por meio dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos obtidos: energia dissipada, trabalho máximo, trabalho prático, potencial rise e

a eficiência. Assim, as provas de conceito desses novos dispositivos eletroquímicos propostos nesta tese devem incentivar o tratamento de águas residuais ácidas e a pesquisa em novos dispositivos eletroquímicos baseados em tecnologias sustentáveis, além de ajudar a preservar o meio ambiente e contribuir para o desenvolvimento sustentável.

6 REFERÊNCIAS

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050**. 2018. Disponível em: <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/RDS-1-38_web.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2020.
- [2] BALOGH, J. M.; JÁMBOR, A. Determinants of CO₂ Emission: A Global Evidence. **International Journal of Energy Economics and Policy**, v. 7, n. 5, p. 217-226, 2017.
- [3] EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. 2020. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gr.html>>. Acesso em: 11 fev. 2020.
- [4] GUERREIRO-LEMOS, R.; SHEPHARD, L. E. **Low-Carbon Energy in Africa and Latin America: Renewable Technologies, Natural Gas and Nuclear Energy**. Springer, 2017.
- [5] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **2019 starts with extreme, high-impact weather**. 2019. Disponível em: <<https://public.wmo.int/en/media/news/2019-starts-extreme-high-impact-weather>>. Acesso em: 17 fev. 2020.
- [6] INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Renewables 2018: Global Status Report**. 2018. Disponível em: <https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2018_Full-Report_English.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2020.
- [7] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Water-Energy Nexus: world energy outlook special report**. 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/water-energy-nexus>>. Acesso em: 17 fev. 2020.
- [8] WAKEEL, M. et al. Energy consumption for water use cycles in different countries: A review. **Applied Energy**, v. 178, p. 868-885, 2016.
- [9] ALVAREZ-SILVA, O. A.; OSORIO, A. F.; WINTER, C. Practical global salinity gradient energy potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 1387-1395, 2016.
- [10] SIMONCELLI, M. et al. Blue Energy and Desalination with Nanoporous Carbon Electrodes: Capacitance from Molecular Simulations to Continuous Models. **Physical Review X**, v. 8, p. 021024, 2018.
- [11] JIA, Z. et al. Blue energy; Current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 91-100, 2014.
- [12] CIPOLLINA, A.; MICALE, G. **Sustainable Energy from Salinity Gradients**, Woodhead Publishing, 2016.
- [13] PATTLE, R. E. Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile. **Nature**, v. 174, p. 660, 1954.
- [14] LEVENSPIEL, O.; DE NEVERS, N. The Osmotic Pump. **Science**, v. 183, n. 4121, 1974.
- [15] KIM, J. et al. Recent Advances in Osmotic Energy Generation via Pressure-Retarded Osmosis (PRO): A Review. **Energies**, v. 8, p. 11821-11845, 2015.

- [16] BUI, N.-N.; McCUTCHEON, J. R. Nanofiber Supported Thin-Film Composite Membrane for Pressure-Retarded Osmosis. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 4129-4136, 2014.
- [17] HONG, J. G. et al. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 71-88, 2015.
- [18] YIP, N. Y. et al. Thermodynamic, Energy Efficiency, and Power Density Analysis of Reverse Electrodialysis Power Generation with Natural Salinity Gradients. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 4925-4936, 2014.
- [19] BROGIOLI, D. Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor. **Physical Review Letters**, v. 103, p. 058501, 2009.
- [20] BROGIOLI, D.; ZHAO, R.; BIESHEUVEL, P. M. A prototype cell for extracting energy from a water salinity difference by means of double layer expansion in nanoporous carbon electrodes. **Environmental Science & Technology**, v. 4, p. 772-777, 2011.
- [21] RICA, R. A. et al. Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells. **Physical Review Letters**, v. 109, p. 156103, 2012.
- [22] BROGIOLI, D. et al. Exploiting the spontaneous potential of the electrodes used in the capacitive mixing technique for the extraction of energy from salinity difference. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 9870-9880, 2012.
- [23] LA MANTIA, F. et al. Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference. **Nano Letters**, v. 11, p. 1810-1813, 2011.
- [24] YE, M. et al. Performance of a mixing entropy battery alternately flushed with wastewater effluent and seawater for recovery of salinity-gradient energy. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2295-2300, 2014.
- [25] TEHRANI, S. H. M. H.; SEYEDSADJADI, S. A.; GHAFFARINEJAD, A. Application of electrodeposited cobalt hexacyanoferrate film to extract energy from water salinity gradients. **RSC Advances**, v. 5, p. 30032-30037, 2015.
- [26] KIM, T. et al. Harvesting Energy from Salinity Differences Using Battery Electrodes in a Concentration Flow Cell. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 9791-9797, 2016.
- [27] ZHU, X. et al. Concentration Flow Cells for Efficient Salinity Gradient Energy Recovery with Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Electrodes. **Chemistry Select**, v. 3, p. 5571-5580, 2018.
- [28] ZHU, H. et al. Carbonized peat moss electrodes for efficient salinity gradient energy recovery in a capacitive concentration flow cell. **Electrochimica Acta**, v. 294, p. 240-248, 2019.
- [29] RICA, R. A. et al. Capacitive Mixing for Harvesting the Free Energy of Solutions at Different Concentrations. **Entropy**, v. 15, p. 1388-1407, 2013.
- [30] YIP, N. Y. et al. Salinity Gradients for Sustainable Energy: Primer, Progress, and Prospects. **Environmental Science & Technology**, v. 50, p. 12072-12094, 2016.

