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

"Captação de energia a partir de reações de neutralização"

Bianca Tainá Ferreira

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2021

Versão corrigida

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

BIANCA TAINÁ FERREIRA

"Captação de energia a partir de reações de neutralização"

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2021

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

Ferreira, Bianca Tainá
Captação de energia a partir de reações de neutralização.
Ribeirão Preto, 2021.
82p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Versão original

Orientador: Huguenin, Fritz Cavalcante

1. Tratamento de águas residuais. 2. Gradiente salino. 3. Armazenamento de energia.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Bianca Tainá Ferreira

Captação de energia a partir de reações de neutralização.

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química.**

Aprovado em:_____/_____/_____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

À Carmen Gagliardi (em memória).

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me conduzir durante esta trajetória. Ao meu orientador Prof. Dr. Frtiz Huguenin pela presença, acessibilidade, orientação, paciência e zelo, além dos cafés com direito ao momento “Filosoquímica”.

Em especial, agradeço aos meus pais Flávia e Fabiano por apoiarem as minhas decisões e me ampararem durante este ciclo. Agradeço aos meus avós Izilda e Luiz pelo amparo durante a minha graduação e a pós-graduação, agradeço também aos meus avós Fátima e João pela preocupação e zelo. Agradeço aos meus padrinhos José Luis, Andrea, Vagner e Alessandra pela presença e apoio. Em especial, a minha irmã Beatriz que sempre se preocupou com o meu bem estar durante essa etapa.

Agradeço aos amigos que conquistei durante esse tempo: Isadora Furlin por ser minha companheira de laboratório, academia, festas e reflexões da vida; Luiza por estender seu ombro amigo sempre que foi preciso; Maycon por sempre me escutar e orientar; Gabriel Trentin por alegrar meus dias, ao Bonde por estar sempre presente mesmo com a distância física que nos separa e ao Prof. Luis Carlos pelo apoio durante esta etapa.

Agradeço a CAPES pela bolsa fornecida e à PPGQ-RP pela infraestrutura concedida.

RESUMO

FERREIRA, B. T. **Captação de energia a partir de reações de neutralização.** 2020. 82p. – Dissertação de Mestrado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

Com o crescimento populacional, novas tecnologias são necessárias para a preservação ambiental. Sabe-se que a água potável é essencial para a saúde humana e para o ambiente, mas a falha na implementação de novas políticas públicas afeta diretamente na contaminação deste recurso hídrico. Uma maneira de conectar a infraestrutura de energia e as unidades de tratamento de águas residuais seria implementar sistemas eletroquímicos como: Máquinas ácido-base, que utilizam o gradiente salino e de prótons para geração de energia. Estas operam entre reservatórios ácidos e básicos. A adição de base em soluções ácidas pode resultar em trabalho elétrico relacionado à variação das concentrações de prótons e íons alcalinos ao longo do ciclo operacional da máquina. Estratégias são propostas para captar parte da energia de mistura entrópica, como também de conversão de energia solar na faixa visível do espectro eletromagnético, aumentando a eficiência da máquina durante o tratamento de águas residuais ácidas. Mais especificamente, a máquina ácido-base fotoassistida, composta por uma bateria fotoassistida e uma célula eletrolítica íon sódio-ar, pode contribuir para a preservação ambiental e, consequentemente, para o desenvolvimento sustentável.

Palavras chaves: Tratamento de águas residuais. Gradiente salino. Armazenamento de energia.

ABSTRACT

FERREIRA, B. T. **Energy capture from neutralization reactions.** 2020. 82p. – Dissertação de Mestrado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

The recent massive population growth demands new technologies to preserve the environment. It is well known that potable water is essential for human health, but the failure to implement new public policies directly affects water contamination. One way to connect the energy infrastructure and wastewater treatment units would be to implement electrochemical systems such as: Acid-based machines, which use saline and prostheses gradients as power generators. These machines operate between specific and basic reservoirs. The addition of alkaline solutions to acidic solutions results in electrical work, which is related to the neutralization reaction. It is well established that the proton concentration and alkaline ions vary during the machine's operational cycle, and the main contribution of this process is linked with the entropic mixing. This study also discusses an alternative strategy of converting energy in the visible range of the electromagnetic spectrum. This converted energy can improve the machine efficiency during the acidic wastewater treatment along with the use of solar energy in the process. More specifically, a photo-assisted acid-based machine, consisting of a photo-assisted battery and an electrolytic ion sodium air cell can help preserve the environment and, consequently, promote sustainable development.

Keywords: Waste water treatment. Saline gradient. Energy storage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1(a): Ilustração da variação do potencial da célula. (b) Ilustração das etapas do sistema CAPMIX.....20

Figura 2: (a) Ilustração da Bateria de Mistura Entrópica. As esferas (●,●) representam respectivamente: os íons Cl^- e Na^+. (b) Ilustração da variação do potencial da célula na BME.....21

Figura 3: (a) Princípio de funcionamento da máquina ácido-base; (b) Perfil esquemático das curvas de carga / descarga obtidas pela máquina ácido-base. 23

Figura 4: Princípio de funcionamento da máquina à base de ácido fotoassistida. 25

Figura 5: Diagramas teóricos de Nyquist para a) $\tau_1<\tau_2<\tau_3$ e b) vários valores de γ.....31

Figura 6: Ilustração da estrutura do Hexacianoferrato de Cobre II. 32

Figura 7: Ilustração da estrutura do PMo_{12}/rGO.....34

Figura 8: Diagramas de nível de energia para TiO_2 não dopado e dopado com N respectivamente. 35

Figura 9: Ilustração da estrutura do (FeN_4) ligado a OH. Legenda: Carbono (●); Ferro (●); Hidrogênio (○); Nitrogenio (●); Oxigenio (●).....36

Figura 10: (a) imagens MEV e (b) STEM, (c) espectro EDS e (d) curva TGA do material PMo_{12}/rGO.....42

Figura 11: (a) curvas de redução do eletrodo PMo_{12}/rGO (—) (em 0,02 mol.L^{-1} de K_2SO_4 a pH = 2) e (—) oxidação (em 0,5 mol.L^{-1} de K_2SO_4 a pH = 6). (b) Potencial de equilíbrio do eletrodo PMo_{12}/rGO multiplicado pela constante de Faraday em função da carga normalizada em (●)K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e (○)K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}a pH = 6. (c) Eficiência de conversão de energia associada com entrada/saída de prótons no/do eletrodo PMo_{12}/ rGO. (d) Energia capturada para diferentes possibilidades de correntes. (e) Potência para diferentes possibilidades de corrente.....44

Figura 12: Diagramas de impedância de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de prótons no PMo_{12}/rGO em (a) 0,02 mol.L^{-1} de K_2SO_4 (pH = 2) a 0,25 V e (b) 0,5 mol.L^{-1} de K_2SO_4 (pH) = 6) a 0,15 V.....45

Figura 13: Variação da concentração de íons potássio em pH = 2 e v = 1mV⁄s, sendo (-●-) 0,020 mol L^{-1} K_2SO_4 (-●-) 0,065 mol L^{-1} K_2SO_4 (-●-) 0,150 mol L^{-1} K_2SO_4 (-●-) 0,5 mol L^{-1} K_2SO_4.....47

Figura 14: Variação da concentração de prótons em 0,020 mol L^{-1} K_2SO_4 v = 1mV⁄s. (a) (-●-) pH = 2, (-●-) pH = 3, (-●-) pH = 4, (-●-) pH = 5, (-●-) pH = 6. (b) (-●-) pH = 7, (-●-) pH = 8, (-●-) pH = 9, (-●-) pH = 10, (-●-) pH = 11. (c) (-●-) pH = 12, (-●-) pH = 1. Voltametrias cíclicas para diferentes concentrações de prótons em 0,010 mol L^{-1} K_2SO_4 v = 1mV⁄s (d) (-●-)

0,00015 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,0015 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,0075 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,015 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,030 mol L^{-1} H_2SO_4..... 48

Figura 15: Voltametria cíclica em pH = 2 e v = 1mV⁄s, sendo (-●-) em 0,5 mol L^{-1} K_2SO_4, (-●-) sem K_2SO_4.....49

Figura 16: (a) (—) Oxidação (em 0,02 mol.L^{-1} K_2SO_4 a pH =2) e (—) redução (em 0,5 mol.L^{-1} K_2SO_4 a pH = 6) curvas para o eletrodo CuHCF. (b) Potencial de equilíbrio do eletrodo CuHCF multiplicado pela constante de Faraday em função da carga normalizada em (●)em K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e (○)em K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} a pH = 6. (c) Eficiência de conversão de energia associada ao potássio entrada/saída no/do eletrodo CuHCF. (d) Energia capturada para diferentes possibilidades de correntes. (e) Potência para diferentes possibilidades de corrente.....50

Figura 17: Diagramas de impedância de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de íons de potássio no eletrodo CuHCF em (a) K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} (pH = 2) a 0,65 V e (b) K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} (pH) = 6) a 0,75 V.....52

Figura 18: (a) imagem STEM, (b) espectro EDS e (c) curva TGA do material PMo_{12}/CA.....53

Figura 19: Diagramas de impedância de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de prótons no PMo_{12}/AC em (a) K_2SO_4 0,02 mol.l^{-1} (pH = 2) a 0,25 V e (b) K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} (pH) = 6) a 0,15 V.....54

Figura 20: (a) Diferença de potencial da célula completa, multiplicada pela constante de Faraday, em função da carga normalizada (q_{max} = 19,1 mC) em densidade de corrente e b) em equilíbrio em K_2SO4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2,0 (—●—) e em K_2SO_4 0,5mol.L^{-1} a pH = 6,0 (—○—). (c) Eficiência para várias combinações de densidade de corrente. (d) Trabalho realizado em função do número de ciclos. (e) Potência para diferentes valores de corrente....55

Figura 21: (a) Imagem MEV de CuHCF. (b) Histograma de CuHCF obtido pelo MEV.....57

Figura 22: Padrão de DRX do pó de CuHCF.....57

Figura 23: (a) voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CuHCF em solução eletrolítica contendo (—) NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2,0) e (—) NaCl 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6,0); (b) curvas de deinserção / inserção em NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2,0) / NaCl 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6,0) em função da densidade da corrente.....58

Figura 24: (a) Aumento potencial para o eletrodo CuHCF em solução de NaCl. (b) Voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CuHCF em NaCl 0,6 mol.L^{-1} a pH igual a (—)6,0, (—)5,0, (—)4,0, (—)3,0 ou (—)2,0. A direção da seta indica a mudança no pH de 6,0 para 2,0.....59

Figura 25: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de sódio no eletrodo CuHCF em (a) NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2) e (b) NaCl 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6).....60

Figura 26: (a) Imagem MEV do $TiO_{2-x}N_x$. (b) Histograma do $TiO_{2-x}N_x$.....61

Figura 27: Padrão de DRX do pó $TiO_{2-x}N_x$. 62

Figura 28: Curvas potenciais em função da carga para fotoeletro-oxidação (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm-2 em (a) 0,6 mol L^{-1} de NaCl (pH = 6) e (b) 0,05 mol L^{-1} de NaCl (pH = 2); (c) Curvas potenciais em função da intensidade de radiação em (—●—) 547, (—●—) 1955, (—●—) 2560, (—●—) 3231, (—●—) 4582, and (—●—) 5694 W m^{-2} a 5 µA cm^{-2}. (d) Curvas potenciais em função da carga de fotoeletrooxidação em (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm^{-2} em 0,6 mol L^{-1} de NaCl (pH = 2).....63

Figura 29: DEMS em 0,6 mol L^{-1}NaCl a pH=6. (a) mz = 2. (b)mz = 32. (c) foto-oxidação em 5uA cm^{-2}.....65

Figura 30: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos para reação de fotoeletrooxidação em NaCl 0,6 mol.L^{-1}.....66

Figura 31: Curvas de foto-eletro-oxidação (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm^{-2} em 0,6 M de Na_3PO_4.....66

Figura 32: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos para reação de fotoeletrooxidação em Na_3PO_4 0,6 mol.L^{-1}.....67

Figura 33: (a) Imagem TEM de Fe-N-C. (b) Exibe o padrão DRX de suporte de carbono (—) e Fe-N-C (—).....67

Figura 34: Curvas potenciais em função da carga para a RRO em (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm-2 em NaCl 0,050 mol L^{-1} (pH = 2).....68

Figura 35: Varredura linear em solução 0,010 mol L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$ com v = 10mv.s^{-1}Potencial do Anel fixo em 0,6V. Velocidades de 1000 (—), 1500 (—), 2000 (—), 2500 (—), 3000 (—), 3500 (—) rpm. (a) Anel. (b) Disco. (c) Cálculo da eficiência.....69

Figura 36: Varredura Linear em solução de Na_2SO_4 0,050 mol L^{-1} em H_2SO_4 pH=2 com v=1 mV.s^{-1}, o potencial do anel fixo em 1V e a velocidade de rotação em 1600 rpm. (a) anel. (b) disco. (c) número de elétrons transferidos.....70

Figura 37: Varredura linear em solução de NaCl 0,050 mol L^{-1} em HCl pH=2 com v=1 mv.s^{-1} e o potencial do Anel fixo em 1V, a velocidade de rotação em 1600 rpm. a) anel. b) disco c) número de elétrons transferido.....72

Figura 38: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos para RRO em NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2).....73

Figura 39: Curvas potenciais (multiplicadas pela constante de Faraday) em função da carga normalizada para (a) três ciclos da máquina de base ácida fotoassistida a 5 µA cm^{-2}, (b) bateria fotoassistida e (c) célula eletrolítica de íon-ar e sódio em várias densidades de corrente. (d) Trabalho elétrico total (—●—) e contribuição da bateria fotoassistida (--- ○ ---), célula eletrolítica de íon-ar e sódio (—■—) e energia entrópica (--- □ ---) em função da

densidade atual. (e) (-●-) 5 μA cm^{-2}, (-●-) 10 μA cm^{-2}, (-●-) 20 μA cm^{-2}, (-●-) 50 μA cm^{-2} com fotoânodo em Na_3PO_4 0,6 mol^{-1} em pH = 6.....74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para inserção de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO em pH = 2 (em 0,02 mol.L^{-1} de K_2SO_4) e em pH = 6 (em 0,5 mol.L^{-1} K_2SO_4).....45

Tabela 2 - Parâmetros obtidos na montagem dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF.....52

Tabela 3 - Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para a inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF em vários potenciais *dc* (E_{dc}) a pH = 2 (em NaCl 0,05 mol.L^{-1}) e a pH = 6 (em NaCl 0,6 mol.L^{-1}).....60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Carbono Ativado
BME	Bateria de Mistura Entrópica
CapMix	Mistura capacitiva
CuHCF	Hexacianoferrato de cobre
DEMS	Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
PBA	Análogos de Azul da Prússia
POM	Polioxometalatos
PMA	Ácido fosfomolíbdico
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RRDE	Eletrodo de Disco Anel Rotativo
RRO	Reação de Redução de Oxigênio

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Atividade
C	Concentração molar
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_L	Capacitância limite
D_C	Coeficiente de difusão química
D_{H+}	Coeficiente de autodifusão do próton
D_{K+}	Coeficiente de autodifusão do íon potássio
G	Energia livre de Gibbs
E_{rxn}	Força eletromotriz
E_o	Força eletromotriz padrão
F	Constante de Faraday
j	Densidade de corrente
L	Espessura do filme
$M_{(1,2,3)}$	Matrizes hospedeiras
n	Número de mols
q	Carga
R	Constant universal dos gases
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
R_L	Resistência limite
R_S	Soma das resistências do substrato e da solução eletrolítica
$R\Omega$	Resistência da matriz
rGO	Óxido de grafeno reduzido
T	Temperatura
v	Velocidade de varredura de potencial
w	Trabalho elétrico
X^-	Ânions
Z_D	Impedância difusional
β	Parâmetro adimensional para dispersões de frequência no CPE
Δf	Variação de frequência
ΔG_{mis}	Energia livre de Gibbs de mistura
ΔH_r	Variação de entalpia da reação
γ	Parâmetro adimensional para dispersões de frequência

ε	Eficiência
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 Contexto energético e ambiental 18
1.2 Mistura Capacitiva (CAPMIX) 19
1.3 Bateria de Mistura Entrópica (BME) 20
1.4 MÁQUINA ÁCIDO-BASE E MÁQUINA ÁCIDO-BASE FOTOASSISTIDA 22
1.4.1 Princípio de funcionamento da Máquina Ácido-Base 22
1.4.2 Princípio de funcionamento da Máquina Ácido-Base Fotoassistida 24
1.4.3 Tratamento termodinâmico e modelo cinético para reações de inserção de íons. 27
1.4.4 Materiais e propriedades 31
2 OBJETIVOS 37
2.1 Objetivo geral 37
2.2 Objetivos específicos 37
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 38
3.1 Preparação dos materiais 38
3.1.1 Hexacianoferrato de cobre II (CuHCF): 38
3.1.2 Ácido fosfomolibdico em óxido de grafeno reduzido (PMo_{12}/rGO): 38
3.1.3 Ácido fosfomolibdico em carbono ativado (PMo_{12}/AC) 38
3.1.4 TiO_2 dopado com Nitrogênio (TiO_{2-x}-N_x): 39
3.1.5 Eletrocatalisador (Fe-N-C): 39
3.2 Medidas de caracterização: 40
3.3 Medidas eletroquímicas: 40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
4.1 Máquina Ácido-Base 42
4.1.1 Eletrodo de PMo_{12}/rGO 42
4.1.2 Eletrodo de CuHCF 46
4.1.3 Eletrodo de POM/AC 53
4.2 Máquina Ácido-Base Fotoassistida 57
4.2.1 O eletrodo de CuHCF 57
4.2.2 Eletrodo de $TiO_{2-x}N_x$ 61
4.2.3 Eletrodo de Fe-N-C 67
5 CONCLUSÃO 77
REFERÊNCIAS 78
ATIVIDADES CIENTÍFICAS 82
Participação em eventos: 82
Premiações: 82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto energético e ambiental

Comparadas às últimas décadas, devido à implementação de novas tecnologias voltadas ao armazenamento e conversão de energia, as taxas de emissão de dióxido de carbono desaceleraram nos últimos anos. No entanto, as taxas de emissão ainda permanecem elevadas. Até 2018, a principal contribuição para o aumento do uso de fontes de energia primária veio do gás natural: a taxa de crescimento foi de 1,7% ao ano, que foi auxiliado pelo fornecimento de gás natural liquefeito e também pela energia renovável, como a energia eólica e solar. Embora a taxa de emissão de CO_2 tenha sido mais lenta que a observada nos últimos 20 anos, as políticas adotadas até o momento ainda não são suficientes para impedir que as emissões continuem aumentando ano após ano, desta forma, prevê-se que as emissões de carbono aumentem até 40% em 2040 [1,2]. Além do aumento de emissões de carbono, o consumo mundial de energia aumentará cerca de 18% até 2030 e 38% até 2050, junto com o consumo de eletricidade, que deverá aumentar em uma taxa mais alta, cerca de 2,5% ao ano até 2030 [3].

Com o aumento da população, o mundo contemporâneo se depara com outra preocupação: a qualidade da água. A água potável é essencial para a saúde humana e para o ambiente, mas a falha na implementação de novas políticas públicas afeta diretamente os recursos hídricos [1]. À medida que a população mundial cresce e o ambiente é degradado devido ao desenvolvimento econômico, são necessárias estratégias para garantir o abastecimento de água potável. A coleta de água doce é estimada em cerca de 4.000 km^3 por ano, com 44% sendo consumidos e os outros 56% sendo descartados no meio ambiente, como águas residuais.

A análise de custo para substituição de 70% das fontes de combustíveis fósseis varia entre US$170 e 200 bilhões por ano nos próximos 30 anos. O consumo de eletricidade - assim como o custo de manutenção - é um importante fator de análise no que tange à infraestrutura e à implementação de uma estação para tratamento de águas residuais. Considerando que a superfície terrestre é aproximadamente composta por 70% de água (sendo 2,5% de água potável e apenas 1% disponível para consumo), é imperativo o tratamento dessas águas residuais para reutilização e fornecimento de água potável [4].

Aproximadamente 80% da água com características naturais modificadas retornam sem tratamento à natureza, expondo cerca de um quarto da população a riscos de contaminação química e biológica. De acordo com o Programa Mundial de Avaliação da

Água das Nações Unidas, para cada dólar gasto em saneamento, o retorno à sociedade pode chegar a US$ 5,5 [1].

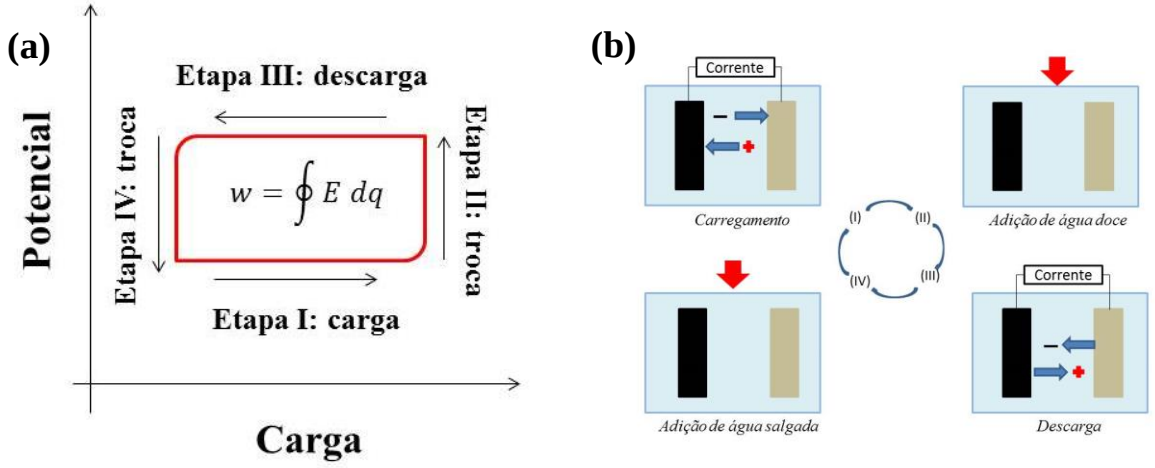
Assim como a geração de energia renovável reduz a poluição, gerenciamento de águas residuais contribui para a preservação ambiental e pode ser uma alternativa para evitar que as fontes de água sejam contaminadas por resíduos industriais [4]. Uma maneira de conectar a infraestrutura de energia e as unidades de tratamento de águas residuais seria a partir do uso de tecnologias como: CAPMIX, Baterias de mistura entrópica e Máquinas ácido-base.

1.2 Mistura Capacitiva (CAPMIX)

Conforme proposto por Brogioli *et al*, 2009, uma tecnologia baseada na conversão de energia por meio da variação de concentração salina, a partir de capacitores imersos alternadamente em águas fluviais e marítimas, energia elétrica pode ser gerada do carregamento da dupla camada elétrica (DCE) [5]. Para explicar o método, a Figura 1 ilustra a variação do potencial da célula durante quatro etapas. A célula contém dois eletrodos e é preenchida com soluções de diferentes concentrações de forma alternada. Dois reservatórios de água são acoplados à célula, sendo um preenchido com uma solução de NaCl concentrada e outro com uma solução de NaCl diluída, representando respectivamente água salgada e doce. Estes reservatórios estão conectados por meio de bombas ativadas, e em sequência alternada, para que a concentração da solução na célula possa ser alterada durante os processos eletroquímicos.

Nota-se que a integral de linha neste ciclo fornece o trabalho elétrico produzido pelo dispositivo representado pela figura 1(a). Devido à troca de solução a variação da camada difusa promove a variação da voltagem da célula. A figura 1(b) apresenta a célula de mistura capacitiva (CAPMIX). O ciclo é composto por quatro etapas: partindo da célula preenchida com água salgada: Etapa I) os íons da solução concentrada são adsorvidos na superfície de um eletrodo poroso. Uma fonte de energia externa é utilizada nesta etapa não espontânea; Etapa II) a solução concentrada é substituída por uma diluída; Etapa III) os íons se deslocam do eletrodo para a solução; Etapa IV) a solução diluída é substituída por uma concentrada, e o ciclo pode ser reiniciado [5,6].