- [31] FERNÁNDEZ, M. M., et al., Polyelectrolyte-versus membrane-coated electrodes for energy production by capmix salinity exchange methods. **Journal of Power Sources**, v. 302, p. 387-393, 2016.
- [32] FERNÁNDEZ, M. M., et al., New energy sources: Blue energy study in Central America, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 9, p. 014101, 2017.
- [33] MARINO, M. et al. Capacitive mixing with electrodes of the same kind for energy production from salinity differences. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, p. 114004, 2016.
- [34] YE, M. et al. Charge-Free Mixing Entropy Battery Enabled by Low-Cost Electrode Materials. **ACS Omega**, v. 4, p. 11785-11790, 2019.
- [35] MORAIS, W. G. et al. Electrochemical Systems for Renewable Energy Conversion from Salinity and Proton Gradients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 5, p. 934-947, 2018.
- [36] FACCI, T. et al. Proton Electroinsertion in Self-Assembled Materials for Neutralization Pseudocapacitors. **Langmuir**, v. 30, p. 426-431, 2014.
- [37] GOMES, W. J. A. S.; DE OLIVEIRA, C.; HUGUENIN, F. Energy Harvesting by Nickel Prussian Blue Analogue Electrode in Neutralization and Mixing Entropy Batteries. **Langmuir**, v. 31, p. 8710-8717, 2015.
- [38] MORAIS, W. G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN, F. Neutralization Pseudocapacitors: An Acid-Base Machine. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 17872-17877, 2016.
- [39] LIMA, G. et al. Acid-base machines: electrical work from neutralization reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 31202-31215, 2017.
- [40] LIMA, G. et al. Energy harvesting from neutralization reactions with saline feedback. **Electrochimica Acta**, v. 275, 145-154, 2018.
- [41] KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001.
- [42] GARCÍA-JAREÑO, J. J. et al. Impedance Analysis of Prussian Blue films Deposited on ITO Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 9, p. 1113-1119, 1995.
- [43] ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 4767-4772, 1982.
- [44] HO, K.-C.; LIN, C.-L. A novel potassium ion sensing based on Prussian blue thin films. **Sensors and Actuators B: Chemistry**, v. 76, p. 512-518, 2001.
- [45] LIU, N. et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage. **Frontiers of Physics**, v. 9, p. 323-350, 2014.
- [46] HURLBUTT, K. et al. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. **Joule**, v. 2, n. 10, p. 1950-1960, 2018.