Figura 1(a): Ilustração da variação do potencial da célula. (b) Ilustração das etapas do sistema CAPMIX



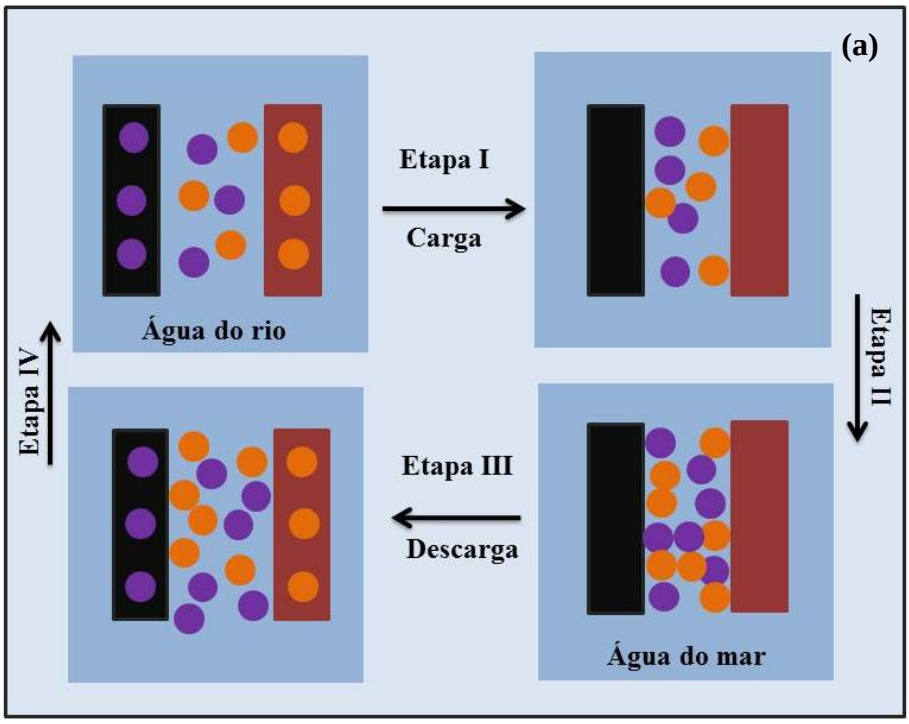
Fonte: Adaptado [6]

1.3 Bateria de Mistura Entrópica (BME)

A Bateria de Mistura Entrópica foi desenvolvida por La Mantia *et al*, 2011, nesse sistema, eletrodos de intercalação são usados para a remoção e adição seletiva de cátions e ânions em soluções com diferentes concentrações salinas por meio de reações faradaicas [7].

O dispositivo consiste em um sistema eletroquímico quimicamente reversível. Esses eletrodos podem ser adicionados em água do rio, em seus estados descarregados, ou seja, quando os materiais dos eletrodos contêm os íons incorporados em suas estruturas. Nesta solução, a bateria é carregada extraindo os íons Na^+ e Cl^- dos respectivos eletrodos (Figura 2(a), etapa 1). Em seguida, o eletrólito de baixa concentração é trocado por água do mar, onde ocorre um aumento da diferença de potencial entre os eletrodos (Figura 2(a), etapa 2). Nessa diferença de potencial mais alta, a bateria está carregada, e os ânions e cátions são reincorporados em seus respectivos eletrodos (Figura 2(a), etapa 3) durante a descarga. O eletrólito concentrado é então removido e substituído pelo eletrólito diluído (Figura 2(a), etapa 4)[7], finalizando o ciclo.

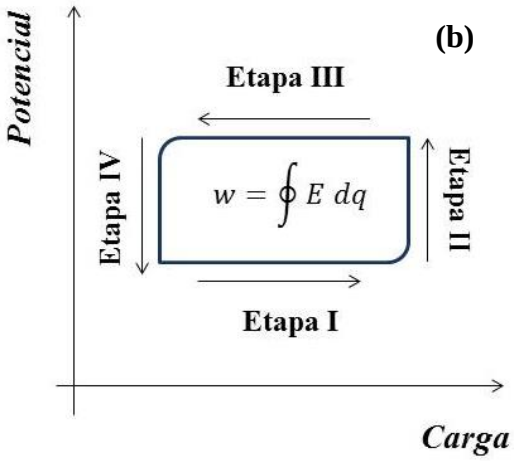
Figura 2 (a): Ilustração da Bateria de Mistura Entrópica. As esferas (●,●) representam respectivamente: os íons Cl^- e Na^+.



Fonte: Adaptado [7].

O ganho de energia é dado pela integral ao longo do ciclo da voltagem em relação à carga, da mesma forma apresentada no caso da CAPMIX na figura 1(a). Observe que na Figura 2(b) durante as etapas II e IV, não há energia produzida ou consumida. Durante a etapa I, a bateria consome energia para remover os íons da estrutura cristalina, enquanto que durante a etapa III, a bateria fornece energia elétrica por inserção dos íons. Portanto, o acúmulo de energia elétrica se deve ao fato de que a mesma quantidade de carga é fornecida na etapa III a uma voltagem mais alta do que a consumida na etapa I [7].

Figura 2 b): Ilustração da variação do potencial da célula na BME.



Fonte: Adaptado [7].

1.4 MÁQUINA ÁCIDO-BASE E MÁQUINA ÁCIDO-BASE FOTOASSISTIDA

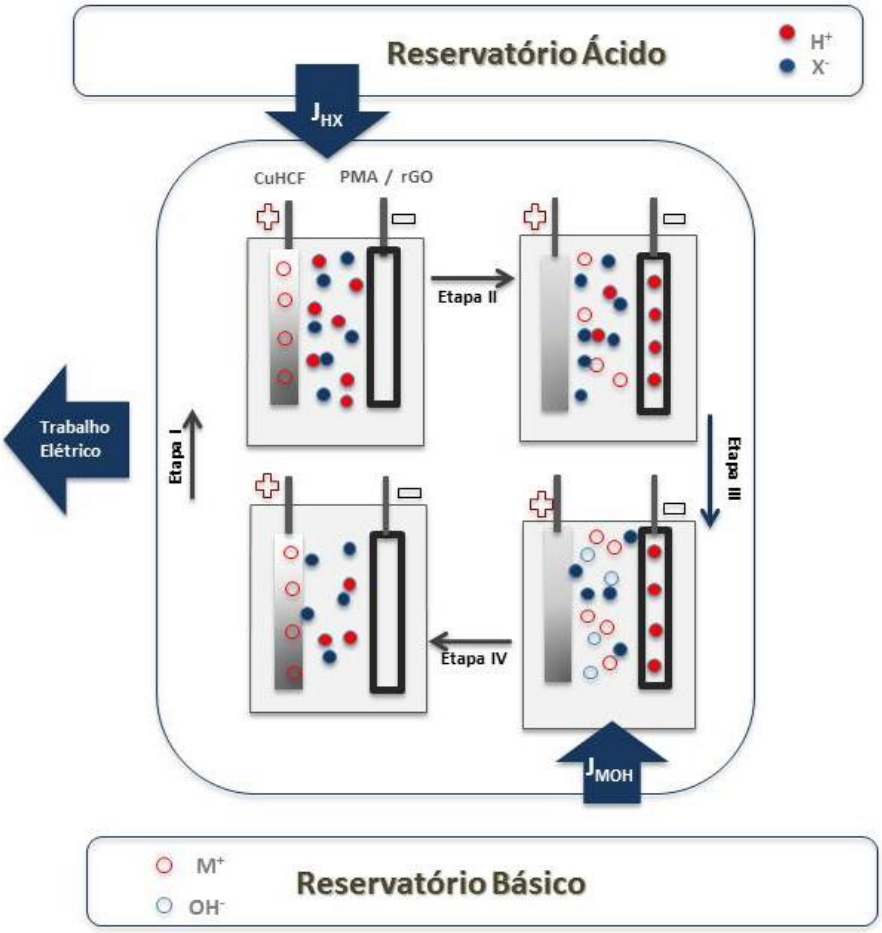
1.4.1 Princípio de funcionamento da Máquina Ácido-Base

As máquinas ácido-base operam entre reservatórios ácido e básico. A adição de base a soluções ácidas resulta em trabalho elétrico associado à reação de neutralização. Dado que as concentrações de prótons e íons alcalinos variam ao longo do ciclo da máquina, a principal contribuição dessa reação para o trabalho está relacionada à entropia de mistura (Figura 3(a)) [8,9].

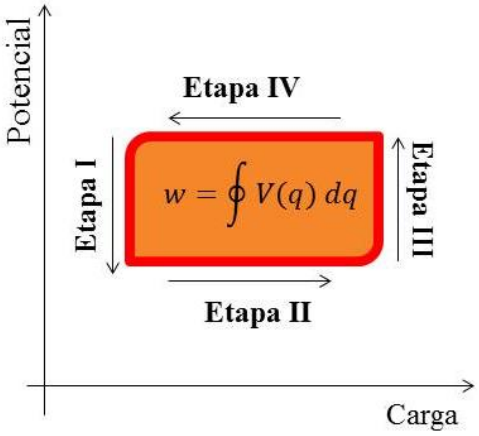
O princípio de funcionamento da máquina ácido-base consiste em: 1) adição de solução ácida à máquina; 2) remoção de prótons da solução ácida para o eletrodo negativo e liberação de íons alcalinos do eletrodo positivo para a solução ácida; 3) adição de base à máquina; 4) liberação de prótons do eletrodo negativo para solução básica e remoção de íons alcalinos da solução básica para o eletrodo positivo. No final do ciclo, a solução salina e neutra pode ser descartada em um ambiente adequado. Alternativamente, o sal da solução salina pode ser adicionado na máquina, juntamente com a solução do reservatório básico, na etapa III para aumentar o gradiente de concentração de íons. Dessa maneira, o ciclo pode ser reiniciado e trabalho elétrico podem continuamente serem produzidos até o esvaziamento do reservatório ácido [9,10].

Figura 3: (a) Princípio de funcionamento da máquina ácido-base; (b) Perfil esquemático das curvas de carga / descarga obtidas pela máquina ácido-base.

(a)



(b)



Fonte: Da autora.

Essa conversão de energia química em trabalho elétrico também pode ser entendida do ponto de vista eletroquímico. De acordo com a Equação de Nernst, se os eletrodos são seletivos para as espécies químicas presentes na solução eletrolítica, a voltagem associada à descarga da bateria (processo espontâneo) pode se tornar maior que a voltagem relacionada ao processo de carregamento (processo não espontâneo). Por exemplo, se o eletrodo seletivo para a reação de captação de próton corresponder ao eletrodo negativo, a voltagem associada à descarga (em meio neutro) é maior que a voltagem relacionada à carga (em meio ácido), de acordo com as curvas mostradas na Figura 3(b). Assim, diferentemente das baterias secundárias que funcionam como um sistema fechado, a área entre essas curvas corresponde ao trabalho elétrico (w) executado pela máquina ao longo do ciclo [8].

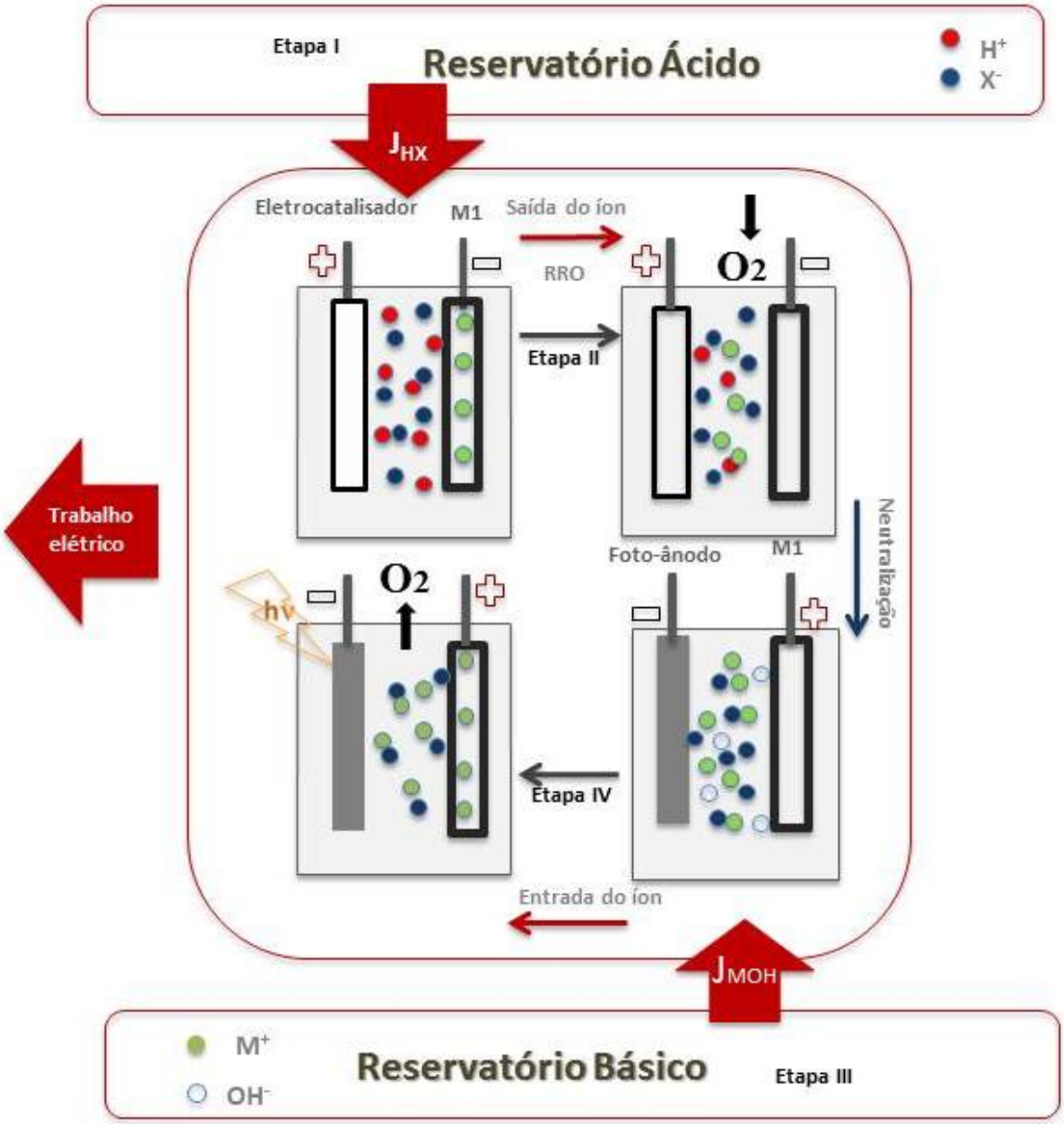
1.4.2 Princípio de funcionamento da Máquina Ácido-Base Fotoassistida

No item anterior, foi apresentado um sistema nomeado de máquina ácido-base, que capta energia ao longo da neutralização de soluções ácidas, com base na mudança de entropia associada à variações de concentrações de eletrólitos [10].

Embora essas máquinas sejam compostas por sistemas eletroquímicos, que tendem a apresentar alta eficiência de conversão de energia, uma das etapas do princípio de funcionamento envolve reações não espontâneas, o que diminui consequentemente o trabalho realizado. Assim, aqui mostramos uma estratégia de conversão de energia na faixa visível do espectro eletromagnético que pode melhorar a eficiência da máquina durante o tratamento de águas residuais ácidas e que também pode empregar energia solar. Mais especificamente, a máquina ácido-base fotoassistida, composta por uma bateria fotoassistida e uma célula eletrolítica de íon sódio-ar, pode ajudar a preservar o meio ambiente já mencionado acima.

O princípio de funcionamento da máquina ácido-base fotoassistida é baseado em um ciclo que compreende quatro etapas: (I) injeção de solução ácida; (II) saída de íons de sódio de uma matriz hospedeira e redução de oxigênio em um eletrocatalisador. (III) injeção de base do reservatório básico na solução eletrolítica; (IV) entrada de íon sódio na matriz hospedeira e fotoeletrooxidação eletrolítica. Após a última etapa, a solução neutralizada pode ser descartada em um ambiente adequado ou reutilizada na máquina (o sal pode ser injetado na máquina durante o passo III, para aumentar a captação de energia, como será explicado abaixo) [9]. O ciclo pode ser repetido várias vezes, desde que haja ácido no reservatório.

Figura 4: Princípio de funcionamento da máquina ácido-base fotoassistida.



Fonte: Da autora.

A reação de desprendimento de hidrogênio é outro meio de armazenar energia química a partir da energia solar [20]. No entanto, há dificuldades logísticas para armazenamento e transporte. Um novo método de armazenamento de energia eletroquímica é proposto. A proposta envolve a reação de redução de oxigênio (RRO) e um processo de fotoeletrooxidação, que ocorre em diferentes meios, uma vez que a velocidade dessas reações depende do pH da solução. Outro ponto importante é que a energia livre de reação pode diminuir quando a RRO ocorre em meio ácido mais concentrado: os potenciais de eletrodos associados às respectivas semi-reações eletroquímicas podem variar, como será discutido

abaixo [21,22]. Por esse motivo, um eletrodo seletivo para entrada/saída de íons de metais alcalinos conecta as reações em meios ácido e neutro - os cátions são retirados do meio concentrado (etapa IV) e transferidos para o diluído médio (etapa II), enquanto o trabalho total aumenta devido à captação parcial da energia livre de mistura [5,7].

Como prova de conceito, usou-se uma solução de HCl em pH = 2 para simular a água residual ácida a ser injetada na máquina ácido-base fotoassistida; esta solução pode ser neutralizada com a adição de NaOH. Empregou-se TiO_2 dopado com nitrogênio ($TiO_{2-x}N_x$) como fotoânodo para a formação de buracos foto-gerados na faixa visível do espectro eletromagnético [24], no qual ocorrerá a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Os catalisadores consistindo de platina exibem as mais altas atividades eletrocatalíticas para a RRO e podem ser aplicados na tentativa de obtenção máxima de energia para a configuração da máquina proposta aqui [25]. No entanto, a adsorção específica de íons cloreto nos sítios de platina envenenam a superfícies desses eletrodos. Portanto, empregou-se um eletrodo composto de ferro, nitrogênio e carbono (Fe-N-C) como eletrocatalisador para a RRO [26]. Por fim, usou-se uma matriz hospedeira, para intercalação de íons, composta por hexacianoferrato de cobre (CuHCF) [14], Assim, as reações eletroquímicas e foto-eletroquímicas são:

Etapa II:	$NaM \rightarrow M + Na^+ + e^-$	(eletrodo negativo)	(reação 1)
	$\frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2O$	(eletrodo positivo)	(reação 2)
Etapa IV:	$h\nu + \frac{1}{2} H_2O \rightarrow \frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^-$	(eletrodo negativo)	(reação 3)
	$M + Na^+ + e^- \rightarrow NaM$	(eletrodo positivo)	(reação 4)

Onde as etapas II e IV correspondem às reações que ocorrem nas células eletrolíticas de íon sódio-ar e na bateria fotoassistida, respectivamente. Esses sistemas eletroquímicos interconectados convertem o trabalho eletromagnético em trabalho elétrico, além do trabalho associado ao aumento de entropia [7]: como a máquina opera de maneira cíclica, os íons de sódio são removidos de um meio mais concentrado (etapa IV) e adicionados a um meio menos concentrado (etapa II) como resultado do crescente número de estados translacionais.

1.4.3 Tratamento termodinâmico e modelo cinético para reações de inserção de íons.

Considerando que o trabalho realizado pela máquina depende da alteração da força eletromotriz (E_{rxn}) em função do pH médio, pK^+ (-log a_{K+}) e dos sobrepotenciais (η) durante os processos eletroquímicos, o potencial de equilíbrio das curvas de oxidação/redução em função da densidade de corrente devem ser analisadas para os eletrodos em meio ácido e neutro. O trabalho (w) realizado após o ciclo por mol de íon inserido corresponde a:

$$\mathrm{w} = \mathrm{w_{max}} - Q = \frac{\Delta \mathrm{G_{mist}}}{n_{max}} - Q = \oint_0^1 \Delta G_r d\left(\frac{\xi}{n_{max}}\right) - Q =$$

$$-\oint_0^1 F E_{rxn} d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) + \oint_0^1 F\eta d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) = -\oint_0^1 \left(\mathrm{RTln}\left(\frac{\mathrm{a_{M_1} a_{M_2H} a_{K^+}}}{\mathrm{a_{KM_1} a_{M_2} a_{H^+}}}\right)\right) d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) +$$

$$\oint_0^1 F\eta d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) = \oint_0^1 F\Delta E d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) \qquad (1),$$

onde Q é o calor que é dissipado por mol de íon inserido; w_{max} é o trabalho máximo (processo termodinamicamente reversível) por mol de íon inserido via caminho isotérmico; ΔG_{mist} é a energia livre de mistura; ΔG_r é a energia livre de reação; ξ é a extensão da reação; R é a constante ideal de gás; T é a temperatura absoluta; F é a constante de Faraday; q_{max} é a carga máxima; n_{max} é o número máximo de mol de íons eletro-inserido; η é o sobrepotencial; ΔE é a diferença de potencial; i é a corrente elétrica; e "a" é a atividade termodinâmica. Os subscritos M_1, KM_1, M_2 e HM_2 referem-se a eletrodos de CuHCF, CuHCF reduzido, PMo_{12}/rGO e PMo_{12}/rGO reduzido, respectivamente, enquanto a_{H^+} e a_{K^+} correspondem à atividade de prótons e à atividade do íon potássio, respectivamente. Com base nessas expressões, a eficiência da máquina ácido-base (ϵ) pode ser definida como:

$$\epsilon = \frac{\mathrm{w}}{w_{max}} = 1 - \left(\oint_0^1 F\eta d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) \Big/ \oint_0^1 F E_{rxn} d\left(\frac{q}{q_{max}}\right) \right) \qquad (2).$$

Para entender melhor as etapas eletroquímicas responsáveis pelo sobrepotencial, Lima *et al.*, 2019 desenvolveram um modelo cinético no domínio da frequência associado à transferência de carga na interface da matriz hospedeira/interface da solução eletrolítica e à difusão de íons na matriz hospedeira eletroliticamente não suportada, cujas impedâncias podem ser combinadas em uma única função de transferência usando conceitos de físico-química. Consequentemente, de acordo com as etapas elementares do mecanismo de reação proposto, as constantes de taxa e o coeficiente de difusão podem ser determinados

simultaneamente a partir dos dados de impedância eletroquímica, o que diminui o grau de incerteza do ajuste.

Utilizou-se o modelo de difusão anômala juntamente com o modelo desenvolvido [18], no qual permite que as dispersões de frequência sejam incluídas em toda a faixa de frequência medida. De acordo com a série de Maclaurin, é proposto que a corrente faradaica oscilante $\tilde{i}_f$ possa ser expressa em função do potencial oscilante ($\tilde{E}$) e do gradiente de concentração de íons ($\tilde{C}'$) na interface,

$$\tilde{\imath}_f = \left(\frac{\partial \bar{\imath}_f}{\partial \bar{E}}\right)_{\bar{C}'} \tilde{E} + \left(\frac{\partial \bar{\imath}_f}{\partial \bar{C}'}\right)_{\bar{E}} \tilde{C}' \qquad (3),$$

onde $\bar{\imath}_f$, $\bar{E}$, e $\bar{C}'$ são o gradiente de corrente faradaica, potencial e concentração de íons no estado estacionário, respectivamente. A teoria da difusão anômala considera que o número de íons difusos não é conservado [19], e a segunda lei de Fick é modificada:

$$\frac{\partial^{\gamma} C}{\partial t^{\gamma}} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (4).$$

onde o termo γ é adimensional e é usado como um parâmetro adequado para corrigir os desvios de um comportamento previsto pela segunda lei de Fick.

Ao considerar o seguinte mecanismo de reação:

$$2PMo_{12}O_{40}^{-3} + 2e^- + 2H^+ \xrightarrow{k_1} 2HPMo_{11}{}^{VI}Mo^{V}O_{40}^{-3} \qquad (5)$$

$$2HPMo_{11}{}^{VI}Mo^{V}O_{40}^{-3} \xrightarrow{k_2} H_2PMo_{10}{}^{VI}Mo^{V}O_{40}^{-3} + PMo_{12}O_{40}^{-3} \qquad (6)$$

e o par próton-elétron (H^+, e^-) difunde-se da interface para os sitios no seio da solução:

$$(H^+, e^-)_{int} \xrightarrow{difusão} (H^+, e^-)_{seio} \qquad (7)$$

Usando a primeira lei de Fick

$$\bar{\imath}_f = -SFD\bar{C}'_{x=L} \ , \qquad (8)$$

a equação corrente-sobrepotencial:

$$lim_{\eta \to 0}\, \bar{\imath}_f = \frac{n^2F^2SkC_{H^+}^2C_{PMA}^2}{RT}\eta = \frac{\alpha n^2F^2SkC_{H^+}^2C_{PMA}^2}{RT}(\bar{E} - E_0) \ , \qquad (9)$$

e as condições iniciais de contorno adequadas para a inserção de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO [18], a corrente oscilante faradaica ($\tilde{\imath}_f$) e a impedância faradaica (Z_f) podem ser expressas como:

$$\tilde{\imath}_f = \frac{4\alpha F^2 k_1'}{RT} \upsilon_0 \, sin(\omega t)$$

$$-\frac{\frac{1}{2L}\left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}}\right)\upsilon_0 \omega^{\frac{\gamma}{2}} D^{\frac{1}{2}} \sqrt{sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)+sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)} sin\left\{\omega t + arctan\left[\frac{sinh\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)+sin\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)}{sinh\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)-sin\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)}\right]\right\}}{cosh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)cos^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)} \quad (10),$$

$$Z_f = \frac{\tilde{E}}{\tilde{\imath}_f} = R_{ct} + Z_d = R_{ct} + |Z_d|cos(\phi) - j^{\gamma}|Z_d|sin(\phi) =$$

$$\frac{RT}{4\alpha F^2 k_1'} + \left|\frac{2L\left[cosh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)cos^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)\right]}{C_L D^{\frac{1}{2}}\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{sinh^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sin^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}}\right| cos\left(arctan\left(\frac{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)-sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}\right)\right) -$$

$$j^{\gamma}\left|\frac{2L\left[cosh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)cos^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)\right]}{C_L D^{\frac{1}{2}}\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{sinh^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sin^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}}\right| sin\left(arctan\left(\frac{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)+sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)-sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}\right)\right) \quad (11),$$

Onde $k_1' = k_1 C_{H^+}^2 C_{PMo_{12}}^2$, C_{H^+} é a concentração de prótons em solução; $C_{PMo_{12}}$é a concentração de PMo_{12}; S é a área geométrica; F é a constante de Faraday; D é o coeficiente de difusão; L é a espessura da matriz hospedeira; ω é a frequência angular; υ_o perturbação do potencial em função da amplitude; $\bar{q}$ é a carga no estado estacionário; t é o tempo; R_{ct} é a resistência de transferência de carga; Z_d é a impedância de difusão; T é a temperatura; j é a unidade imaginária; $\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}}$ é a capacitância limite C_L; ϕ é o ângulo de fase relacionado ao processo de difusão; e R é a constante ideal de gás. Assim, quando o termo adimensional γ é diferente da unidade, dispersões de frequência são consideradas no modelo eletroquímico.

No caso da reação, onde A é um íon de metal alcalino:

$KCuFe^{III}(CN)_6 + A^+ + e^- \rightarrow AKCu[Fe^{II}(CN)_6]_x$ (reação 5),

Usando as condições inicial e de contorno adequadas para a inserção de íons no eletrodo CuHCF,

$$\tilde{C}(x,0) = 0 \qquad (12),$$

$$\frac{\partial[\tilde{C}(0,t)]}{\partial x} = 0 \qquad (13),$$

$$\tilde{C}(L,t) = \frac{1}{FLS}\left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}}\right) v_0 sin(\omega t) \qquad (14),$$

com a primeira lei de Fick e a equação de sobrepotencial, a corrente faradaica oscilante pode ser expressa como [18]:

$$\tilde{i}_f = (R_{ct})^{-1} v_0 \, sin(\omega t)$$

$$-\frac{\frac{1}{2L}\left(\frac{d\bar{q}}{d\bar{E}}\right) v_0 \sqrt{\omega D} \sqrt{sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right) + sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)} sin\left\{\omega t + arctan\left[\frac{sinh\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right) + sin\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)}{sinh\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right) - sin\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{2L^2}{D}}\right)}\right]\right\}}{cosh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) cos^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)} \qquad (15),$$

A função de transferência é:

$$Z_f = \frac{RT}{\alpha F^2 k} + \left|\frac{2L\left[cosh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) cos^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)\right]}{C_L D^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{\gamma}{2}} \sqrt{sinh^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sin^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}}\right| cos\left(arctan\left(\frac{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) - sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}\right)\right) -$$

$$j^{\gamma}\left|\frac{2L\left[cosh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) cos^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sinh^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) sin^2\left(\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)\right]}{C_L D^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{\gamma}{2}} \sqrt{sinh^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sin^2\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}}\right| sin\left(arctan\left(\frac{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) + sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}{sinh\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right) - sin\left(2\omega^{\frac{\gamma}{2}}\sqrt{\frac{L^2}{2D}}\right)}\right)\right) \qquad (16).$$

Inseriu-se parâmetros não faradaicos como capacitância da dupla camada (C_{dl}), termo adimensional β (associado a dispersões de frequência nos processos interfaciais) e soma das resistências (R_0) presentes no sistema eletroquímico (solução eletrolítica, material e resistência de contato), para a função de transferência:

$$Z_T(\omega) = R_0 + \frac{R_{ct} + Z_D(\omega)}{1 + (j\omega)^{\beta} C_{dl}\left(R_{ct} + Z_D(\omega)\right)} \qquad (17)$$

A dissipação mínima de energia associada à difusão de portadores de carga é a principal razão para investigar nanoclusters de PMo_{12} adsorvidos em rGO . A presença desses nanoclusters e nanopartículas tendem a diminuir o tempo médio para a difusão de íons (τ =

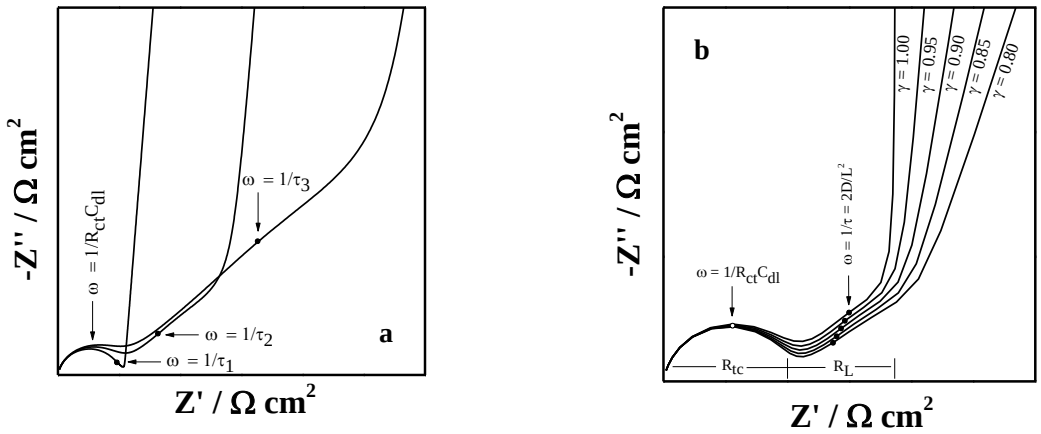
$L^2/2D$) e consequentemente a dissipação de energia. A Figura 5 mostra exemplos de diagramas de Nyquist para diferentes valores de τ e γ, de acordo com a Equação 17. Também podemos observar nesta Figura que o ângulo de fase ϕ tende a $\pi/2$ em frequências baixas (quando $\omega << 2D/L^2$), e a corrente faradaica oscilante e a impedância faradaica podem ser expressas como:

$$\tilde{\imath}_f = \frac{4\alpha F^2 k_1'}{RT} \upsilon_0 \, sin(\omega t) \; - C_L \omega^\gamma \upsilon_0 sin\left\{\omega t + \frac{\pi}{2}\right\} \quad (18),$$

$$Z_f = \frac{RT}{4\alpha F^2 k_1'} + |Z_d| \frac{\omega^\gamma L^2}{3D} - j^\gamma |Z_d| = \frac{RT}{4\alpha F^2 k_1'} + \frac{L^2}{3DC_L} - \frac{j^\gamma}{\omega^\gamma C_L} = R_{ct} + R_L - \frac{j^\gamma}{\omega^\gamma C_L} \quad (19),$$

onde R_L é a resistência limite.

Figura 5 - Diagramas teóricos de Nyquist para a) $\tau_1<\tau_2<\tau_3$ e b) vários valores de γ.



Fonte: Da autora.

1.4.4 Materiais e propriedades

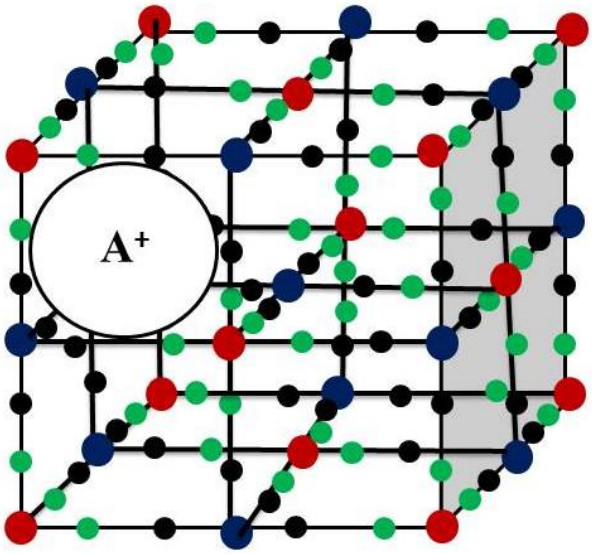
Eletrodo de CuHCF:

Recentemente, inúmeras tentativas foram realizadas para obtenção de materiais com alto desempenho em baterias íon sódio. O tamanho do raio hidrodinâmico do íon sódio (0,99 Å) comparado com o íon lítio (0,69 Å) estabelece mais dificuldades e restrições na configuração de materiais. Ou seja, o material deve ter estruturas de canal suficientemente grandes para alojar a entrada e a difusão do íon sódio. Materiais como os análogos do Azul da Prússia apresentam propriedades adequadas para a intercalação de íons sódio hidratado (Jia *et al.*, 2014).

Em particular, os Análogos do Azul da Prússia (PBA) são da família dos policianometalatos. Atualmente, estes compostos são investigados em eletrocatálise,

eletrocromismo e eletro-inserção de íons de metal alcalino para uso em baterias secundárias de alta capacidade de carga [14,15,16]. Sua estrutura é formada de canais largos que possibilitam a rápida difusão iônica e efetiva acomodação de íons sódio, devido às tensões mecânicas geradas pela variação de volume relacionada a mudanças no estado de oxidação durante os processos de entrada/saída iônica, diferentemente do Azul da Prússia, que permite apenas a entrada e saída dos íons potássio (Zhu *et al*., 2018; Wessells *et al*., 2011).

Figura 6: Ilustração da estrutura do Hexacianoferrato de Cobre II. Legenda: (●) Fe III, (●) Cobre, (●) C, (●) N.



Fonte: Adaptado [15]

O Hexacianoferrato de Cobre II (CuHCF- $KCuFe(CN)_6$) é um dos principais PBA investigados, cuja estrutura cristalina o torna adequado para a rápida e reversível eletro-inserção de íons sódio, como mostrada na Figura 6 [15]. A capacidade de carga de Hexacianoferratos é semelhante à do Azul da Prússia, devido principalmente à mudança de valência de Fe^{III} para Fe^{II} durante a carga e a descarga. Este composto é formado por metais de transição como ferro e cobre ligados no CN^-, formando uma estrutura cúbica de face centrada [14]. Sua fórmula química é do tipo $A_xP^J[R^K(CN)_6]_{1-Y} \cdot {}_WH_2O$, onde A é um íon de metal alcalino (Na^+ ou K^+), P e R(Cobre e Ferro, respectivamente) são íons de metal de transição octaedricamente coordenados a átomos de nitrogênio e carbono, respectivamente.

Quando utilizado eletrólito adequado, os PBA exibem propriedades que os permitem serem usados nas baterias de mistura entrópica. Quando o CuHCF é usado como matriz hospedeira para a inserção de íons alcalinos, a reação apresenta baixa irreversibilidade prática. A ausência ou baixa participação de prótons no mecanismo de compensação de carga nos processos de intercalação neste policianometalato corresponde a um outro aspecto relevante

para a escolha desse material como eletrodo positivo, o qual se torna seletivo aos íons alcalinos [10]:

A eletro-inserção é demonstrada na reação química (6) (Hurlbutt *et al.;* 2018).

$$A_xP^J[R^K(CN)_6]_{1-Y} \cdot {}_WH_2O + A^+ + e^- \rightarrow A_{x+1}P^J[R^{K-1}(CN)_6]_{1-Y} \qquad \text{(reação 6)}$$

Eletrodo de PMo_{12}/rGO:

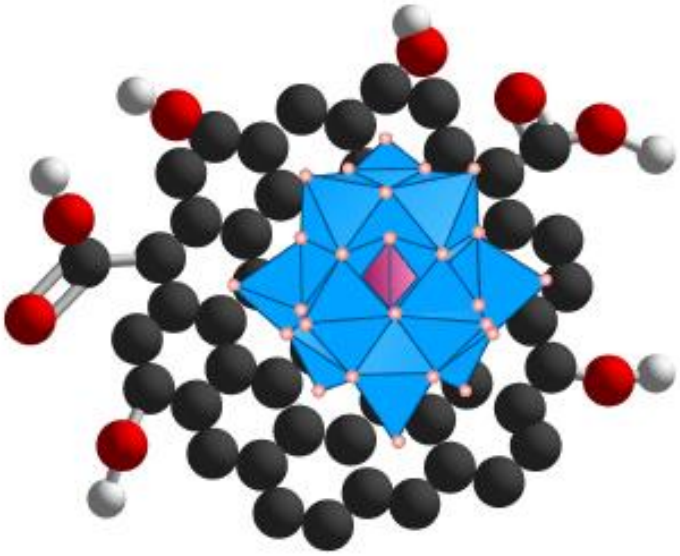
Os ânions de Polioxometalato (POM) representam uma classe importante de aglomerados polinucleares de tamanho nanométrico. Características como o tamanho, estrutura, composição elementar e propriedades eletrônicas, o tornam relevante tanto para estudos fundamentais quanto para estudos aplicados, especialmente para catálise (redox e entre outras propriedades), sensores na área medicinal e em diferentes atividades [17].

A dispersão de POM em um suporte pode melhorar a acessibilidade dos sitios ativos. Cálculos teóricos mostraram que o ancoramento de POM em uma superfície é um processo complexo; a natureza covalente ou iônica da interação entre o substrato e os clusters POM podem afetar suas propriedades físico-químicas [11,17]. Assim, a formação de materiais híbridos constituídos por óxido de grafeno reduzido (rGO) e compostos eletroativos apresentam alta área interfacial com a solução eletrolítica e, portanto, são eletrodos em potencial para o seu uso em sistemas eletroquímicos de alta densidade de potência [17]. Nesse contexto, uma opção é usar "nanoclusters" de ácido fosfomolíbdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$, PMo_{12}) adsorvidos no rGO (Figura 7) como eletrodo negativo, o qual é seletivo para prótons de baixa irreversibilidade prática.

$$PMo_{12}O_{40}^{-3} + xe^- + xH^+ \rightarrow H_xPMo_{12-x}{}^{VI}Mo_x{}^{V}O_{40}^{-3} \qquad \text{(reação 7)}$$

Outro motivo para o uso desses "nanoclusters" se deve ao fato que, materiais eletroativos sem aglomeração (ou com aglomeração mínima), adsorvidos em superfícies de alta área, tendem a diminuir a dissipação de energia associada aos processos difusionais [11].

Figura 7: Ilustração da estrutura do PMo_{12}/rGO.



Fonte: Adaptado [17].

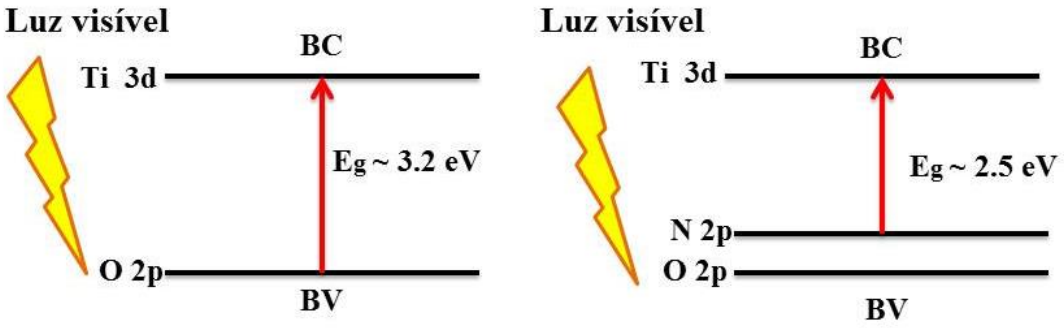
Eletrodo de $TiO_{2-x}N_x$:

Honda e Fujishima (1972) foram os primeiros a discutir, de uma forma bem sucedida, a ruptura foto-eletroquímica da água. Eles utilizaram como eletrodo semicondutor o material baseado em dióxido de titânio rutila. Desde então, ambas as formas de cristal de TiO_2 de rutila e anatase têm sido estudadas para aplicações foto-eletroquímicas e fotocatalíticas devido à sua foto-atividade. No entanto, existem desvantagens relacionadas ao TiO_2, e uma das principais se deve à espessura da banda proibida de energia, correspondendo a 3,0 eV para a fase rutila e 3,2 eV para a anatase, permitindo apenas à absorção na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético. Os semicondutores tem uma estrutura de banda que permite a absorção de energia quando a energia da luz incidente é maior que a da banda proibida e elétrons e buracos são formados nas bandas de condução (BC) e de valência (BV) respectivamente. Os elétrons e os buracos fotogerados são instáveis e podem participar de reações redox como no desprendimento de oxigênio e hidrogênio [27,28]. No entanto, no sistema em estudo, não há interesse no desprendimento de hidrogênio molecular, mas sim no aumento da eficiência da foto-oxidação da água causada pelo $TiO_{2-x}N_x$.

Os novos estados na região proibida, criados pela dopagem com nitrogênio, diminuem a foto-resistência na região visível (Torres *et al*., 2004). Atualmente é aceito que a formação desses estados ocorra devido à substituição de oxigênio por nitrogênio, levando à formação de um novo estado de energia, a banda de N (2p) acima da banda de valência do O (2p),

possibilitando a absorção óptica associada à transferência eletrônica na região do visível (2,5eV) entre esse estado e a banda de condução (Figura 8).

Figura 8: Diagramas de nível de energia para TiO_2 não dopado e dopado com N respectivamente.



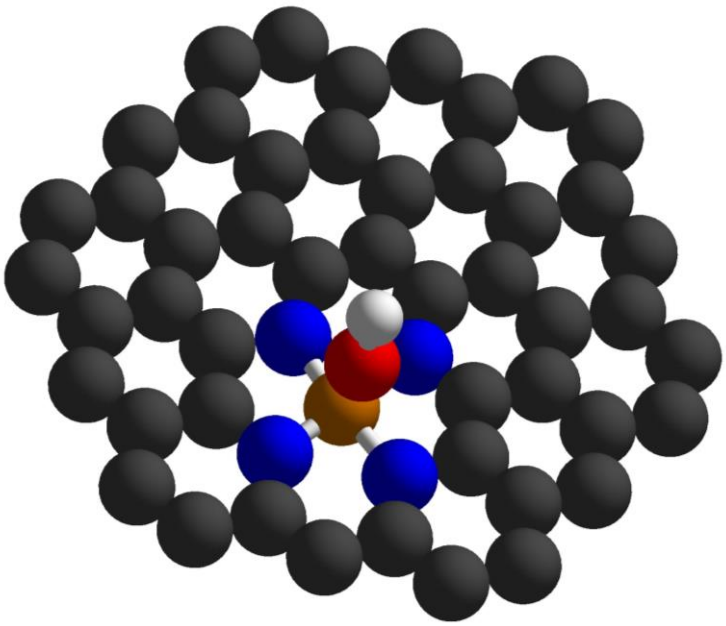
Fonte: Adaptado [27].

Eletrodo de Fe-N-C:

Sabendo que a Reação de Redução de Oxigênio é extremamente relevante para conversão de energia, como para as células a combustível e baterias metal-ar, há uma ampla investigação desta reação e proposição de novos catalisadores. Sabe-se que a platina é o melhor catalisador para esta reação, no entanto, a baixa abundância deste metal estimulou o uso de eletrocatalisador à base de ferro-nitrogênio-carbono (Fe-N-C) com alta eficiência (Chung *et al*., 2017), o qual foi definido como eletrodo positivo da Máquina ácido-base fotoassistida.

Sabe-se que a superfície da platina é facilmente envenenada em contato com ambientes químicos contendo íon cloro [29]. Este foi outro ponto importante na escolha do eletrocatalisador (Fe-N-C), desde que o eletrocatalisador não é tolerante à presença deste ânion. Neste catalisador o sítio catalítico proposto, ferro coordenado a nitrogênio e ancorado ao carbono Figura 9, contribui significamente para a alta atividade catalítica [30,31].

Figura 9: Ilustração da estruturas do (FeN_4) ligado a OH. Legenda: Carbono (●); Ferro (●); Hidrogênio (○); Nitrogenio (●); Oxigenio (●).



Fonte: Adaptado [30].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar policianometalatos, fotoânodos e eletrocatalisadores para o seu uso nas máquinas ácido-base.

2.2 Objetivos específicos

a) Determinar parâmetros cinéticos e investigar a irreversibilidade das etapas eletroquímicas envolvidas na máquina, a fim de minimizar as perdas de energia;

c) Investigar o mecanismo de reação, visando a seletividade dos processos eletroquímicos;

d) Determinar propriedades eletroquímicas para diferentes valores de pH e concentração de íons em solução;

e) Determinar as propriedades de armazenamento de carga, eficiência e ciclabilidade em diferentes soluções eletrolíticas**.**

f) Aproveitar a energia solar e a energia entrópica a partir da máquina ácido-base.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos materiais:

3.1.1 Hexacianoferrato de cobre II (CuHCF):

O material CuHCF foi sintetizado pelo método de co-precipitação [32]. Inicialmente adicionou-se lentamente e simultaneamente 100 mL de $Cu(NO_3)_2$ (Sigma-Aldrich) e 100 mL de $K_3Fe(CN)_6$ (Acros Organics), ambos em 0,025 mol.L^{-1}, à 200 mL de água deionizada. Deixou-se em agitação por 24 horas e o precipitado foi separado por filtração, lavado com água e seco a 120°C sob vácuo.

3.1.2 Ácido fosfomolibdico em óxido de grafeno reduzido (PMo_{12}/rGO):

Os materiais à base de ácido fosfomolibdico PMo_{12}/rGO e PMo_{12}/AC foram preparados em colaboração com o Prof. Pedro Gómez-Romero (CSIC-BIST). O óxido de grafeno foi sintetizado primeiramente, a partir de grafite natural usando o método de Hummers modificado. Resumidamente, 2,5 g de $NaNO_3$ e 125 mL de H_2SO_4 foram adicionados à 2,5 g de grafite e agitados por 30 min em um banho de gelo. Em seguida, 12,5 g de $KMnO_4$ foram adicionados à solução resultante, a qual foi agitada a 50°C por 2 h. Em seguida, 500 mL de água desionizada e 15 mL de H_2O_2 (35%) foram adicionados lentamente à solução, a qual foi lavada com HCl diluído. O produto óxido de grafeno foi lavado novamente com 250 mL de HCl concentrado (37%). O óxido de grafeno reduzido (rGO) foi preparado tratando a amostra citada acima a 800°C sob nitrogênio por 1 h [33].

Os materiais híbridos à base de ácido fosfomolibdico PMo_{12}/rGO foram preparados a partir de 0,5 g de rGO dispersos em 50 mL de água deionizada com um sonicador de sonda (1000 watts) por 30 min. Em seguida, PMo_{12} 0,010 mol.L^{-1} foi adicionado a 50 mL da dispersão rGO pré-sonicada. Esta suspensão foi posteriormente sonicada (sonicador de banho; 200 watts) por 2 h e mantida à temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, o produto foi filtrado e seco em um forno a vácuo a 80 °C.

3.1.3 Ácido fosfomolibdico em carbono ativado (PMo_{12}/AC)

Os materiais híbridos à base de PMo_{12}/carbono ativado (AC, DLC Super 30 da Norit Chemicals®) foram preparados a partir de 0,5 g de carbono ativado dispersos em 50 mL de água deionizada com um sonicador de sonda (1000 watts) por 30 min. Em seguida, 0,01 mol.L^{-1} de PMo_{12} foi adicionado a 50 mL da dispersão carbono ativado pré-sonicada. Esta

suspensão foi posteriormente sonicada (sonicador de banho; 200 watts) por 2 h e mantida à temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, o produto foi filtrado e seco em um forno à vácuo a 80°C durante a noite.