- [47] SUN, H.; ZHANG, W.; HU, M. Prussian Blue Analogue Mesoframes for Enhanced Aqueous Sodium-ion Storage. **Crystals**, v. 8, p. 23, 2018.
- [48] XU, Y. et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 9, p. 11-30, 2017.
- [49] WHEELER, S.; HURLBUTT, K.; PASTA, M. A New Solid-State Sodium-Metal Battery. **Chem**, v. 4, n. 4, p. 666-668, 2018.
- [50] WESSELLS, C. D. et al. Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 11, p. 5421-5425, 2011.
- [51] WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nature Communications**, v. 2, p. 550, 2011.
- [52] TRÓCOLI, R.; KASIRI, G.; LA MANTIA, F. Phase transformation of copper hexacyanoferrate (KCuFe(CN)₆) during zinc insertion: Effect of co-ion intercalation. **Journal of Power Sources**, v. 400, p. 167-171, 2018.
- [53] WANG, R. Y. et al. Reversible Multivalent (Monovalent, Divalent, Trivalent) Ion Insertion in Open Framework Materials. **Advanced Energy Materials**, v. 5, p. 1401869, 2015.
- [54] JIA, Z.; WANG, J.; WANG, Y. Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium ion batteries. **RSC Advances**, v. 4, n. 43, p. 22768-22774, 2014.
- [55] WEINSTOCK, I. A.; SCHREIBER, R. E.; NEUMANN, R. Dioxygen in Polyoxometalate Mediated Reactions. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 2680-2717, 2018.
- [56] LI, Y. et al. Effective immobilization of Ru(bpy)₃²⁺ by functional composite phosphomolybdic acid anion on an electrode surface for solid-state electrochemiluminescence to sensitive determination of NADH. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 188-192, 2012.
- [57] JIA, X. et al. Highly Efficient Low-Bandgap Polymer Solar Cells with Solution-Processed and Annealing-Free Phosphomolybdic Acid as Hole-Transport Layers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 5367-5372, 2015.
- [58] SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 219-237, 1998.
- [59] MORAIS, W. G. et al. Photo-assisted acid-base machine: Battery ensemble to perform work from neutralization reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 823, p. 455-464, 2018.
- [60] LU, Y. et al. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. **Chemical Communications**, v. 48, n. 52, p. 6544-6546, 2012.
- [61] GOMES, W. J. A. S. **Captação e conversão eletroquímica da energia de gradientes salinos naturais e artificiais**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- [62] BROGIOLI, D. et al. Capacitive mixing for the extraction of energy from salinity differences: Survey of experimental results and electrochemical models. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 457-466, 2013.

- [63] WESSELLS, C. D. et al. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98-A103, 2012.
- [64] ERINMWINGBOVO, C. et al. Intercalation into a Prussian Blue Derivative from Solutions Containing Two Species of Cations. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 8, p. 917-925, 2017.
- [65] PORADA, S. et al. Nickel Hexacyanoferrate Electrodes for Continuous Cation Intercalation Desalination of Brackish Water. **Electrochimica Acta**, v. 255, p. 369-378, 2017.
- [66] RASSAT, S. D. et al. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations. **Separation and Purification Technology**, v. 15, n. 3, p. 207-222, 1999.
- [67] HO, C.; RAISTRICK, I. D.; HUGGINS, R. A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 2, p. 343-350, 1980.
- [68] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**, Wiley, Hoboken, 2008.
- [69] BARD, A.; FAULKNER, L. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, 2001.
- [70] BRUCE, P. G. **Solid State Electrochemistry**. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1995.
- [71] MIZUNO, Y. et al. Suppressed Activation Energy for Interfacial Charge Transfer of a Prussian Blue Analog Thin Film Electrode with Hydrated Ions (Li^+ , Na^+ , and Mg^{2+}). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 21, p. 10877-10882, 2013.
- [72] POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Electroless preparation and electrochemical behavior of a platinum-doped nickel hexacyanoferrate film–zinc modified electrode: catalytic ability of the electrode for electrooxidation of methanol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 8, n. 8, p. 550-557, 2004.
- [73] YAMADA, S.; KUWABARA, K.; KOUMOTO, K. Characterization of Prussian Blue analogue: nanocrystalline nickel-iron cyanide. **Materials Science and Engineering: B**, v. 49, n. 2, p. 89-94, 1997.
- [74] KAHLERT, H. et al. On the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrons and of Potassium Ions in Copper(II) Hexacyanoferrate(II) Composite Electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 44, p. 8757-8765, 1998.
- [75] WESSELLS, C. D. et al. Tunable Reaction Potentials in Open Framework Nanoparticle Battery Electrodes for Grid-Scale Energy Storage. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1688-1694, 2012.
- [76] LEWERA, A. et al. Identification and Electroanalytical Characterization of Redox Transitions in Solid-State Keggin type Phosphomolybdic Acid. **Electroanalysis**, v. 17, n. 15-16, p. 1471-1476, 2005.
- [77] PANDEY, K.; LAKSHMI, N. Evidence of failure of hopping model of ionic conductivity in phosphomolybdic acid studied by a.c. conductivity measurements. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 8, p. 1749-1752, 1999.