3.1.4 TiO_2 dopado com Nitrogênio (TiO_{2-x}-N_x):

O material TiO_{2-x}-N_x foi sintetizado em colaboração com o Prof. Dr. Fabio Lima (IQSC/USP), a partir da adição lenta de 6 mL de solução aquosa de NH_4OH (0,9 g mL^{-1}, Sigma-Aldrich) à 12 mL de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (0,96 g mL^{-1}, Sigma-Aldrich) sob agitação vigorosa, a uma taxa de 1 mL min^{-1}. Em seguida deixou sob agitação por 1 h. Uma dispersão gelatinosa branca foi formada e deixada em repouso por 16 h. Essa dispersão foi aquecida a 100ºC por 4 h. O sólido branco formado foi calcinado em um cadinho de porcelana sob fluxo de ar sintético (50 mL min^{-1}). O material foi aquecido a uma taxa de 2°C min^{-1} até alcançar 150ºC e deixado nessa temperatura por 1 h. Em seguida, o material continuou sendo aquecido na mesma proporção até atingir uma temperatura de 450°C, que foi mantida por 2h. Isso resultou em um sólido amarelo pálido denominado TiO_{2-x}-$N_{x.}$

3.1.5 Eletrocatalisador (Fe-N-C):

O eletrocatalisador foi preparado em colaboração com o Prof. Dr. Fabio Lima (IQSC/USP), a partir da dissolução de 26 mg de $Fe(NO_3)_3$ e 160 mg de fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$) em 50 mL de etanol anidro. Em seguida, a solução foi mantida sob agitação magnética vigorosa a 60°C por 1 h. Após este passo, 200 mg de carbono black (Cabot Co.) foi adicionado à suspensão e mantido sob agitação magnética durante 4 horas. Posteriormente, o etanol foi evaporado a 70°C, sob agitação, para impregnação de $Fe(NO_3)_3$ em pó de carbono até se tornar uma tinta densa, que foi seca em um forno a 80°C. O pó resultante foi submetido a tratamento térmico (pirólise) a 1050°C sob atmosfera de Argônio por 1 h [31, 30]. A tinta do eletrocatalisador foi preparada na seguinte proporção: 5 mg de (Fe-N-C), 1 mL de álcool isopropílico e 50 µL de Nafion 5%, em seguida, colocou-se no ultrassonificador por 40 min, por fim, depositou a tinta em um eletrodo de carbono vítreo.

Os eletrodos de CuHCF, TiO_{2-x}-N_x, PMA/rGO e PMo_{12}/AC foram preparados misturando o sólido correspondente com carbono black (Super P® Condutivo, 99+%) e fluoreto de polivinilideno (PVDF, Tecaflon) na proporção de 80%:10%:10%. A mistura foi dispersa em 1-metil-2-pirrolidinona (0,3 mL para cada 100 mg da mistura de sólidos, Sigma-

Aldrich). A dispersão foi então agitada durante 12 h e depositada em tecido de carbono. O eletrodo foi seco a 80°C por um dia. A área geométrica foi de 1 cm^2.

3.2 Medidas de caracterização:

Os materiais CuHCF e PMA/rGO foram examinados morfologicamente em um microscópio eletrônico de varredura (MEV / Zeiss mod. EVO 50 / Cambridge UK) e por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) com equipamento Tecnai G2 F20 S-TWIN HR (S) TEM-FEI conectado com análise de raios-X dispersivos em energia (EDAX). A análise gravimétrica térmica (TGA) foi realizada no equipamento TA Instruments SDT2960 DTA-TGA. Com base na análise BET, as áreas de superfície rGO e PMA-rGO foram 242 e 231 m^2/g, respectivamente. Os materiais TiO_{2-x}-N_x, Fe-N-C e CuHCF em pó foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro Siemens D5005 com radiação monocromática de Cu-K_a e por um microscópio eletrônico de varredura (MEV / Zeiss mod. EVO 50 / Cambridge UK). Os difratogramas para TiO_{2-x}-N_x (fases anatase e rutilo), Fe-N-C (apenas sinais atribuídos ao suporte de carbono, que sugerem a ausência de espécies secundárias) e CuHCF (estrutura cúbica de fase centrada) são mostrados na seção 4. O material Fe-N-C foi analisado também por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM/JEOL JEM 2100 F).

3.3 Medidas eletroquímicas:

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. Para realizar o estudo de cada eletrodo foi necessário utilizar uma célula eletroquímica composta por uma folha de platina como contra eletrodo, e Ag/AgCl em KCl saturado como eletrodo de referência. As soluções eletrolíticas foram desaeradas com gás nitrogênio para experimentos envolvendo intercalação e fotoeletro-oxidação, já para a solução envolvendo RRO foi utilizado gás oxigênio. Para os experimentos que envolvem variações nas concentrações de prótons, íons sódio e íons potássio, as soluções eletrolíticas de HCl (Sigma-Aldrich), NaCl (Sigma-Aldrich), H_2SO_4 (Sigma-Aldrich), K_2SO_4 (Sigma-Aldrich) foram trocadas por meio de uma bomba peristáltica de quatro canais modelo BT100-1F, adquirida da LongerPump. Uma fonte de luz de Xenônio MAX - 303 (Asahi Spectra) foi usada para os experimentos de fotoeletro-oxidação sob radiação visível. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada entre 100 kHz e 1 mHz; a amplitude *ac* foi de 5 mV. O software Mapple foi usado para ajustar os diagramas de Nyquist. Utilizou-se também a técnica DEMS (Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial) no material TiO_{2-x}-N_x

(NaCl 0,6 mol L^{-1} a pH = 6). Este dispositivo tem como objetivo identificar produtos voláteis e gasosos de reações eletroquímicas na interface eletródica, além disso, permite a identificação da formação de intermediários. A técnica (DEMS) consiste basicamente em uma célula eletroquímica conectada a um espectrômetro de massa [49]. Alguns experimentos de RRO foram realizados em um eletrodo de disco-anel rotativo (RRDE) composto por carbono vítreo e platina, respectivamente, utilizando diferentes velocidades angulares. A área do disco e do anel correspondem a 0,20 cm^2 e 0,072 cm^2, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

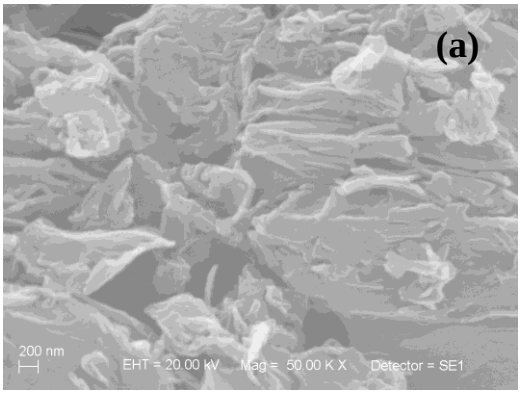
4.1 Máquina Ácido-Base

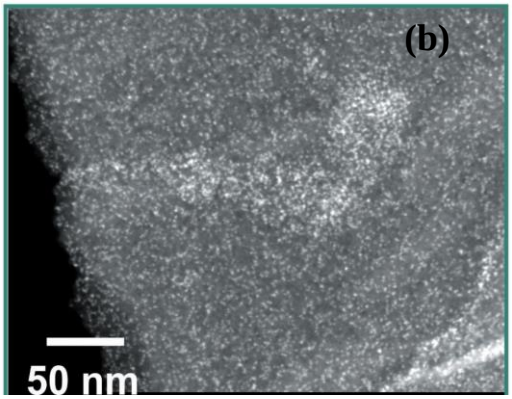
4.1.1 Eletrodo de PMo_{12}/rGO

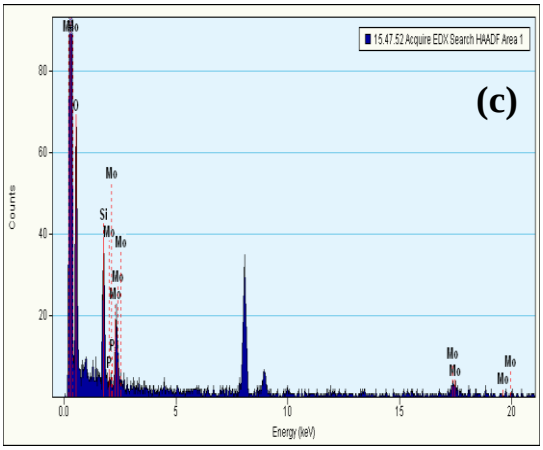
A Figura 10 apresenta as imagens MEV e STEM e os dados EDX e TGA para o material PMo_{12}/rGO. A imagem MEV do material PMo_{12}/rGO mostrou as folhas do rGO (Figura 10(a)), que funcionavam como um suporte de alta área superficial para ancorar os clusters de PMo_{12}. As imagens STEM na Figura 10(b) revelam aglomeração mínima e os clusters apresentam diâmetro próximo a 1 nm, o que sugere que o PMo_{12} está ancorado uniformemente na superfície do rGO em nível molecular e assegurando que a morfologia destas folhas foram mantidas no material híbrido. Em outras palavras, o rGO atuou como suporte e a alta área superficial do eletrodo facilitou o acesso de prótons da solução eletrolítica ao local eletroativo do polioxometalato. Consequentemente, é esperado um baixo sobrepotencial.

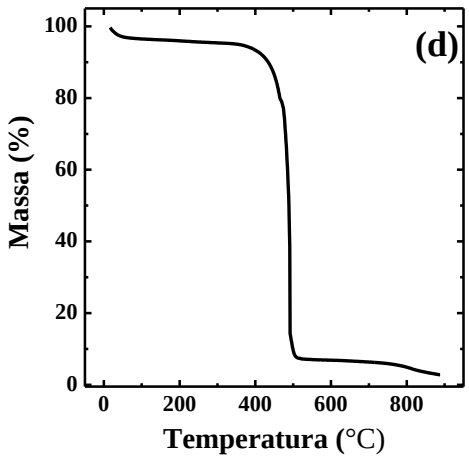
Os sinais de EDX associados aos átomos de Molibdênio (Figura 10(c)) confirmaram inequivocamente a presença de PMo_{12} no rGO. Enquanto isso, as medidas de TGA (Figura 10(d)) apontaram três etapas de perda de massa: a) perda de água adsorvida e cristalizada abaixo de 100°C; b) combustão de carbono entre 450 e 500°C; e c) decomposição térmica parcial de PMo_{12} a temperaturas mais altas [34]. Estes resultados de TGA permitiram determinar a quantidade de composto inorgânico no material híbrido: cerca de 7,0% m/m.

Figura 10(a) imagens MEV e (b) STEM, (c) espectro EDS e (d) curva TGA do material PMo_{12}/rGO.









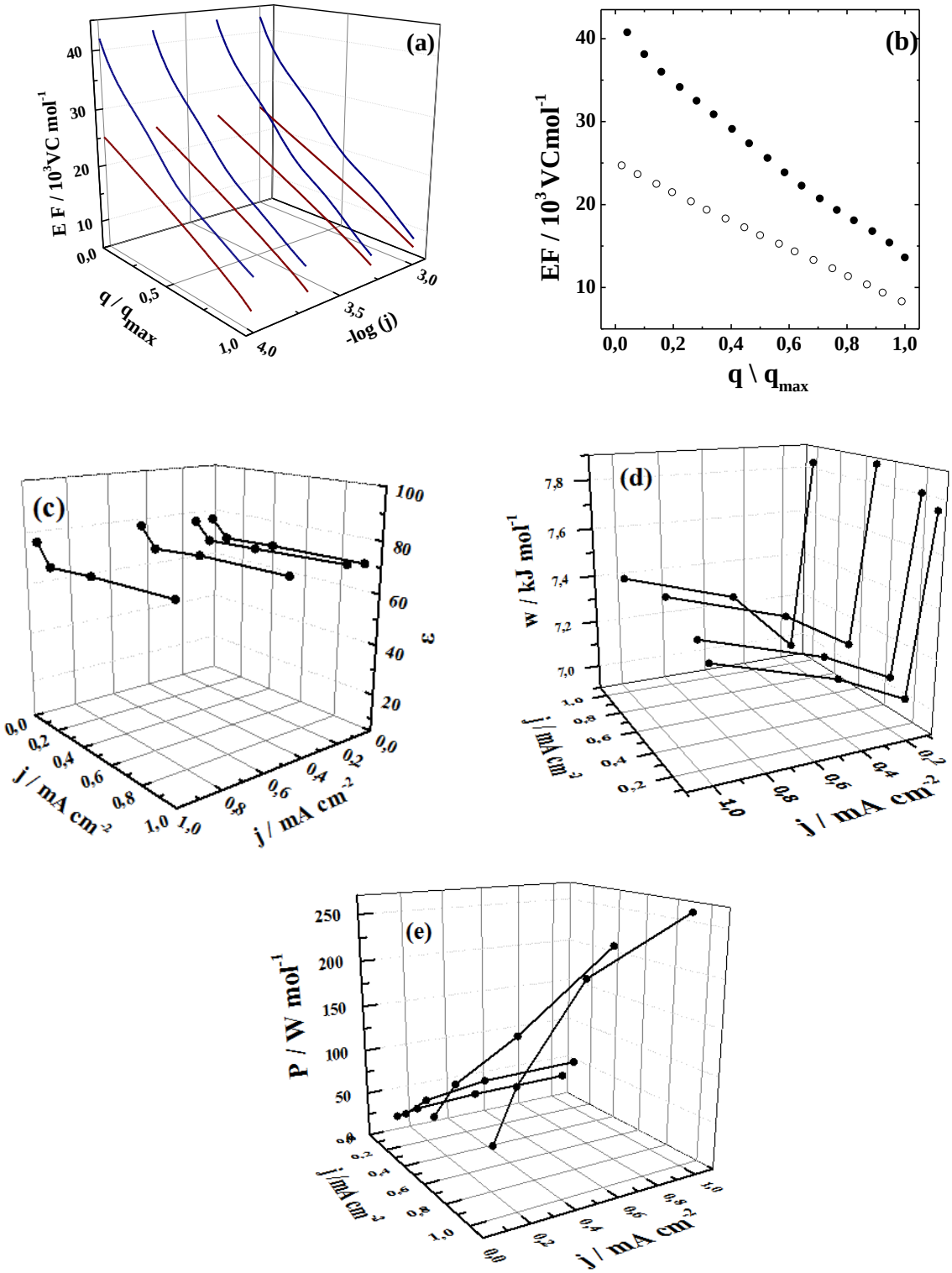
Fonte: Da autora.

A Figura 11(a) ilustra as curvas de redução e oxidação do eletrodo PMo_{12}/rGO em função da carga normalizada pela carga máxima e da densidade de corrente em K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} em pH = 2 e K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} em pH = 6, respectivamente; o potencial elétrico foi multiplicado pela constante de Faraday. Como os prótons foram removidos do meio ácido mais concentrado (pH = 2) para o meio mais diluído (pH = 6), a área entre essas curvas corresponde ao trabalho elétrico realizado por mol de prótons inseridos, sendo respectivamente, 7,76; 7,11; 7,30; 7,39 kJ.mol^{-1}.

A Figura 11(b) mostra o potencial de equilíbrio (multiplicado pela constante de Faraday) em função da carga, normalizada pela carga máxima, associada à entrada/saída de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO em pH = 2,0 e pH = 6,0. A partir da área entre essas curvas, obtivemos o trabalho máximo por mol de próton eletro-inserido (9,9 kJ.mol^{-1}), o que corresponde à contribuição da energia livre da mistura associada ao gradiente de concentração de prótons.

Com base na área entre os valores do potencial de equilíbrio e as áreas associadas à redução a pH = 2,0 ou oxidação a pH = 6,0 apresentadas na figura 11(a), determinamos o calor que foi dissipado por mol de próton eletro-inserido (Q) e a eficiência de conversão de energia (Equação 2), como mostra a Figura 11(c). A eficiência tende a permanecer constante nessa faixa de densidade de corrente durante a entrada/saída de prótons. A Figura 11(d) apresenta o trabalho elétrico do eletrodo PMo_{12}/rGO para as diferentes combinações de corrente. A figura 11(e) apresenta a potência deste eletrodo para diferentes combinações de corrente. Nesta figura, observa-se que em correntes mais altas a potência tende ao seu valor máximo enquanto a energia tende a diminuir, como esperado.

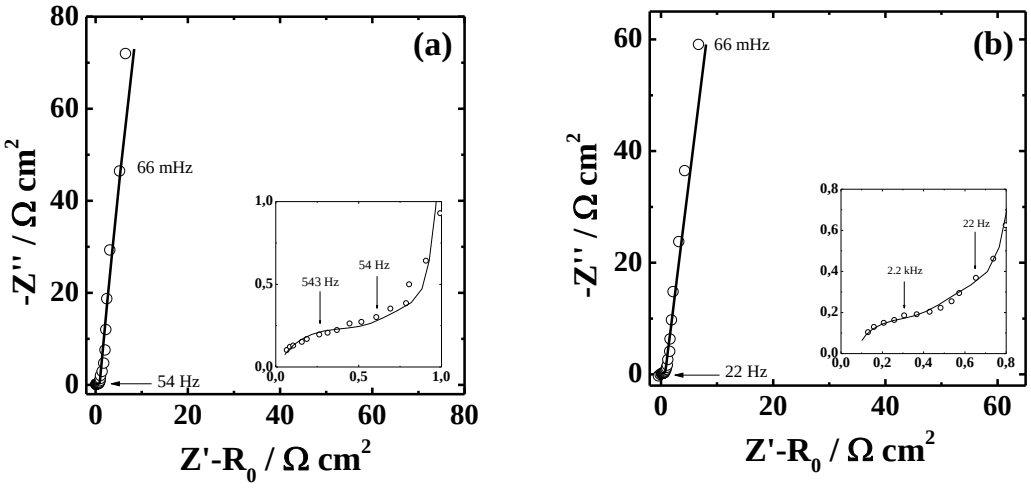
Figura 11: (a) curvas de redução do eletrodo PMo_{12}/rGO (—) (em 0,02 mol.L^{-1} de K_2SO_4 a pH = 2) e (—) oxidação (em 0,5 mol.L^{-1} de K_2SO_4 a pH = 6). (b) Potencial de equilíbrio do eletrodo PMo_{12}/rGO multiplicado pela constante de Faraday em função da carga normalizada em (●)K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e (○)K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}a pH = 6. (c) Eficiência de conversão de energia associada com entrada/saída de prótons no/do eletrodo PMo_{12}/ rGO. (d) Energia capturada para diferentes densidades de correntes. (e) Potência para diferentes densidades de corrente.



Fonte: Da autora.

Para definir as etapas eletroquímicas mais lentas, responsáveis pela maior contribuição para os superpotenciais e, consequentemente, para a maior dissipação de energia (calor), realizamos espectroscopia de impedância eletroquímica para inserção de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO. A Figura 12 mostra os diagramas de impedância de Nyquist para os dados experimentais e teóricos associados ao processo redox no eletrodo PMo_{12}/rGO em (a) K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e (b) K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} em pH = 6,0, respectivamente. O semicírculo observado em altas frequências se refere à transferência de carga relacionada à inserção de prótons e carregamento elétrico de dupla camada. Houve uma transição entre difusão semi-infinita e finita em frequências intermediárias; difusão finita foi detectada em baixas frequências. A Tabela 1 lista os parâmetros obtidos dos ajustes (usando a Equação 17).

Figura 12: Diagramas de impedância de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de prótons no PMo_{12}/rGO em (a) 0,02 mol.L^{-1} de K_2SO_4 (pH = 2) a 0,25 V e (b) 0,5 mol.L^{-1} de K_2SO_4 (pH) = 6) a 0,15 V.



Fonte: Da autora.

Tabela 1 - Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para inserção de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO em pH = 2 (em 0,02 mol.L^{-1} de K_2SO_4) e em pH = 6 (em 0,5 mol.L^{-1} K_2SO_4).

pH	R_{ct}/Ω	$k_1'/10^{-7}$molcm^{-2}s^{-1}	C_{dl}/mF	(L^2/2D)/ms	C_L/mF cm^{-2}	R_L/Ω	β	γ
2,0	0,50	2,7	2,5	20	30	0,4	0,80	0,95
6,0	0,25	5,4	2,5	40	60	0,4	0,95	0,92

Fonte: Da autora.

O conhecimento acerca dos parâmetros cinéticos destas reações é importante por possibilitar a melhoria do desempenho da máquina. Alterações na morfologia e estrutura do eletrodo podem ser realizadas para aumentar a velocidade de reações específicas e, consequentemente, diminuir superpotencias e a dissipação de energia. Ao usar esses dados cinéticos, as combinações de densidade de corrente podem ser usadas em meio ácido e neutro para obter uma conversão rápida de energia de alta eficiência durante o tratamento de águas residuais ácidas.

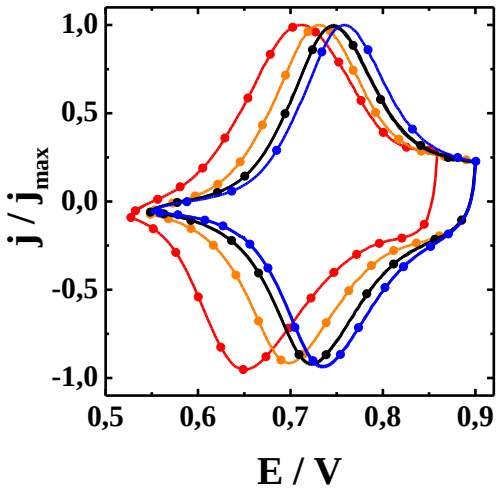
No caso particular dos parâmetros determinados para o PMo_{12}/rGO, incluindo resistência à transferência de carga, eram esperados sobrepotenciais baixos. De fato, observamos menor irreversibilidade em comparação com outros materiais contendo PMo_{12} que foram utilizados nas máquinas ácido-base [35]. Além disso, embora a carga injetada seja maior do que a carga injetada em outros eletrodos de inserção nas máquinas ácido-base [35], indicando maior quantidade de material depositado, a alta área superficial do eletrodo PMo_{12}/rGO permitiu que os prótons se difundissem rapidamente devido ao curto caminho difusional associada à aglomeração mínima de nanoclusters PMo_{12} ancorados em folhas rGO, de acordo com os valores de $L^2/2D$ [8, 10].

A partir do modelo no domínio da frequência mostrado anteriormente na seção 1.4.3, a resistência limite ($R_L = L^2/3D_CC_L$) também foi determinada em $\omega << 2D_C/L^2$, a qual corresponde à parte real da impedância relacionada à difusão semi-infinita [36, 18]. Assim, os baixos valores de R_L indicam baixa dissipação de energia associada ao transporte de massa. Além disso, esses valores também validam a estratégia usada para evitar a aglomeração de nanoclusters de PMo_{12} ancorados em um substrato condutor, onde os locais eletroativos podem ser facilmente acessíveis na interface. O tempo médio estimado para a difusão de prótons na matriz hospedeira foi de cerca de 20 ms em pH = 2 e 40 ms em pH = 6 utilizando: $\tau = L^2/2D$.

4.1.2 Eletrodo de CuHCF

A Figura 13 apresenta diferentes voltamogramas em pH = 2 a uma velocidade de varredura de 1mV/s variando a concentração de 0,020 a 0,5 mol L^{-1} K_2SO_4. Esta variação na concentração promove um deslocamento de potencial dos picos voltamétricos associados à entrada / saída do íon potássio na matriz hospedeira, de acordo com o formalismo termodinâmico mostrado anteriormente no qual permite identificar a seletividade do material CuHCF ao íon potássio nas condições experimentais utilizadas.

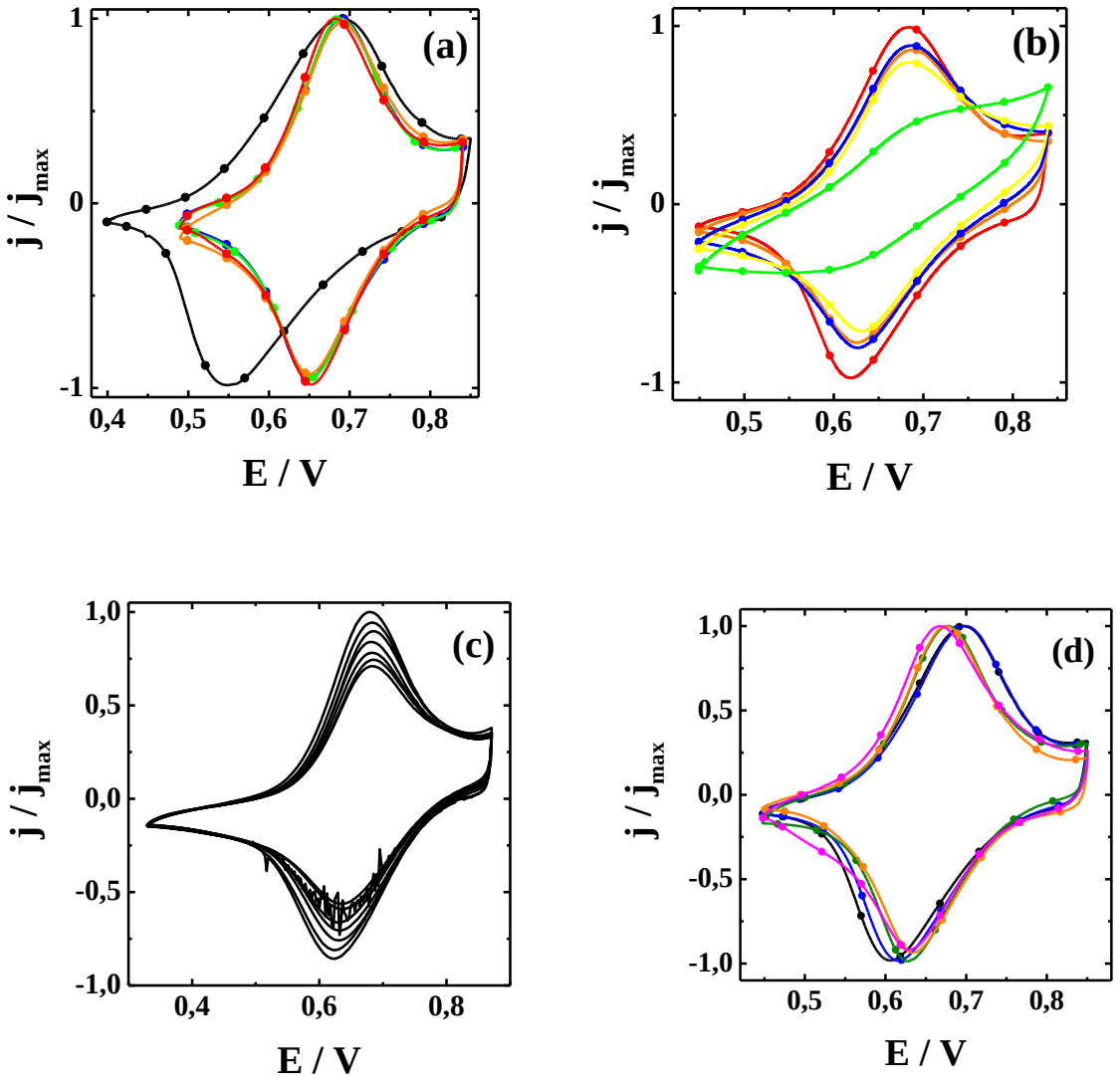
Figura 13: Variação da concentração de íons potássio em pH = 2 e v = 1mV⁄s, sendo (-●-) 0,020 mol L^{-1} K_2SO_4 (-●-) 0,065 mol L^{-1} K_2SO_4 (-●-) 0,150 mol L^{-1} K_2SO_4 (-●-) 0,5 mol L^{-1} K_2SO_4.



Fonte: Da autora.

As Figuras 14 (a) e (b) apresentam variação da concentração de prótons de pH = 2 ao pH = 11 com voltametrias cíclicas normalizadas pelo valor máximo e mínimo de suas respectivas correntes (0,020 mol L^{-1} K_2SO_4 e v = 1mV⁄s). Por meio destes gráficos, é possível observar que o material CuHCF apresenta estabilidade entre o intervalo de pH = 2 ao 10, perceba que os potenciais de pico não variam em função do pH, corroborando com os resultados anteriores que não há participação de próton no mecanismo de compensação de cargas, ou a sua participação é mínima, diferentemente daqueles voltamogramas em pH = 1 (Figura 14c) e pH = 11, (Figura 14b) há uma significativa diminuição eletroativa de eletrodo à medida que o eletrodo é ciclado em pH = 1, associado à ruptura de ligações químicas da estrutura cristalina, liberando íons cianeto [47] Em pH = 11, o perfil voltamétrico é significativamente alterado em relação ao eletrodo de CuHCF, devido à formação de óxido de cobre [48]. Na figura 14(d), a concentração do sal foi mantida em 0,010 mol L^{-1} e a concentração de H_2SO_4 foi aumentada de 0,00015 mol L^{-1} a 0,030 mol L^{-1} para se observar a competitividade no processo de intercalação entre o próton e o íon potássio. Estes dados mostraram que, mesmo alterando a concentração de próton, para concentrações próximas a de íons potássio, ainda há baixa ou nenhuma intercalação de prótons, desde que o potencial de pico médio não variou.

Figura 14: Variação da concentração de prótons em 0,020 mol L^{-1} K_2SO_4 v = 1mV⁄s. (a) (-●-) pH = 2, (-●-) pH = 3, (-●-) pH = 4, (-●-) pH = 5, (-●-) pH = 6. (b) (-●-) pH = 7, (-●-) pH = 8, (-●-) pH = 9, (-●-) pH = 10, (-●-) pH = 11. (c) (—) pH = 1 em 0,020 mol L^{-1} K_2SO_4 (d) (-●-) 0,00015 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,0015 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,0075 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-) 0,015 mol L^{-1} H_2SO_4, (-●-)0,030 mol L^{-1} H_2SO_4.

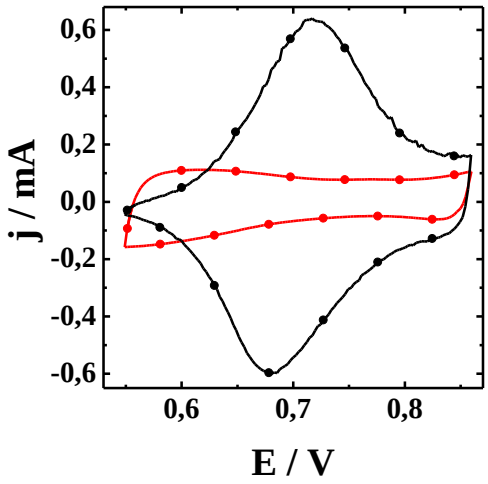


Fonte: Da autora.

Embora íons potássio participem total ou majoritariamente no mecanismo de compensação de cargas, prótons ou íons hidrônio participam na ausência de íons potássio, voltametrias cíclicas sem e com K_2SO_4 em pH = 2 a v = 1mV⁄s são exibidas na Figura 15. Observe que, na ausência de íons potássio, a densidade de corrente é bem maior do que aquelas associada ao carregamento da dupla camada elétrica ($i = C_{dl}.v$), indicando a entrada⁄saída de prótons no⁄do eletrodo de intercalação durante a redução ⁄ oxidação do

CuHCF. No entanto, a densidade de corrente e o perfil voltamétrico são bem diferentes do que aqueles observados na presença de íons potássio em solução. Assim, diante desses resultados e daqueles mostrados anteriormente, que o eletrodo tende a ser seletivo a íons potássio à medida que a concentração de K_2SO_4 aumenta em relação à concentração de prótons.

Figura 15: Voltametria cíclica em pH = 2 e v = 1mV/s, sendo (-●-) em 0,5 mol L^{-1} K_2SO_4, (-●-) sem K_2SO_4.



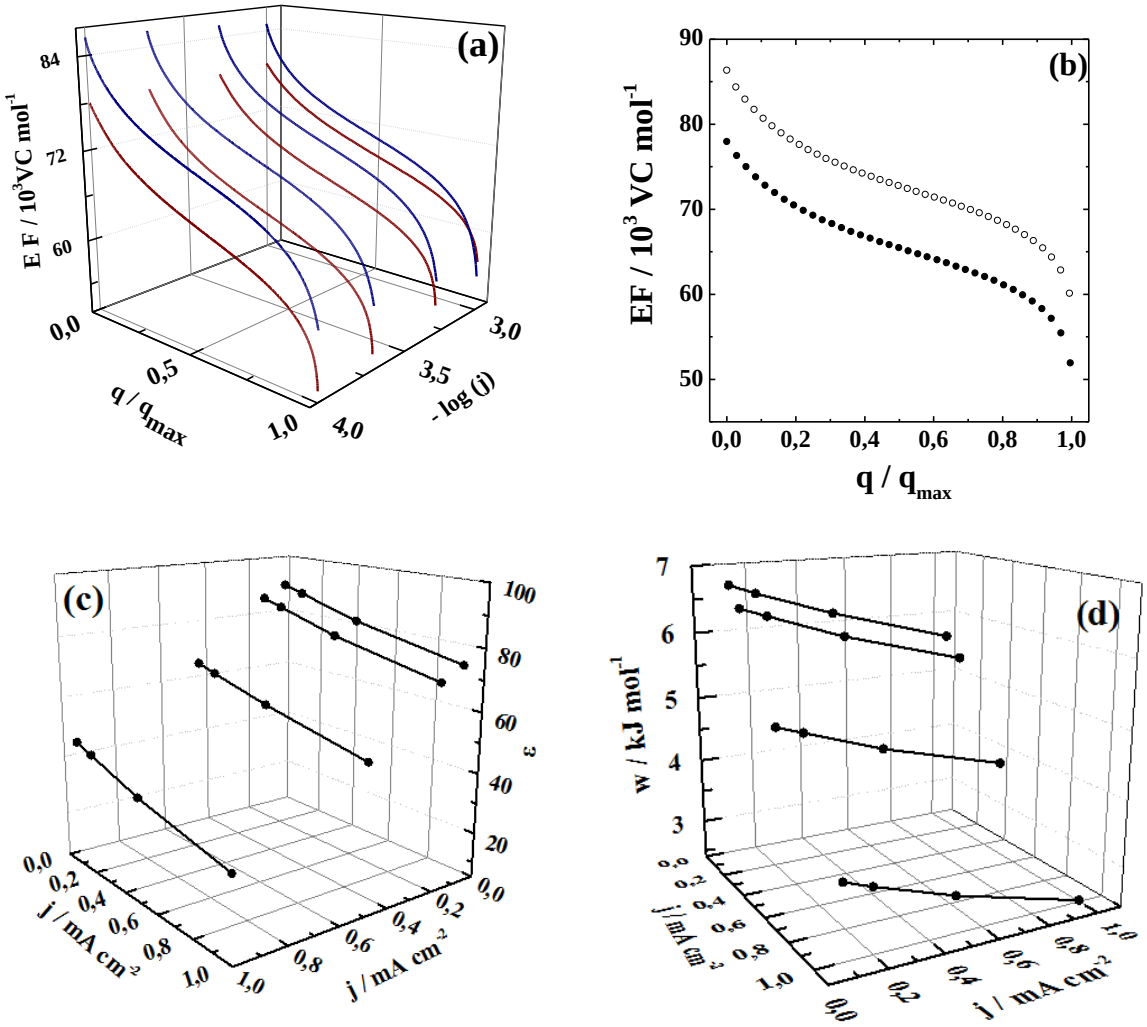
Fonte: Da autora.

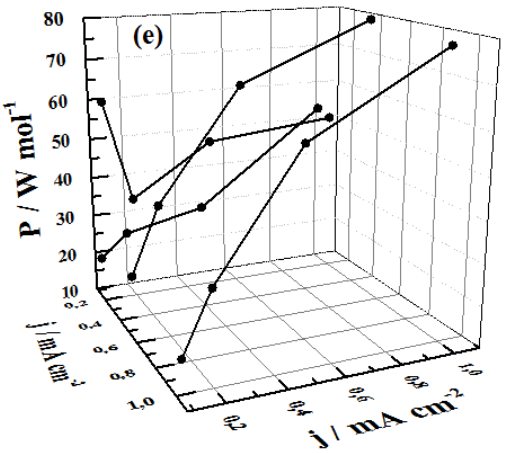
Curvas de eletro-oxidação, em K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} em pH = 2, e de eletro-redução, em K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} em pH = 6, do eletrodo CuHCF são mostrados na Figura 16(a). Como mencionado acima, essas curvas foram associadas à entrada/saída do íon potássio para compensar a carga dos elétrons que foram injetados/removidos na/da matriz hospedeira. Como os íons potássio foram removidos da solução salina concentrada e adicionados à solução salina diluída, a área entre essas curvas também fornece o valor do trabalho realizado por mol ao longo do ciclo, que corresponde respectivamente a: 6,74; 6,31; 4,44; 2,42 kJ mol^{-1}.

A Figura 16(b) mostra o potencial de equilíbrio (multiplicado pela constante de Faraday) em função da carga normalizada em K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e em K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} a pH = 6. Neste caso, o máximo correspondeu a 7,4 kJ mol^{-1} e foi associado à contribuição da energia livre da mistura relacionada ao gradiente de concentração de íon potássio. Com base nesses dados, a eficiência de conversão de energia é mostrada na Figura 16(c). A Figura 16(d) apresenta o trabalho elétrico para o eletrodo CuHCF em diferentes combinações de corrente. A Figura 16(e) apresenta a potência do eletrodo para diferentes combinações de corrente. Por meio desta figura é possível observar que para as maiores

densidades de corrente, a perda de energia aumenta, como esperado, mas tendem para máxima potência.

Figura 16: (a) (—) Oxidação (em 0,02 mol.L^{-1} K_2SO_4 a pH =2) e (—) redução (em 0,5 mol.L^{-1} K_2SO_4 a pH = 6) curvas para o eletrodo CuHCF. (b) Potencial de equilíbrio do eletrodo CuHCF multiplicado pela constante de Faraday em função da carga normalizada em (●)em K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e (○)em K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} a pH = 6. (c) Eficiência de conversão de energia associada ao potássio entrada/saída no/do eletrodo CuHCF. (d) Energia capturada para diferentes possibilidades de correntes. (e) Potência para diferentes possibilidades de corrente.





Fonte: Da autora.

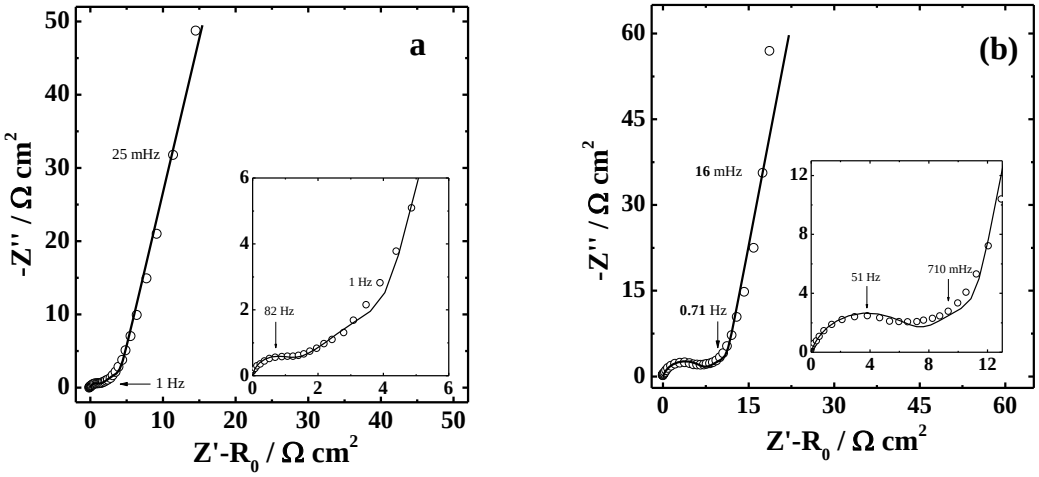
Com base na espectroscopia de impedância eletroquímica e no modelo proposto anteriormente na seção 1.4.3, podemos determinar parâmetros que ajudarão a calcular a energia dissipada para cada uma das etapas eletroquímicas envolvidas no princípio de funcionamento da máquina [18]. Outro motivo para investigar no domínio da frequência é que o gradiente de potencial elétrico no caso de inserção de eletrodo pode ser desconsiderado no estado estacionário, atingido no estado de equilíbrio, porque uma pequena perturbação do potencial *ac* garante a eletro-neutralidade do par íon-elétron hospedeiro. Assim, podemos considerar apenas os processos de difusão no transporte de massa, o que permite soluções analíticas de equações diferenciais.

A Figura 17 mostra os diagramas de impedância de Nyquist para os dados experimentais e teóricos associados à entrada/saída de íons de potássio no eletrodo CuHCF em (a) K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2 e (b) K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}a pH = 6, respectivamente. A impedância associada à inserção do íon potássio na matriz hospedeira e ao carregamento elétrico da dupla camada são observadas em altas frequências, enquanto verificamos a difusão do par íon potássio-elétron na matriz hospedeira em baixas frequências. A Tabela 2 resume os parâmetros da Equação 16 usados no ajuste.

A comparação dos valores de R_{ct} e $L^2/2D$ para os eletrodos PMo_{12}/rGO e CuHCF (mostrados na Tabela 1 e 2, respectivamente) revelou que a saída/entrada de íons potássio do/no eletrodo CuHCF em meio diluído/concentrado limita a velocidade das etapas eletroquímicas da máquina ácido-base II/IV. Embora a presença de íons cobre na estrutura do policianometalato aumente a velocidade de inserção de íons potássio [14], o tempo médio estimado para difusão de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO foi muito menor que o tempo médio observado para difusão de íons potássio no eletrodo CuHCF, o qual é próximo a 1000 ms em

pH = 2 e 2000 ms em pH = 6. De fato, há uma maior dependência da eficiência mostrada na Figura 17(c) com a densidade de corrente do que a mostrada na Figura 11(c).

Figura 17 - Diagramas de impedância de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de íons de potássio no eletrodo CuHCF em (a) K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} (pH = 2) a 0,65 V e (b) K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} (pH) = 6) a 0,75 V.



Fonte: Da autora.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos na montagem dos diagramas de impedância eletroquímica do eletrodo CuHCF.

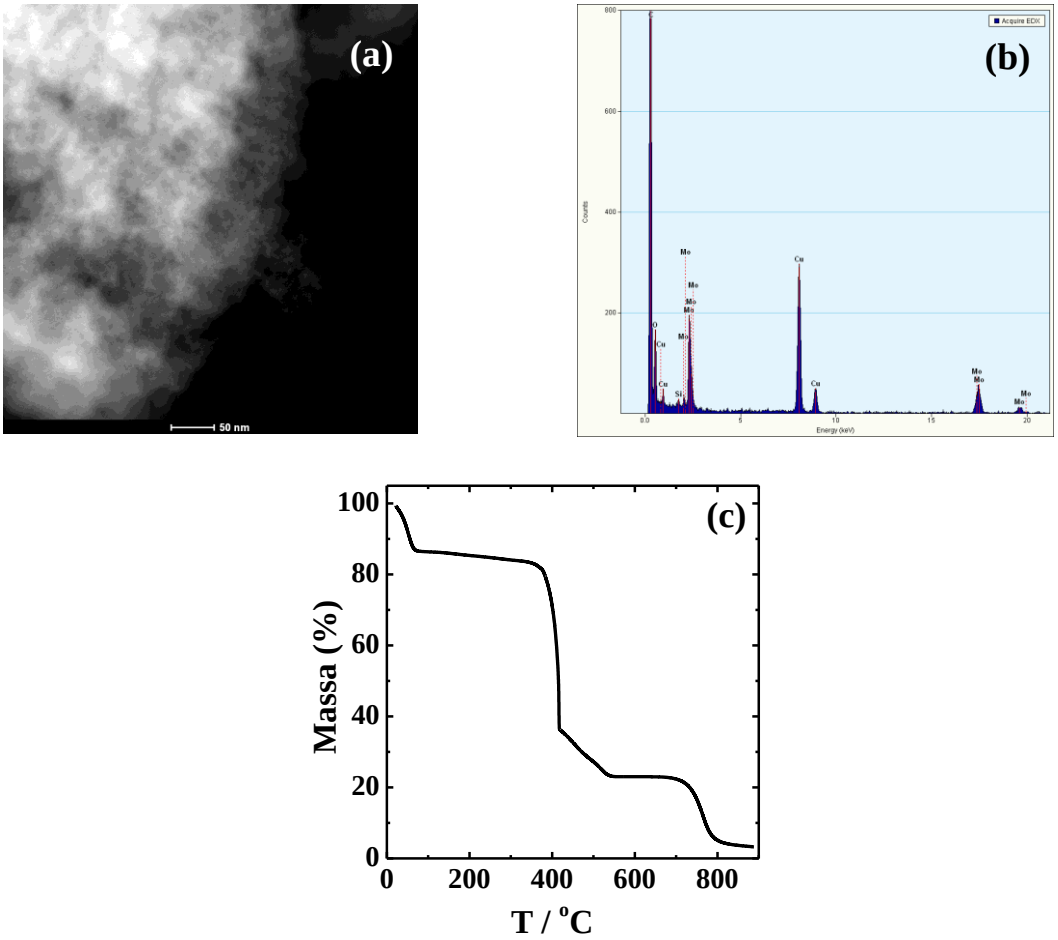
pH	R_{ct}/Ω	$k/10^{-7}molcm^{-2}s^{-1}$	C_{dl}/mF	$(L^2/2D)$/ms	C_L/mF cm^{-2}	R_L/Ω	β	γ
2,0	1,20	4,4	2,5	1040	270	2,6	0,90	0,85
6,0	7,00	0,8	2,5	2080	360	3,8	0,80	0,88

Fonte: Da autora.

4.1.3 Eletrodo de POM/AC

A Figura 18 apresenta a imagem STEM e os dados EDX e TGA para o material PMo_{12}/AC. Diferentemente da Figura 10(b), as imagens STEM na Figura 18(a) revelaram que esses clusters estavam aglomerados e que o caminho difusional é muito maior do que a observada para o material PMo_{12}/rGO. Os sinais EDX mostrados na Figura 18(b) confirmam a presença de átomos de molibdênio de PMo_{12} no AC. De acordo com as medições TGA (Figura 18(c)), a quantidade de PMo_{12} no AC é em torno de 23% m/m.

Figura 18: (a) imagem STEM, (b) espectro EDS e (c) curva TGA do material PMo_{12}/AC.



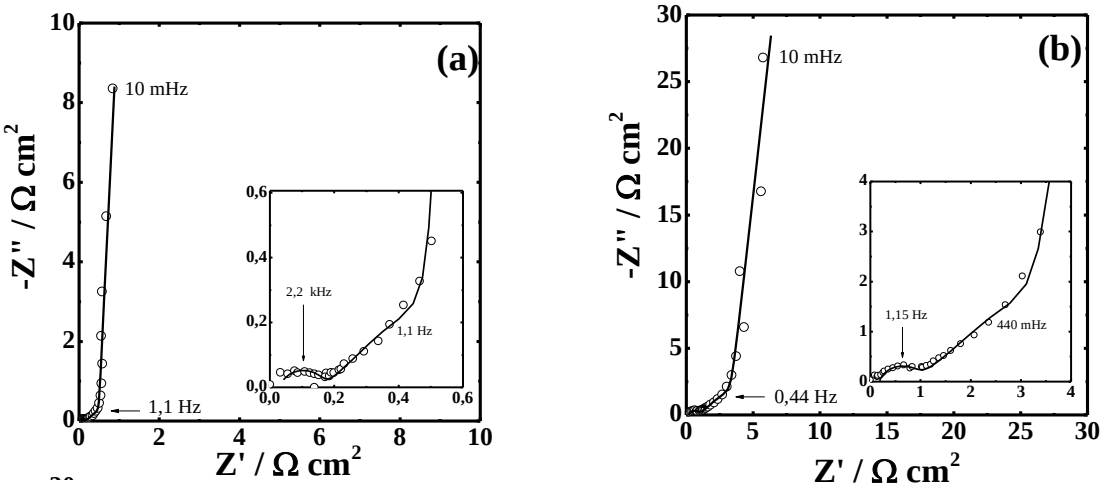
Fonte: Da autora.

Embora os experimentos e o modelo apresentado sejam incapazes de diferenciar os efeitos do caminho difusional e da mobilidade dos portadores de carga no transporte de massa dentro da matriz hospedeira, uma vez que determinamos apenas a razão $L^2/2D$ e o valor L não é constante ao longo do eletrodo formado por partículas de rGO e carbono black dispersos em tecido de carbono, estratégias podem ser usadas para uma melhor compreensão dos fatores

responsáveis pela rápida difusão de prótons no eletrodo PMo_{12}/rGO. Por exemplo, pode-se investigar a resposta de impedância na faixa de frequência relacionada à difusão de prótons em eletrodos formados de aglomerados maiores de PMo_{12}. De fato, a influência do caminho difusional pode ser observada quando se determina os valores de (950 ms e 2200 ms em pH = 2 e pH = 6, respectivamente) dos diagramas de impedância para o eletrodo formado de PMo_{12}/AC (Figura 19) , cuja imagem STEM mostra a presença de grandes aglomerados de PMo_{12} (Figura 18(a)) e, consequentemente, maiores valores de L.

Considerando que a difusão ocorre apenas dentro dos clusters PMo_{12}, a diferença entre os valores de τ para os eletrodos PMo_{12}/rGO e PMo_{12}/AC não está associada à mobilidade do íon (ou seja, não está associada ao coeficiente de difusão), mas à via difusional, uma vez que o rGO garantiu aglomeração mínima de PMo_{12} (baixos valores de L) e, portanto, garantiu alta área de superfície do eletrodo facilitando o acesso de prótons aos locais eletroativos.