- [78] WANG, X. et al. Inorganic–organic hybrid polyoxometalate nanoparticle modified wax impregnated graphite electrode: preparation, electrochemistry and electrocatalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 523, n. 1-2, p. 142-149, 2002.
- [79] BISQUERT, J. et al. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 9, p. 429-435, 1999.
- [80] BISQUERT, J. Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 18, p. 4185-4192, 2000.
- [81] REZRAZI, M.; VUILLEMIN, B.; BOHNKE, O. Thermodynamic Study of Proton Insertion into Thin Films of Amorphous WO_3 . **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 9, p. 2770-2774, 1991.
- [82] WEN, C. J. et al. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl". **Journal of The Electrochemical Society**, v. 126, n. 12, p. 2258-2266, 1979.
- [83] ZHU, Y. Electrochemical Techniques for Intercalation Electrode Materials in Rechargeable Batteries. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 4, p. 1022-1031, 2017.
- [84] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of Heat in Solids**, Oxford Univ. Press, Oxford, p. 92-132, 1959.
- [85] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, John Wiley & Sons, Hoboken, 2005.
- [86] MA, X.-H. et al. High crystalline $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ particles for a high-stability and low-temperature sodium-ion batteries cathode. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 392-397, 2019.
- [87] YAO, H. et al. A new hexacyanoferrate nanosheet array converted from copper oxide as a high-performance binder-free energy storage electrode. **Electrochimica Acta**, v. 294, p. 286-296, 2019.
- [88] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMDIT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 195503, 2012.

7 APÊNDICES

7.1 Apêndice A – Dados de impedância dos eletrodos CuHCF e PMA/PAH.

Diagramas de impedância para inserção de íon sódio no eletrodo CuHCF e inserção do próton no eletrodo PMA/PAH em diferentes potenciais.

Figura A1 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e ($\text{—}\bullet\text{—}$) ajuste para inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF em solução com pNa = 2 e pH = 1: (a) $E = 0,75$ V, (b) $E = 0,59$ V e (c) $E = 0,39$ V. Em pNa = 1,1 e pH = 6: (d) $E = 0,80$ V, (e) $E = 0,63$ V e (f) $E = 0,47$ V.

Figura A2 – Dados de impedância ($\circ$) experimental e (—●—) ajuste para inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF em solução com pNa = 2 e pH = 6: (a) $E = 0,75$ V, (b) $E = 0,62$ V e (c) $E = 0,41$ V e para inserção de próton no eletrodo PMA/PAH em solução com (d) pH = 1, pNa = 2 e $E = 0,10$ V, (e) pNa = 1,1, pH = 6 e $E = 0,01$ V e (f) pNa = 1,1, pH = 6 e $E = -0,17$ V.

7.2 Apêndice B – Dados de impedância para inserção do Na^+ no eletrodo CuHCF.

A Figura B1 mostra os diagramas de Nyquist associados com a eletro-inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF em meios concentrado ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl) e diluído (50 mmol L^{-1} de NaCl) em diferentes potenciais E_0 .

Figura B1 – Diagramas de Nyquist em 50 mmol L^{-1} (a, b e c) e em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl (d, e e f). As figuras inseridas mostram os diagramas em altas frequências.

7.3 Apêndice C – Cálculo do erro associado aos parâmetros determinados pelo modelo.

Os erros mostrados nas Tabelas 10 e 11 para cada parâmetro foram determinados a partir de ajustes parabólicos como mostrado nas Figuras C1 até C12. Estes ajustes foram obtidos a partir da Equação C1:

$$y = a(x - b)^2 + c \quad (C1)$$

onde x é a variação em torno de cada parâmetro usado no ajuste de impedância e y deve sobrepor os valores de ES ajustando os parâmetros a , b e c . Assim, o erro padrão de b determina o erro do parâmetro. Os valores de ES são obtidos a partir da Equação C2:

$$ES = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \sqrt{y_r^2(i) + y_{im}^2(i)}}{\sum_{i=1}^{i=n} i} \quad (C2)$$