Figura 19: Diagramas de impedância de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de prótons no PMo_{12}/AC em (a) K_2SO_4 0,02 mol.l^{-1} (pH = 2) a 0,25 V e (b) K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} (pH) = 6) a 0,15 V.



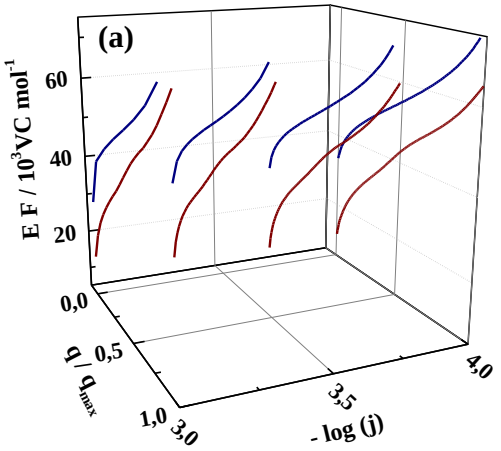
Fonte: Da autora.

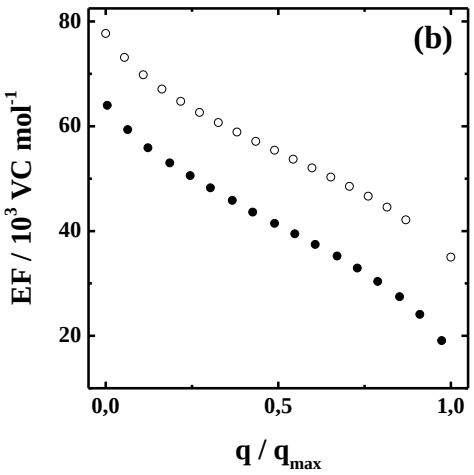
A Figura 20(a) mostra um exemplo da diferença de potencial de célula completa (multiplicada pela constante de Faraday) como uma função da carga normalizada em K_2SO_4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2,0 e em K_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} a pH = 6,0 para várias densidades de corrente. Por meio da área destas curvas obtêm-se os respectivos valores de energia: 13,5; 13,1; 11,4; 10,7 kJ mol^{-1}. A Figura 20(b) mostra as curvas associadas à diferença de potencial de equilíbrio, a partir da qual se determinou o trabalho máximo (14,5 kJ mol^{-1}). A partir dessas curvas, determinamos a eficiência (Figura 20(c)) para várias combinações de densidade de corrente. Por fim, outro aspecto importante a considerar ao avaliar a viabilidade

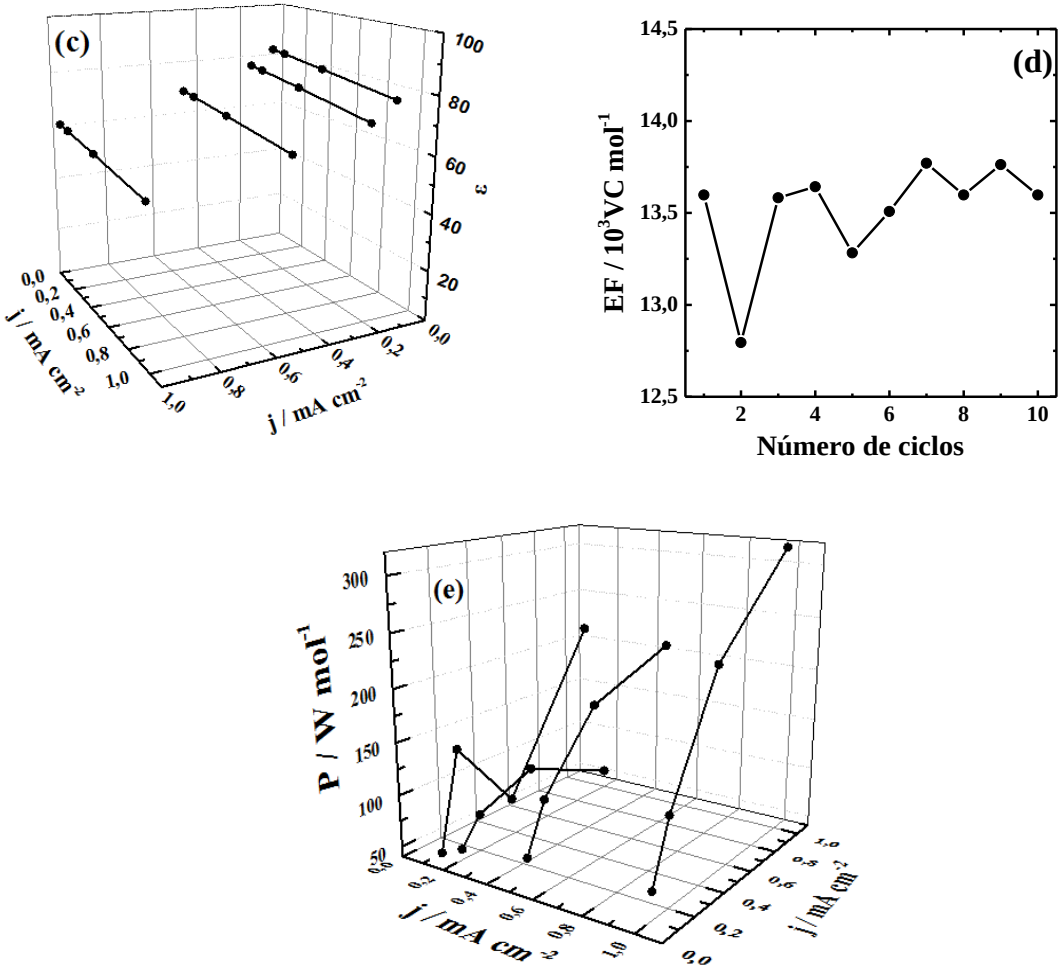
da aplicação de dispositivos de conversão de energia, como máquinas ácido-base, é a sua ciclabilidade. Assim, a Figura 20(d) mostra o trabalho realizado do primeiro ao vigésimo ciclo. Houve uma pequena variação em torno de 13,5 kJ mol^{-1} a 0,1 mA cm^2.

Com base nesses dados, os valores de trabalho foram comparados com os de outros dispositivos "azuis", como CAPMIX e Baterias de Mistura Entrópica [5, 7, 37]. No entanto, energia não aproveitada pode ser extraída durante o tratamento de águas residuais por meio de reações de neutralização, incentivando a preservação ambiental. Além disso, o trabalho produzido pela máquina ácido-base foi superior ao trabalho realizado por máquinas semelhantes; por exemplo, PMo_{12} adsorvido em carbono ativado e hexacianoferrato de níquel (5,0 kJ mol^{-1} a 0,2 mA cm^{-2}), principalmente para altas densidades de corrente. Isso foi consequência da alta área superficial do eletrodo de PMo_{12}/rGO com aglomeração mínima de nanoclusters de PMo_{12}, que tendem a diminuir os superpotenciais. Na figura 20(d) são apresentados os valores de potência para diferentes combinações de correntes da máquina. Assim como mostrado para os eletrodos analisados separadamente, maior potência é atingida para maiores correntes aplicadas nesse trabalho.

Figura 20: (a) Diferença de potencial da célula completa, multiplicada pela constante de Faraday, em função da carga normalizada (q_{max} = 19,1 mC) em densidade de corrente e b) em equilíbrio em K_2SO4 0,02 mol.L^{-1} a pH = 2,0 (—●—) e em K_2SO_4 0,5mol.L^{-1} a pH = 6,0 (—○—). (c) Eficiência para várias combinações de densidade de corrente. (d) Trabalho realizado em função do número de ciclos. (e) Potência para diferentes valores de corrente.







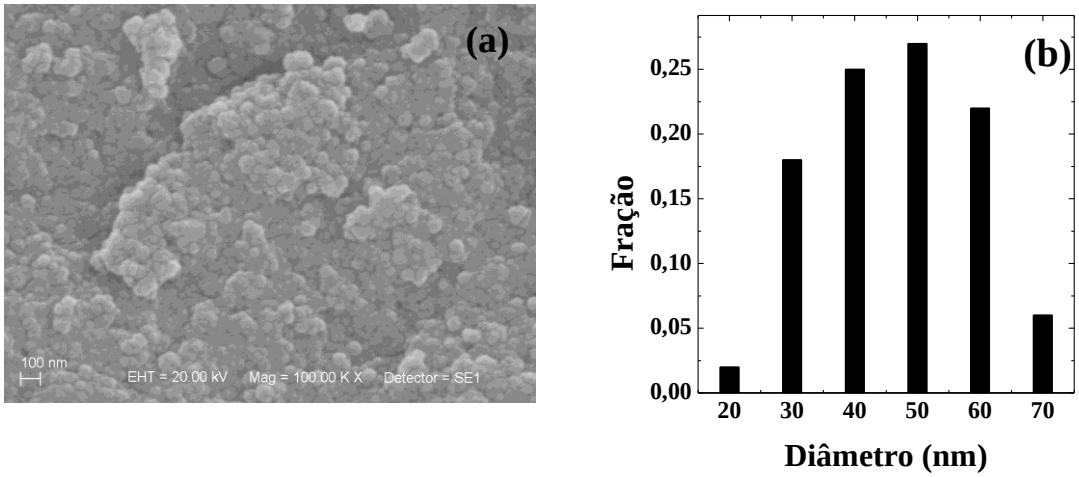
Fonte: Da autora.

4.2 Máquina Ácido-Base Fotoassistida

4.2.1 O eletrodo de CuHCF

A Figura 21 (a) apresenta o MEV do material CuHCF, que consiste em partículas esféricas e seus aglomerados com diâmetros médios próximos a 30 nm e 70 nm, respectivamente. A Figura 21(b) mostra o histograma de tamanho das partículas do material CuHCF.

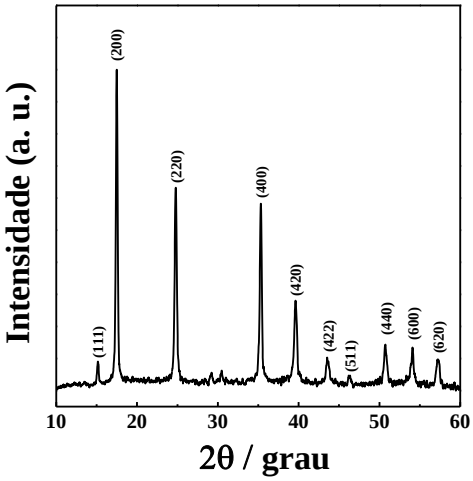
Figura 21: (a) Imagem MEV de CuHCF. (b) Histograma de CuHCF obtido pelo MEV.



Fonte: Da autora.

A Figura 22 mostra o padrão de DRX do pó de CuHCF. O DRX apresenta o pico em 2θ igual a 15,14°, 17,70°, 24,80°, 35,32°, 39,62°, 43,54°, 45,75°, 50,74°, 50,10° e 57,26° referentes aos planos (111), (200), (220) , (400), (420), (422), (511), (440), (600) e (620), que correspondem a estrutura cúbica de face centrada (CFC) [38].

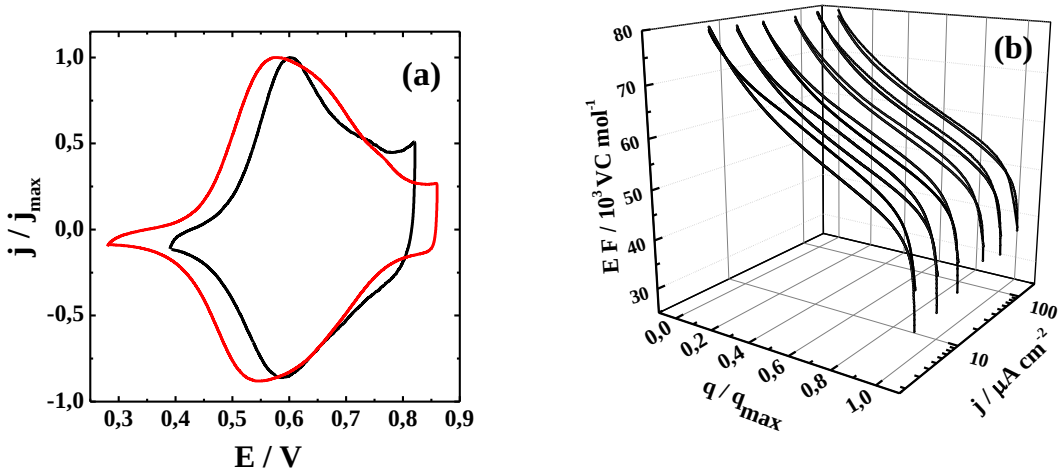
Figura 22: Padrão de DRX do pó de CuHCF.



Fonte: Da autora.

Para simular a máquina ácido-base fotoassistida, inicialmente realizou-se medidas em NaCl 0,05 mol.L^{-1} a pH = 2 e NaCl 0,6 mol.L^{-1} em pH = 6. Os picos voltamétricos mudaram para potenciais mais positivos à medida que a composição da solução eletrolítica passou de NaCl 0,05 mol.L^{-1} a pH = 2 a NaCl 0,6 mol.L^{-1} a pH = 6, sugerindo que os íons sódio participem do mecanismo de compensação de carga [10]. Assim, após a neutralização, considerou-se a realimentação de NaCl, com adição de sal recuperado de ciclos anteriores para aumentar a concentração desse eletrólito, e consequentemente, aumentar o trabalho realizado (w) [9]. Primeiramente, registrou-se voltamogramas cíclicos associados a reações redox no eletrodo CuHCF a 1 mV.s^{-1} (Figura 23(a)). As correntes de redução e oxidação destes voltamogramas estão relacionadas à entrada/saída de íons sódio na matriz hospedeira juntamente a conversão de Fe^{III} para Fe^{II}/Fe^{II} para Fe^{III} no eletrodo de CuHCF [10].

Figura 23: (a) voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CuHCF em solução eletrolítica contendo (—) NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2,0) e (—) NaCl 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6,0); (b) curvas de saída / entrada de íons em NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2,0) / NaCl 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6,0) em função da densidade da corrente.

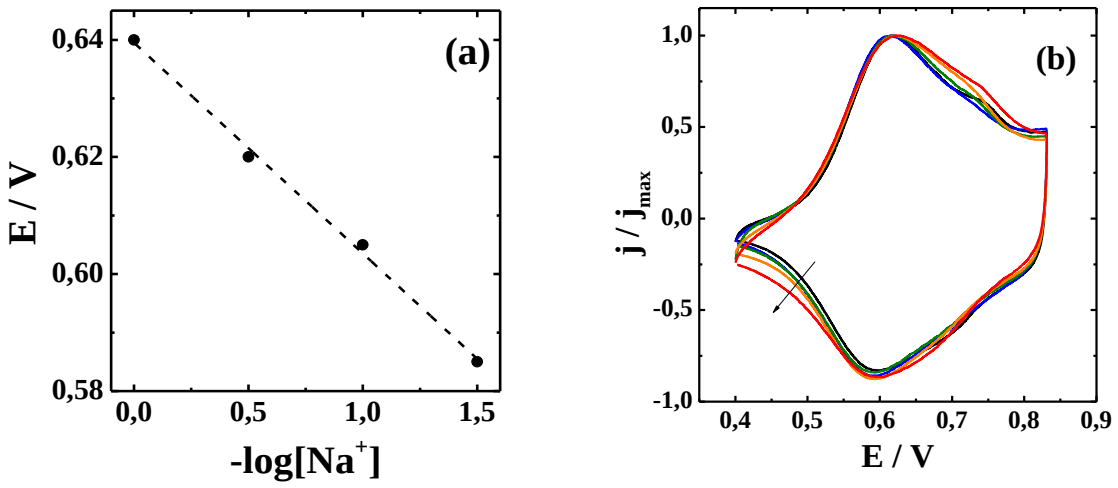


Fonte: Autor

Considerando que estamos interessados na entrada de íons sódio no meio salino concentrado e na saída de íons sódio no meio mais ácido, a Figura 23(b) mostra as curvas de oxidação e redução do eletrodo CuHCF sob várias densidades de corrente em NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2,0) e 0,6 mol.L^{-1} NaCl (a pH = 6,0), respectivamente. Consideramos o potencial multiplicado pela constante de Faraday em função da razão entre a carga e a carga máxima (q_{max}). A área entre as curvas de redução e oxidação correspondem à quantidade de energia gerada por mol de íon sódio inserido associado à variação na concentração de íons sódio na solução eletrolítica[10].

Para corroborar a remoção de íons de sódio em NaCl 0,6 mol.L^{-1} a pH = 6, a Figura 24(a) representa o aumento potencial relacionado à alteração na concentração de NaCl da solução eletrolítica na proporção entre a carga e a carga máxima (q/q_{max}) igual a 0,5. A inclinação desta curva foi de 40 mV por unidade do logaritmo de concentração de NaCl. Embora o valor esperado deva estar próximo de 60 mV por unidade do logaritmo da concentração de NaCl, de acordo com a Equação de Nernst para uma solução ideal [39], este resultado indicou que a inserção de íons sódio garantiu a captação de energia advinda da mistura entrópica. Também registramos voltamogramas cíclicos para a solução eletrolítica em diferentes valores de pH (Figura 24(b)). Os potenciais de pico permaneceram inalterados para uma variação de pH de 6 para 2 sob uma concentração constante de íons sódio, o que sugeriu que a presença de prótons na solução não influenciou no aumento de potencial em função da concentração de NaCl.

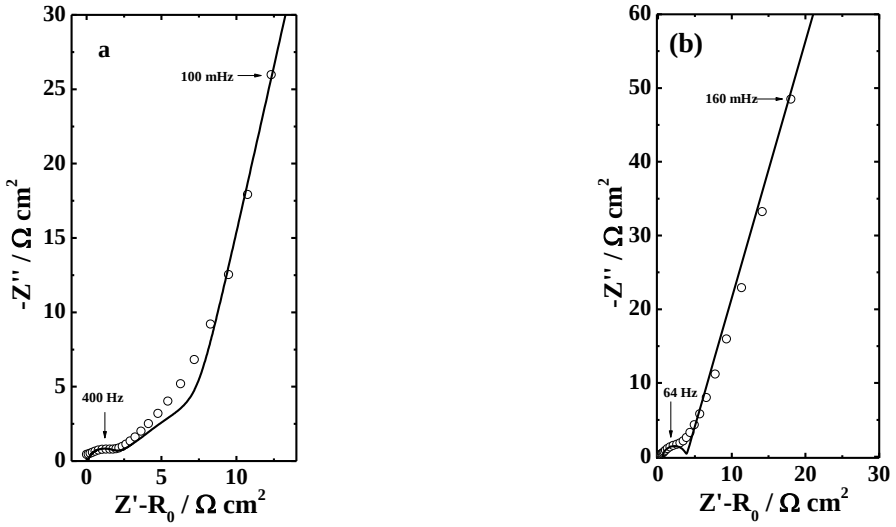
Figura 24: (a) Aumento potencial para o eletrodo CuHCF em solução de NaCl. (b) Voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CuHCF em NaCl 0,6 mol.L^{-1} a pH igual a (—)6,0, (—)5,0, (—)4,0, (—)3,0 ou (—)2,0. A direção da seta indica a mudança no pH de 6,0 para 2,0.



Fonte: Autor

A Figura 25 ilustra os diagramas de Nyquist para os dados experimentais e teóricos associados à inserção de sódio no eletrodo CuHCF em (a) NaCl e 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2) e (b) NaCl e 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6), respectivamente. A resistência R_0 é a soma das resistências de contato e da solução eletrolítica. A Tabela 3 lista os parâmetros usando a Equação 17.

Figura 25: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos associados à inserção de sódio no eletrodo CuHCF em (a) NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2) e (b) NaCl 0,6 mol.L^{-1} (pH = 6).



Fonte: Da autora.

Tabela 3 - Parâmetros determinados a partir do ajuste dos dados de impedância para a inserção do íon sódio no eletrodo CuHCF em vários potenciais *dc* (E_{dc}) a pH = 2 (em NaCl 0,05 mol.L^{-1}) e a pH = 6 (em NaCl 0,6 mol.L^{-1}).

E_{dc}/V	0,50	0,57	0,66	0,83	0,78	0,67	0,55
pH	2	2	2	2	6	6	6
R_{ct} / Ωcm^2	5,0	2,4	1,8	2,0	2,0	2,0	3,1
C_{dl} / 10^{-4}Fcm^{-2}	9,0	10,0	10,0	10,0	8,6	8,6	10
C_L / mFcm^{-2}	77	160	185	100	65	51	120
R_L / Ωcm^2	8,6	4,2	4,8	6,7	0,4	0,5	0,1
(L^2/D) / s	1,0	1,0	1,35	1,0	0,05	0,05	0,25
β	0,90	0,88	0,90	0,90	0,99	0,99	0,95
γ	0,80	0,80	0,86	0,93	0,88	0,86	0.82

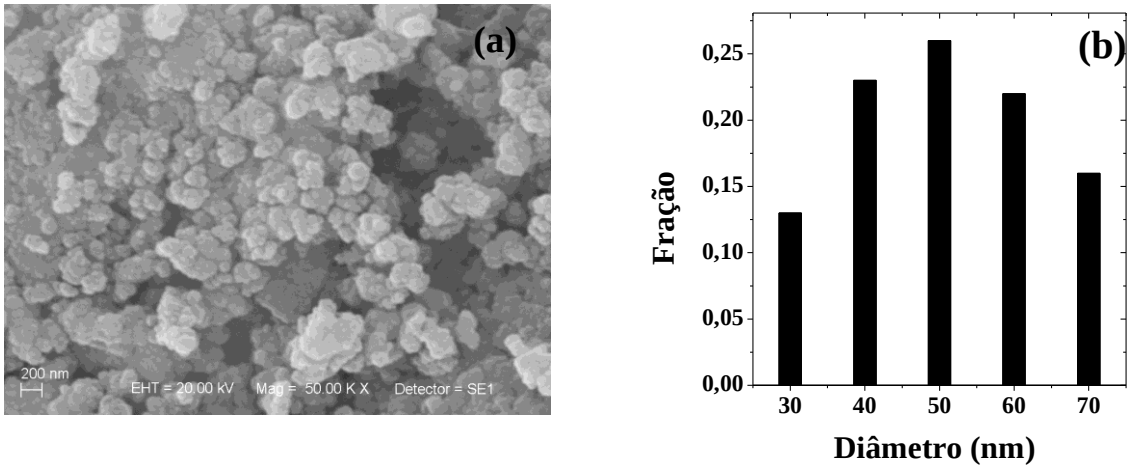
Fonte: Da autora.

Considerando o diâmetro dos aglomerados e os termos L^2/2D obtidos a partir do modelo no domínio da frequência (mostrado na tabela 3), estimamos os valores do coeficiente de difusão associados à difusão do íon sódio nas partículas de CuHCF, que correspondem a valores entre 10^{-9} cm^2 s^{-1} e 10^{-10} cm^2 s^{-1}.

4.2.2 Eletrodo de $TiO_{2-x}N_x$

A imagem MEV do material $TiO_{2-x}N_x$ (Figura 26(a)) é relevante, desde que a atividade fotocatalítica depende da morfologia: o limite de grão entre as partículas de $TiO_{2-x}N_x$ tende a operar como centros de captura e recombinação dos buracos fotogerados; a presença de pequenas partículas diminui a probabilidade de recombinação de elétrons e buracos fotogerados, já que partículas maiores favorecem a recombinação antes que os buracos atinjam a superfície para a reação de fotoeletrooxidação. Assim, o tamanho e a distribuição das partículas influenciaram a atividade fotocatalítica do material $TiO_{2-x}N_x$ estudado aqui, pois consiste em partículas esféricas com diâmetro entre 30 a 70 nm. Além disso, há aglomerados com diâmetros médios próximos a 195 nm. A Figura 26(b) mostra o histograma de tamanho das partículas do $TiO_{2-x}N_x$.

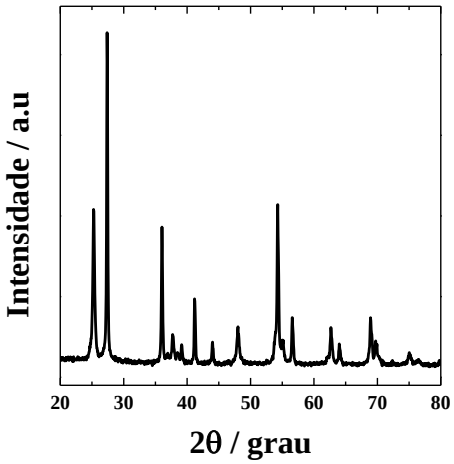
Figura 26: (a) Imagem MEV do $TiO_{2-x}N_x$. (b) Histograma do $TiO_{2-x}N_x$.



Fonte: Da autora.

A Figura 27 mostra o padrão de DRX do pó de $TiO_{2-x}N_x$. Os picos de difração correspondem à mistura das fases TiO_2 anatase e rutila [40]. O DRX apresenta picos em 2θ igual a 25,25°, 37,71°, 48,03°, 62,67° e 75,03° referentes aos planos (101), (004), (200), (204) e (215) da anatase TiO_2, sendo esta fase correspondente a parte fotoativa do material. A outra fase apresenta picos em 2θ igual a 27,38°, 36,03°, 41,16°, 44,01°, 54,28°, 56,57°, 62,67°, 63,99°, 68,92° e 69,74°, referentes aos planos (110), (101), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301) e (112) de rutila TiO_2. Observa-se que o número de planos referente a rutila de $TiO_{2-x}N_x$ é muito maior do que aqueles associados à fase anatase.

Figura 27: Padrão de DRX do pó $TiO_{2-x}N_x$.

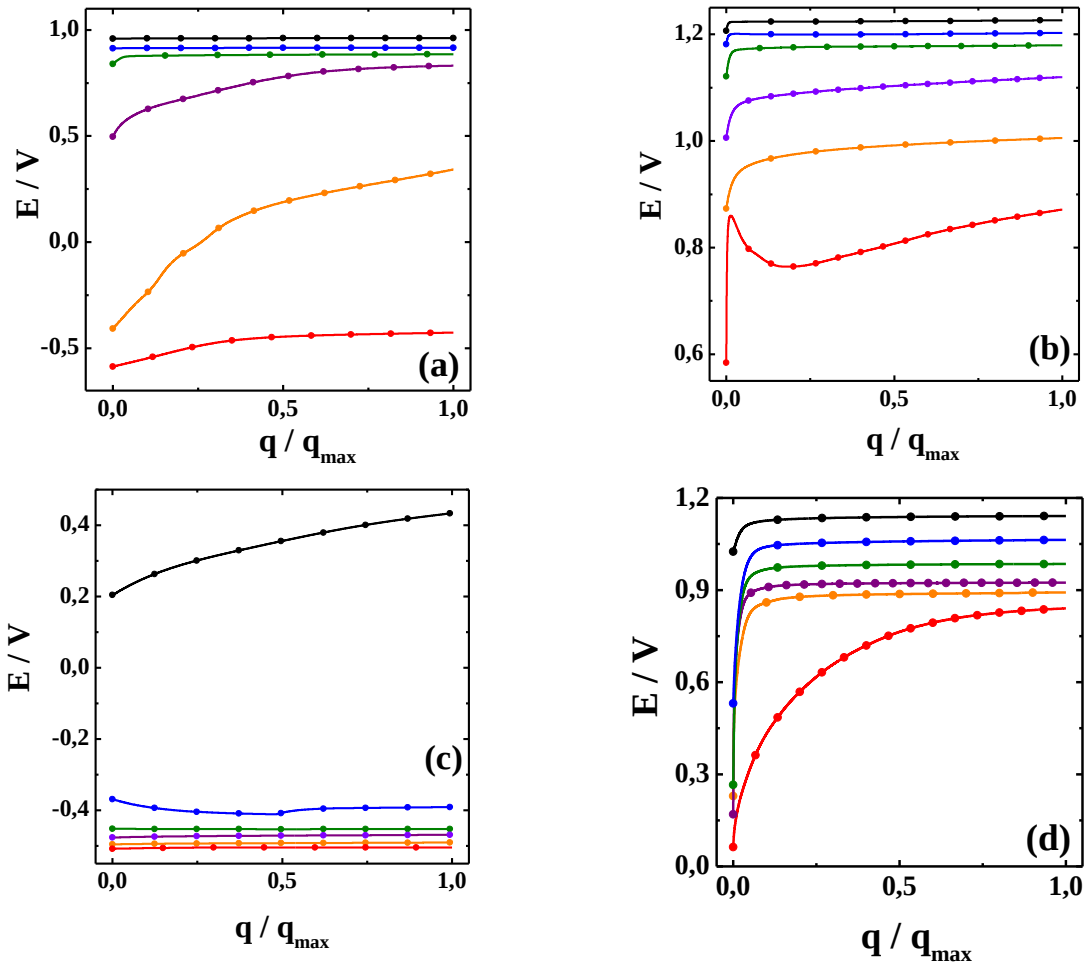


Fonte: Da autora.

Em relação ao uso de radiação eletromagnética envolvida no princípio de funcionamento da máquina ácido-base fotoassistida, a Figura 28 (a) exibe as curvas de fotoeletrooxidação registradas em várias densidades de corrente sob radiação visível (2560 W m^{-2}) incidente no $TiO_{2-x}N_x$ em pH = 6 e 0,6 mol L^{-1} NaCl (Figura 28 (a)) e em pH = 2 e 0,05 mol L^{-1} NaCl (Figura 28(b)). A 5 μA.cm^{-2}, um platô de potencial emergiu próximo de -0,43 V em pH = 6. Observe que o potencial mudou significativamente quando a densidade de corrente variou de 5 a 20 μA.cm^{-2} em 0,6 mol L^{-1} NaCl , indicando que a fotoeletrooxidação é lenta, como será discutido abaixo. Enquanto isso, os potenciais aumentavam quando o valor do pH diminuiu de 6 para 2 (uma tendência semelhante foi observada para os experimentos conduzidos a pH = 2 e 0,6 mol L^{-1}NaCl), mostrado na Figura 28 (d). Esses resultados demonstram que o fotoânodo teve um desempenho melhor em meio neutro, provavelmente devido ao doping na superfície [43, 44]. Assim, a configuração da máquina ácido-base fotoassistida proposta aqui envolve a etapa de fotoeletrooxidação após o processo de neutralização.

Investigar como a intensidade da radiação afeta o processo de fotoeletrooxidação também é relevante para maximizar a eficiência da máquina. A Figura 28 (c) mostra as curvas de fotoeletrooxidação a 5 μA.cm^{-2} sob várias intensidades de radiação eletromagnética. Com base nessas experiências, escolheu-se uma intensidade de radiação de 2560 W m^{-2} para as curvas de fotoeletrooxidação mostradas abaixo (Figuras 28a-b) porque o potencial elétrico varia ligeiramente para valores de radiação acima de 2560 W m^{-2}.

Figura 28: Curvas potenciais em função da carga para fotoeletrooxidação (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm-2 em (a) 0,6 mol L^{-1} de NaCl (pH = 6) e (b) 0,05 mol L^{-1} de NaCl (pH = 2); (c) Curvas potenciais em função da intensidade de radiação em (—●—) 547, (—●—) 1955, (—●—) 2560, (—●—) 3231, (—●—) 4582, and (—●—) 5694 W m^{-2} a 5 µA cm^{-2}. (d) Curvas potenciais em função da carga de fotoeletrooxidação em (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm^{-2} em 0,6 mol L^{-1} de NaCl (pH = 2).



Fonte: Da autora.

A Figura 29 apresenta o resultado, obtido pela técnica de Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS), utilizando o eletrodo de $TiO_{2-x}N_x$ em pH=6 e 0,6 mol L^{-1}NaCl, sob luz visível durante uma reação de fotoeletro-oxidação sob uma densidade de corrente de 5 µA cm^{-2}. Neste dado é verificado o desprendimento de O_2 e H_2. Como não foi observado o desprendimento do gás cloro, é esperada a oxidação dos íons cloreto a oxiácidos de cloro, de acordo com as reações (7 - 11) apresentadas a seguir [41].

$TiO_{2-x}N_x + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (reação 8)

$4e^- + 4h^+ \rightarrow 2H_2$ (reação 9)

$2H_2O + 4h^+ \rightarrow 2O_2 + 4H^+$ (reação 10)

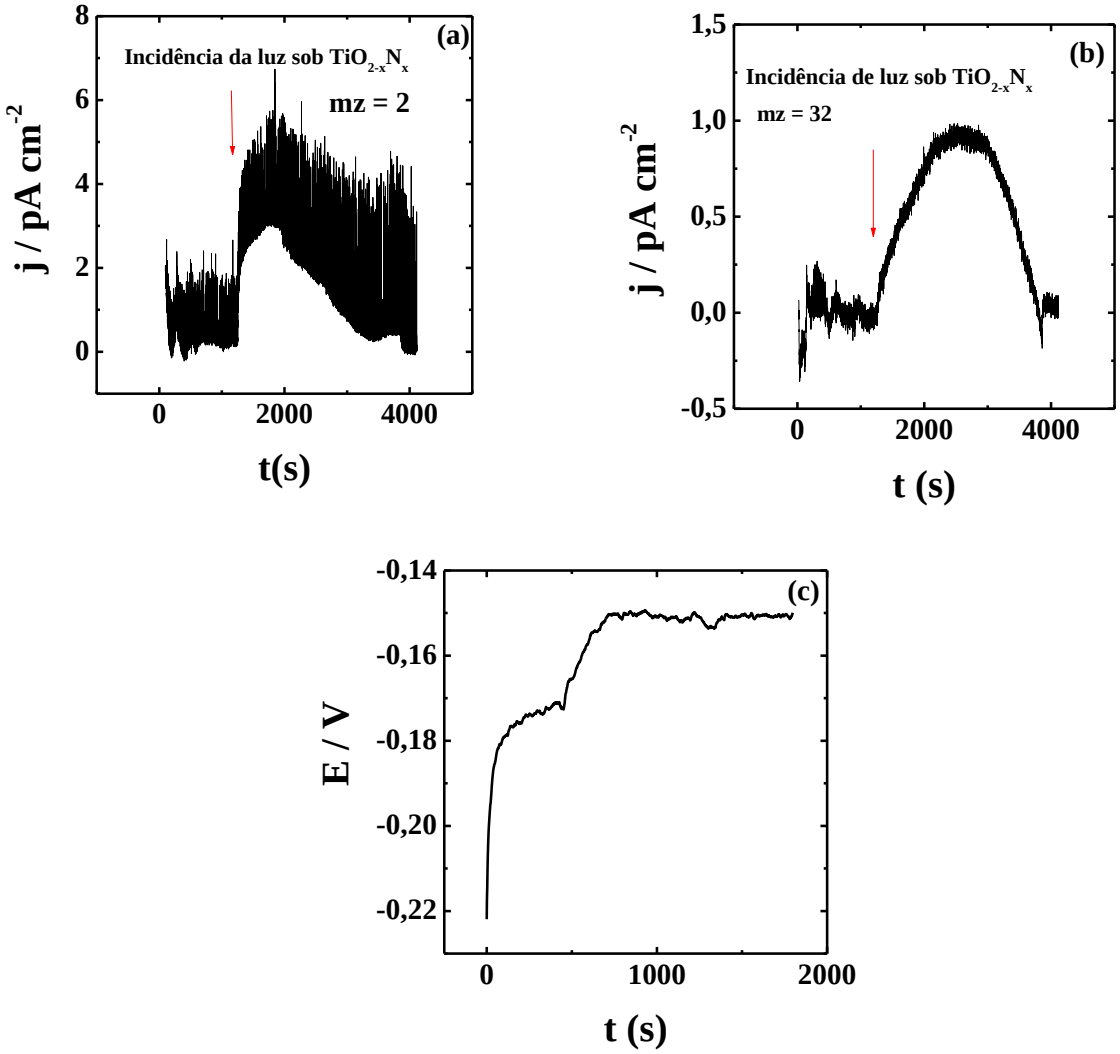
$2Cl^- + 2H_2O + 4h^+ \rightarrow 2HClO + 2H^+$ (reação 11)

$2HClO \rightarrow O_2 + 2Cl^- + 2H^+$ (reação 12)

Desde Fujishima e Honda em 1972, o desprendimento de H_2 foi facilmente detectado, diferentemente do desprendimento de O_2 [41]. Segundo Huang *et al.*, 2014 , H_2 e O_2 poderiam ser obtidos simultaneamente sobre um foto-catalisador à base de TiO_2 ao adicionar na solução uma pequena quantidade de íon cloreto . Os intermediários à base de cloro são cruciais para a oxidação fotocatalítica da água, que pode ser atribuída à diminuição da energia de ativação.

Embora os ânions hipoclorito possam ser empregados para purificar a água, os ânions perclorato são bastante tóxicos [46], o que exigiria: a) tratamento da água por separação física, química, eletroquímica, biológica ou redução bioquímica antes de ser despejado no meio ambiente [41]; b) utilização de membrana de troca catiônica para restringir os íons perclorato a apenas um compartimento da máquina, associado à reação de fotoeletrooxidação, evitando que os íons perclorato contaminem a solução neutralizada; c) utilização de outro eletrólito, como o fosfato de sódio, em um compartimento separado por uma membrana de troca catiônica e associado à fotoeletrooxidação.

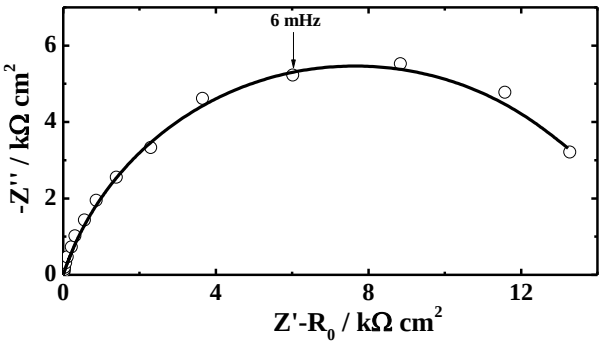
Figura 29:DEMS em 0,6 mol L^{-1}NaCl a pH=6. (a) mz = 2. (b)mz = 32. (c) foto-oxidação em 5uA cm^{-2}.



Fonte: Da autora..

A Figura 30 mostra o diagrama de Nyquist para a reação de fotoeletro-oxidação (a pH = 6 e NaCl 0,6 mol.L^{-1}). Diferentemente do modelo associado à inserção de íons sódio no eletrodo CuHCF, que permite determinar a resistência limitante ((R_L= L^2/3 $D_C C_L$) para estimar a dissipação de energia, os dados de impedância da fotoeletro-oxidação foram restritos à resistência de transferência de carga (15,3 kΩ cm^2) para a reação de fotoeletro-oxidação, em paralelo com a capacitância de dupla camada (7,5 x 10^{-4} Fcm^{-2}), e somadas às resistências de contato e da solução eletrolítica. A reação de fotoeletrooxidação limitou a velocidade dos processos eletroquímicos da bateria fotoassistida, devido ao valor de R_{ct} ser muito maior comparado as resistências associadas à inserção de íons de sódio nas partículas de CuHCF.

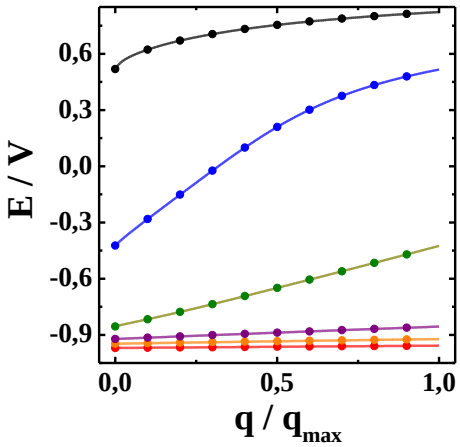
Figura 30: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos para reação de fotoeletrooxidação em NaCl 0,6 mol.L^{-1}



Fonte: Da autora.

Com a possibilidade de formação de íons perclorato, uma alternativa é a utilização de outro eletrólito, como o fosfato de sódio (figura 32), em um compartimento onde ocorre à fotoeletrooxidação, separado por uma membrana de troca catiônica. Segundo Zhao *et al.*, ao modificar o TiO_2 com íon fosfato, há um aumento na atividade catalítica do eletrodo. Porém, no nosso caso, fosfato de sódio foi utilizado como solução eletrolítica no experimento de foto-oxidação [42]. Na Figura 31 mostra as curvas de foto-eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente em 0,6 mol L^{-1} de Na_3PO_4 em pH = 6. Devido à presença de íons fosfato, verificou-se potencias mais negativos na curva de foto-eletro-oxidação, resultando em uma maior captação de energia.

Figura 31: Curvas de foto-eletro-oxidação (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm^{-2} em 0,6 mol L^{-1} de Na_3PO_4.

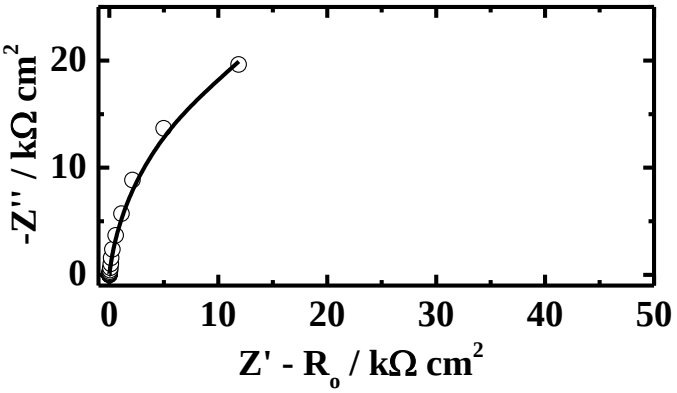


Fonte: Da autora..

A Figura 32 mostra o diagrama de Nyquist para a reação de fotoeletro-oxidação na presença de luz (a pH = 6 e Na_3PO_4 0,6 mol.L^{-1}). A resistência de transferência de carga e a

capacitância da dupla camada elétrica correspondem a 55,5 kΩcm^2 e 7,5 x 10^{-4} Fcm^{-2}, respectivamente. A reação de fotoeletrooxidação neste caso também limitou a velocidade do processo eletroquímico da bateria fotoassistida.

Figura 32: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos para reação de fotoeletrooxidação em Na_3PO_4 0,6 mol.L^{-1}

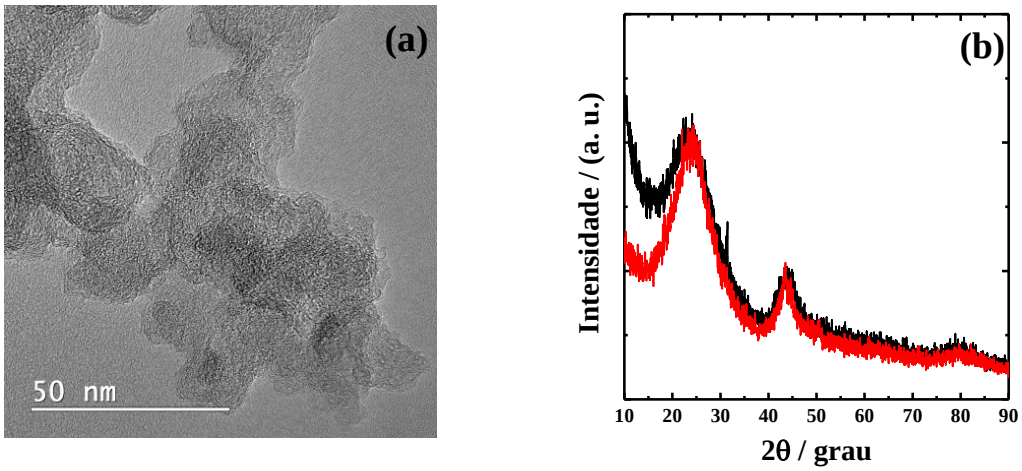


Fonte: Da autora.

4.2.3 Eletrodo de Fe-N-C

No caso do material Fe-N-C, a imagem TEM mostra apenas o suporte de carbono (Figura 33 (a)). Essa evidência sugere que as estruturas de ferro coordenadas com nitrogênio estão bem dispersas sobre o carbono, sem formação de espécies secundárias. Por exemplo, nanopartículas de metal encapsuladas em nitretos/óxidos de metal, que poderiam ser formados, tendem a diminuir a atividade catalítica da RRO [30,31].

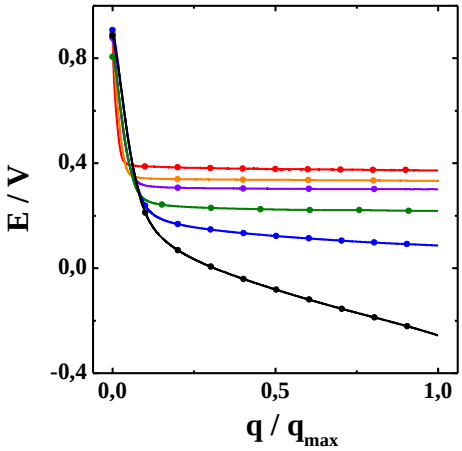
Figura 33: (a) Imagem TEM de Fe-N-C. (b) Exibe o padrão DRX de suporte de carbono (—) e Fe-N-C (—).



Fonte: Da autora.

Como no caso das outras etapas eletroquímicas, examinamos o perfil da última semi-reação (RRO) da máquina sob várias densidades de corrente em pH = 2,0 e 0,05 mol.L^{-1} NaCl. Como as curvas de fotoeletrooxidação (Figura 34), também foram identificados superpotenciais significativos para a RRO, os quais foram associados à lenta velocidade de reação. Além disso, o estado estacionário não foi atingido sob altas densidades de corrente devido à baixa solubilidade de oxigênio em meio ácido. Embora o potencial mais positivo (0,37 V a 5 µA cm^{-2}, por exemplo) ainda seja menor que o potencial observado para eletrocatalisadores contendo platina (que são considerados os melhores eletrocatalisadores para essa reação), os dados eletroquímicos para a RRO foram satisfatórios porque íons cloreto na solução não envenenam o eletrodo Fe-N-C [30, 31]. Como será mostrado na Figura 39, esses valores de potenciais permitiram que o trabalho elétrico fosse executado pela máquina ao longo do ciclo. De fato, o trabalho elétrico realizado por uma fonte de energia externa na célula eletrolítica íon sódio-ar foi minimizado, permitindo que o trabalho elétrico seja realizado pela bateria fotoassistida.

Figura 34: Curvas potenciais em função da carga para a RRO em (—●—) 5, (—●—) 10, (—●—) 20, (—●—) 50, (—●—) 100, e (—●—) 200 µA cm-2 em NaCl 0,050 mol L^{-1} (pH = 2).

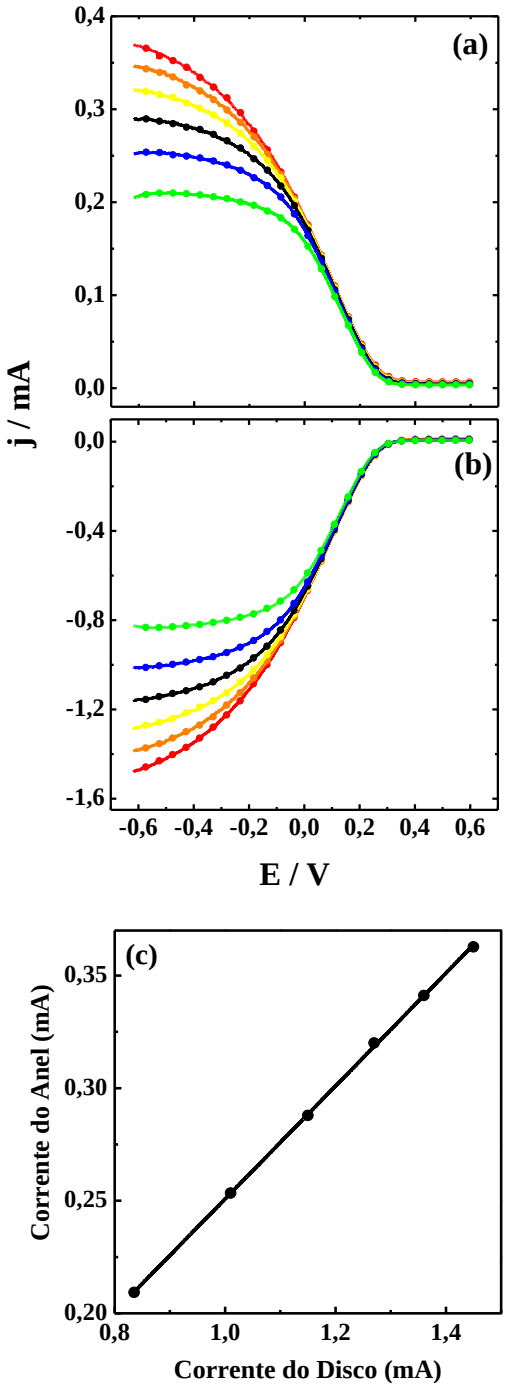


Fonte: Da autora.