onde n é o número total de pontos investigados no diagrama de Nyquist e i corresponde ao número associado com cada um desses pontos. Enquanto $y_r(i)$ e $y_{im}(i)$ são relacionados às partes real ($Z'_{exp}(i)$) e imaginária ($Z''_{exp}(i)$) da impedância experimental e, também, às partes real ($Z'_{th}(i)$) e imaginária ($Z''_{th}(i)$) da impedância teórica Z_T mostradas no texto principal desta tese (Equações 76 e 78):

$$y_r(i) = \frac{Z'_{th}(i) - Z'_{exp}(i)}{Z'_{exp}(i)} \quad (C3)$$

$$y_{im}(i) = \frac{Z''_{th}(i) - Z''_{exp}(i)}{Z''_{exp}(i)} \quad (C4)$$

As Figuras C1 até C12 mostram todos os ajustes feitos para determinação dos erros de cada um dos parâmetros e para cada potencial E_0 nos dois meios: 50 mmol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ de NaCl.

Figura C1 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 50 mmol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,80$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C2 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 50 mmol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,65$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C3 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 50 mmol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,60$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C4 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 50 mmol L⁻¹ de NaCl e E₀ = 0,55 V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C5 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 50 mmol L⁻¹ de NaCl e E₀ = 0,50 V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C6 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 50 mmol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,45$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C7 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,54$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C8 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,58$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C9 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,63$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C10 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl e E₀ = 0,68 V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C11 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl e $E_0 = 0,74$ V. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

Figura C12 – Valores de ES em função da variação dos parâmetros de ajuste em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e $E_0 = 0,89 \text{ V}$. O ajuste para o erro determinado pela Equação C1 é mostrado em (—) preto.

8 ATIVIDADES CIENTÍFICAS

8.1 Publicações

1. LIMA, G.; MORAIS, W. G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN, F. Acid-base machines: electrical work from neutralization reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 46, 31202-31215, 2017.
2. LIMA, G.; DUBAL, D. P.; RUEDA-GARCÍA, D.; GÓMEZ-ROMERO, P.; HUGUENIN, F. Energy harvesting from neutralization reactions with saline feedback. **Electrochimica Acta**, 275, 145-154, 2018.
3. MORAIS, W. G.; LIMA, G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN, F. Photo-assisted acid-base machine: Bettery ensemble to perform work from neutralization reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 823, 455-464, 2018.
4. SILVA, F. A.; CICOLANI, R. S.; LIMA, G.; HUGUENIN, F.; DEMENTS, G. J.-F. Enhanced Li^+ charge storage in naphthalene diimide/vanadium pentoxide intercalates. **RSC Advances**, 8, 24029-24035, 2018.
5. MORAIS, W. G.; LIMA, G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN, F. Electrochemical Systems for Renewable Energy Conversion from Salinity and Proton Gradients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 29, 934-947, 2018.
6. MORAIS, W. G.; LIMA, G.; HUGUENIN, F. **Neutralization Batteries**. In: DE SOUZA, F. L. e LEITE, E. (Ed.). *Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production*. Cham: Springer International Publishing, 277-299, 2018.
7. LIMA, G.; HUGUENIN, F. Transference function for electro-insertion reactions in blue energy devices and acid-base machines. **Electrochimica Acta**, 305, 312-321, 2019.

8.2 Participação em eventos

1. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) – 2017 – Natal/RN
 - Apresentação do pôster: Materiais Eletroativos para Armazenamento de Energia em Baterias de Neutralização;
 - Apresentação do pôster: Investigação Eletroquímica de Eletrodo Positivo para Aplicação em Máquinas Ácido-Base.

2. XVII Brazil Materials Research Society Meeting (SBPMat) – 2018 – Natal/RN

- Apresentação do pôster: Acid-Base Machine with Saline Feedback.

3. Workshop: Electrochemistry, from Sensing to Energy Conversion and Storage (ESECS_3) – 2018 – São Paulo/SP

- Apresentação oral: Transference function for electro-insertion reactions in blue energy devices and acid-base machines.

4. 1ª Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica – 2018 – Ribeirão Preto/SP

- Apresentação oral: Electrochemical system to harvest energy from wastewater treatment: An Acid-base Machine.

5. Participação na 13th PTASchool of Electrochemistry (IQ/USP) – 2018 – São Paulo/SP

6. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) – 2019 – Ribeirão Preto/SP

- Apresentação oral: Photo-assisted acid-base machine.