Nas figuras 35, 36 e 37 foi utilizado o Eletrodo de Disco-Anel rotativo. O eletrodo de trabalho, neste caso, é composto por um anel e por um disco, sendo, respectivamente, formado de platina e de carbono vítreo. Este foi submetido a um movimento rotatório com velocidade angular variável e controlada para realizar a varredura linear em solução de 0,0010 mol L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$ a 10mV s^{-1}. Na figura 35 (a) e 35 (b), encontram-se respectivamente a varredura linear do anel e do disco. Na Figura 35 (c) foi calculada a eficiência experimental do coletor (N), utilizando a corrente do anel e do disco e, por meio da regressão linear

realizada no gráfico, obteve-se uma eficiência próxima a 25%, concordando com a eficiência teórica [43].

Figura 35: Varredura linear em solução 0,010 mol L^{-1} $K_3Fe(CN)_6$ com v = 10mv.s^{-1}Potencial do Anel fixo em 0,6V. Velocidades de 1000 (—), 1500 (—), 2000 (—), 2500 (—), 3000 (—), 3500 (—) rpm. (a) Anel. (b) Disco. (c) Cálculo da eficiência.



Fonte: Da autora.

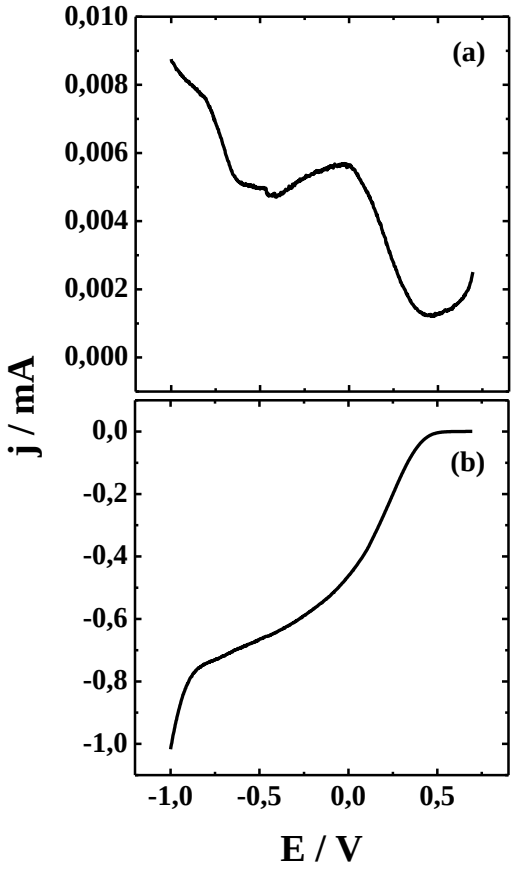
O mesmo eletrodo de trabalho usado anteriormente, cujos dados foram mostrados na Figura 36, foi utilizado neste experimento. No entanto, foi adicionado o eletrocatalisador (Fe-

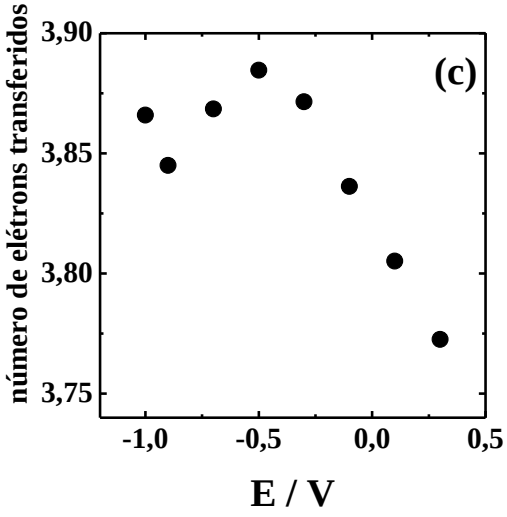
N-C) no disco de carbono vítreo. Este foi submetido também a um movimento rotatório com velocidade angular controlada para realizar a varredura linear em solução de Na_2SO_4 0,050 mol L^{-1} em H_2SO_4 pH=2 a 1 $mV.s^{-1}$. Na figura 36 (a) e 36 (b) encontram-se respectivamente a varredura linear do anel e do disco. Na figura 36 (c) foi calculado o número de elétrons transferidos para diferentes potenciais em uma mesma rotação (1600 rpm)[43], utilizando a Equação 20:

$$n = \frac{4|I_{Disco}|}{I_{Disco} + I_{Anel/N}} \qquad (20),$$

sendo *n* o número de elétrons, I_{Disco} corrente do Disco, I_{Anel} acorrente do Anel e *N* o valor da eficiência do coletor. O valor encontrado foi próximo a 4,0 elétrons identificando a formação de H_2O, o que já era esperado devido ao baixo valor da corrente do anel aproximadamente 8 μA. Este experimento foi realizado em H_2SO_4, desde que o cloro, que é utilizado na máquina ácido-base fotoassistida, envenena a platina.

Figura 36: Varredura Linear em solução de Na_2SO_4 0,050 mol L^{-1} em H_2SO_4 pH=2 com v=1 $mV.s^{-1}$, o potencial do anel fixo em 1V e a velocidade de rotação em 1600 rpm. (a) anel. (b) disco. (c) número de elétrons transferidos.

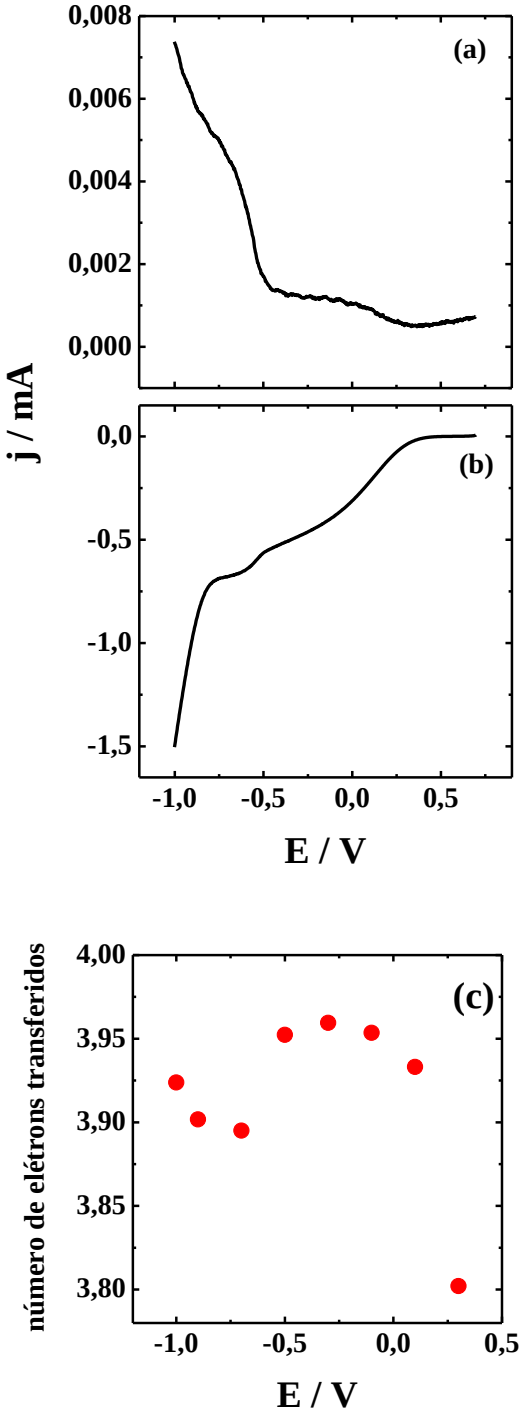




Fonte: Da autora.

O mesmo experimento foi repetido utilizando o Anel de Platina e o Disco de Carbono vítreo com o eletrocatalisador (Fe-N-C), submetido também a um movimento rotatório com velocidade angular de 1600 rpm para realizar a varredura linear em solução NaCl 0,050 mol L^{-1} em HCl pH=2 com v = 1 $mV.s^{-1}$. Na figura 37 (a) e 37 (b) encontram-se respectivamente, a varredura linear do Anel e do Disco. Na figura 37 (c) foi calculado o número de elétrons transferidos para diferentes potenciais em uma mesma rotação. O valor encontrado foi próximo a 4,0 elétrons evidenciando a formação de H_2O na RRO. Este experimento foi realizado em HCl simulando o meio utilizado na máquina ácido-base fotoassistida.

Figura 37: Varredura linear em solução de NaCl 0,050 mol L^{-1} em HCl pH=2 com v=1 mv.s^{-1} e o potencial do Anel fixo em 1V, a velocidade de rotação em 1600 rpm. a) anel. b) disco c) número de elétrons transferido.

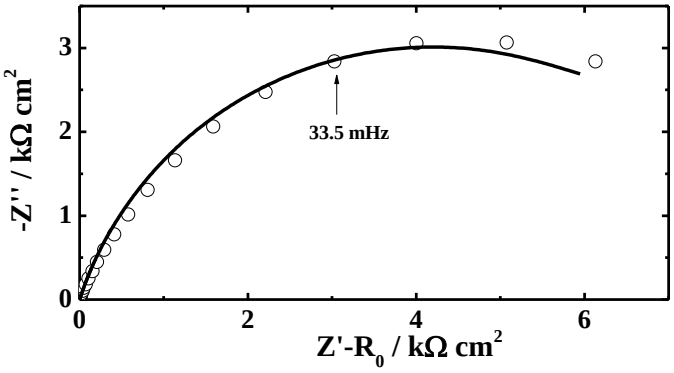


Fonte: Da autora.

As Figuras 25, 30 e 38 mostram os diagramas de Nyquist para CuHCF, $TiO_{2-x}N_x$ e RRO (pH = 2 e NaCl 0,05 mol.L^{-1} para RRO). É importante observar que, diferentemente do modelo associado à inserção de íons sódio no eletrodo CuHCF, que permite determinar a resistência limite (R_L= L^2/3 $D_C C_L$) para estimar a dissipação de energia associada à difusão

iônica, os dados de impedância foram restritos à resistência de transferência de carga 8,4 kΩ cm^2 para RRO, em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica 6,08 x 10^{-4} F cm^{-2} e somadas às resistências de contato e solução eletrolítica. A RRO limitou a velocidade do processo eletroquímico global da célula eletrolítica de íon sódio-ar, porque o valor de R_{ct} foi muito maior que as resistências associadas à inserção de íons de sódio nas partículas de CuHCF.

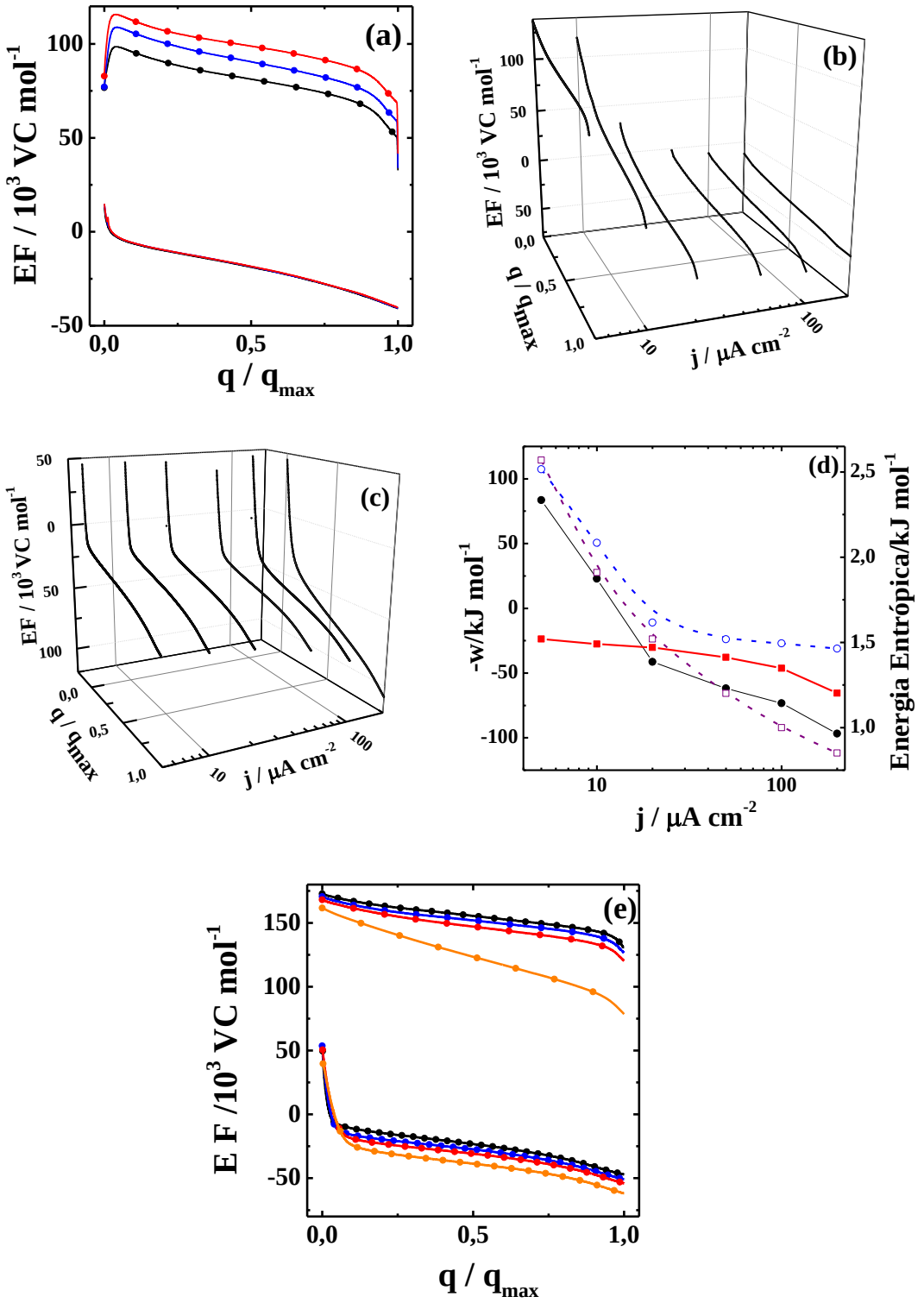
Figura 38: Diagramas de Nyquist para (○) dados experimentais e (—) dados teóricos para RRO em NaCl 0,05 mol.L^{-1} (pH = 2).



Fonte: Da autora.

Determinou-se o trabalho realizado, desde a neutralização da solução ácida originária de HCl em pH = 2, em solução salina de NaCl a pH = 6, após a adição de NaOH (com adição de NaCl da água do mar ou do produto da reação de neutralização de ciclos anteriores [9]), por meio da área entre as curvas mostradas na Figura 39 (a) por três ciclos, os quais estão associados às reações eletroquímicas da bateria fotoassistida e da célula eletrolítica de íon sódio-ar a 5 μA cm^{-2}. A Figura 39 também exibe as curvas de voltagem (multiplicadas pela constante de Faraday) como uma função da carga normalizada pela carga máxima da (b) bateria fotoassistida e (c) célula eletrolítica de íon sódio-ar, em várias densidades de corrente, respectivamente.

Figura 39: Curvas de potenciais (multiplicadas pela constante de Faraday) em função da carga normalizada para (a) três ciclos da máquina ácido-base fotoassistida a 5 μA cm^{-2}, (b) bateria fotoassistida e (c) célula eletrolítica de íon sódio-ar em várias densidades de corrente. (d) Trabalho elétrico total (—●—) e contribuição da bateria fotoassistida (--- ○ ---), célula eletrolítica de íon-ar e sódio (—■—) e energia entrópica (--- □ ---) em função da densidade atual. (e) Curvas de potenciais (multiplicadas pela constante de Faraday) em função da carga normalizada para máquina ácido-base fotoassistida e a célula eletrolítica de íon sódio-ar (-●-) 5 μA cm^{-2}, (-●-) 10 μA cm^{-2}, (-●-) 20 μA cm^{-2}, (-●-) 50 μA cm^{-2} usando o fotoânodo em Na_3PO_4 0,6 mol L^{-1} em pH = 6.



Fonte: Da autora.

A Figura 39 (d) mostra o trabalho elétrico total estimado pela máquina ácido-base fotoassistida e a contribuição da bateria fotoassistida, célula eletrolítica íon sódio-ar e a energia entrópica associada à alteração na concentração de íons sódio da solução eletrolítica em função da densidade de corrente. A energia elétrica produzida pela máquina depende significativamente da magnitude da densidade da corrente, principalmente para valores iguais ou inferiores a 20 μA cm^{-2} (o trabalho total foi negativo). O trabalho foi positivo para a célula íon sódio-ar e, sua dependência da densidade de corrente foi menor do que a dependência associada à bateria fotoassistida, principalmente em baixas densidades de corrente, permitindo que a máquina realizasse trabalho (valores negativos) para densidades de corrente inferiores a 20 $uA.cm^{-2}$. De fato, o trabalho elétrico relacionado à bateria fotoassistida diminuiu acentuadamente de 5 para 20 μA cm^{-2}. Esse comportamento foi principalmente uma consequência da variação significativa no potencial elétrico associado ao processo de foto-eletro-oxidação, conforme observado na Figura 28 (a). De fato, de acordo com os parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância, a resistência de transferência de carga associada ao processo de foto-eletro-oxidação limitou a velocidade de reações eletroquímicas na bateria fotoassistida. A adição de outras espécies químicas pode ser uma alternativa para aumentar a velocidade da reação de foto-oxidação. A máquina produziu 131,4 kJ por mol de íon sódio eletro-inserido sob 5 μA cm^{-2} ao utilizar Na_3PO_4 como eletrólito no compartimento do fotoânodo. Além disso, obteve-se respostas satisfatórias até 50 μA cm^{-2}, cuja energia capturada foi 86,17 kJ por mol de íon sódio eletro-inserido, como mostrado na Figura 40 (e).

Como resultado da conversão de energia eletromagnética, o trabalho produzido por mol de carga foi superior ao valor máximo obtido para dispositivos como CAPMIX e mistura de baterias de entropia (30,8 kJ por mol de carga) para o mesmo gradiente de concentração salina usado aqui, porque esses dispositivos de energia produzem apenas trabalho elétrico associado ao gradiente de concentração [39]. No presente trabalho, a contribuição da energia entrópica foi de apenas 3,2% do trabalho total sob 5 μA cm^{-2}. Entretanto, dependendo da quantidade de efluente ácido a ser neutralizado (o que implica maiores densidades de corrente), essa contribuição pode aumentar, justificando o interesse em utilizar eletrodos que permitam a inserção seletiva de íons sódio com baixa irreversibilidade (conforme julgado pelos parâmetros obtidos nos dados de impedância), como é o caso do eletrodo CuHCF. Por exemplo, a contribuição da energia entrópica para o trabalho total aumentou sob 10 μA cm^{-2}, cujo valor correspondeu a 8,3% da energia elétrica produzida.

Usando os valores de resistência de todas as semi-reações mostradas na Tabela 3, podemos avaliar a energia dissipada (calor por mol de íon inserido, Q) e a eficiência da máquina (ε):

$$\varepsilon = \frac{-w_{pb}}{w_{total}}.100\% = \frac{-w_{pb}}{-w_{pb}+w_{ec}-(Q_{pb}+Q_{ec})}.100\% =$$

$$\frac{-\left(F\int_0^1 Ed\left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right)_{pb}}{-\left(F\int_0^1 Ed\left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right)_{pb}+\left(F\int_0^1 Ed\left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right)_{ec}+\left[\left(iF\int_0^1 R_{total}d\left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right)_{pb}+\left(iF\int_0^1 R_{total}d\left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right)_{pb}\right]}.100\% \quad (21),$$

onde os subscritos "*pb*" e "*ec*" referem-se à bateria fotoassistida e à célula eletrolítica íon sódio-ar, respectivamente; w_{total} e R_{total} são o trabalho total e a soma de todos os valores de resistência, respectivamente; e i é a corrente elétrica. Nesse caso, assumimos que w_{ec}, Q_{pb} e Q_{ec} são sempre negativos e que a eficiência da máquina é positiva quando a bateria fotoassistida realiza trabalhos elétricos. Considerando que os valores de resistência experimental para cada uma das etapas eletroquímicas são obtidos em valores de potencial de equilíbrio discretos, a Equação 22 é aproximadamente:

$$\varepsilon = \frac{-w_{p,pb}}{-w_{pb}+w_{ec}+i\frac{F}{q_{max}}\sum_{s=1}^{n}[(R_{ct}+R_L)_1+(R_{ct})_2+(R_{ct})_3+(R_{ct}+R_L)_4]\Delta q_s} \quad (22),$$

Considerou-se que os valores de resistência se mantêm constantes entre os potenciais de equilíbrio. Os subscritos 1, 2, 3 e 4 referem-se a resistências associadas à saída de íons sódio em pH = 2, à RRO, ao processo de foto-eletro-oxidação e à inserção de íons sódio em pH = 6, respectivamente. Os termos Δq_s correspondem à carga elétrica envolvida na inserção do íon sódio para cada uma das possíveis etapas entre os potenciais de equilíbrio.

Os valores de ε foram iguais a 81% e 50% a 5 μA cm^{-2} e 10 μA cm^{-2}, respectivamente. A eficiência tende a ser maior que a baseada no calor de neutralização (como no caso de máquinas térmicas), de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, porque o trabalho total produzido foi baseado na conversão de energia da radiação eletromagnética e da corrente elétrica, o que pode ser entendido como um fluxo ordenado de fótons e elétrons.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho investigou eletrodos constituídos por PMo_{12}/rGO e CuHCF como matrizes hospedeiras para reações de inserção de íons próton e potássio, respectivamente, que podem ser utilizados em máquinas ácidas para produzir trabalho elétrico associado a mudanças na concentração dessas espécies iônicas. Os dados mostraram que a energia livre de mistura das soluções eletrolíticas, consistindo nas espécies iônicas presentes nas misturas da reação de neutralização, pode ser convertida em energia elétrica usando a configuração eletroquímica proposta aqui em altas densidades de corrente. Os nanoclusters PMo_{12} adsorvidos em óxido de grafeno reduzido (rGO) têm baixa irreversibilidade prática graças à alta área superficial do material carbonáceo, que garantiu baixos potenciais em altas densidades de corrente e, consequentemente, permite uma rápida conversão de energia sob baixa dissipação de calor. Além disso, os íons de cobre inseridos na estrutura de policianometalato permitem alta taxa de inserção iônica, a julgar pelos resultados obtidos nos domínios de tempo e frequência. O trabalho elétrico resultante corresponde a valores em torno de 13 kJ por mol de próton eletroinserido nos primeiros vinte ciclos de 0,1 $mA.cm^2$. Neste trabalho também foi discutido sobre eletrodos modificados constituídos por $TiO_{2-x}N_x$, CuHCF e Fe-NC para o RDO, entrada/saída de íons de sódio e RRO, respectivamente, que podem ser utilizados em sistemas eletroquímicos interconectados para converter energia eletromagnética na faixa do visível e alterações na entropia associadas à variação de espécies de íons resultantes da neutralização da solução ácida no trabalho elétrico, enquanto tratam simultaneamente as águas residuais. Essas reações foram investigadas nos domínios de tempo e frequência, o que nos permitiu estimar a energia dissipada e o processo de limitação da bateria fotoassistida e da célula eletrolítica íon sódio-ar de que compõe a máquina ácido-base fotoassistida. Para a configuração da máquina proposta aqui, 78,4 kJ por mol de íon sódio eletroinserido pode ser convertido em trabalho elétrico quando a solução diluída de ácido clorídrico a pH = 2 é neutralizada em solução concentrada de cloreto de sódio a pH = 6. Também discutiu sobre a possibilidade de formação de espécies cloradas e como solução optou-se por utilizar Na_3PO_4 como eletrólito obtendo maiores valores de energia como 131,4 kJ/mol . Para permitir o uso prático dessas máquinas, vários parâmetros ainda devem ser alterados. No entanto, a proposta apresentada aqui demonstra a viabilidade dessas máquinas para o tratamento de águas residuais, o que pode ser uma opção para o crescimento sustentável.

REFERÊNCIAS

[1] UNESCO, 2017 United Nations World Water Development Report, Wastewater: The Untapped Resource, first ed., Paris, 2017.

[2] BP, BP Statistical Review of World Energy. London, 2019.

[3] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY ANGENCY. **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: 30 set. 2020.

[4] BOSE, D. et al. Bioelectricity generation from sewage and wastewater treatment using two-chambered microbial fuel cell. **International Journal of Energy Research**. p. 1-10, 2008.

[5] BROGIOLI, D. Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor. **Physical Review Letters**, v. 103, p. 058501, 2009.

[6] SHARMA, K. et al. Analysis and simulation of a blue energy cycle. **Renewable Energy**, v. 91, p. 249-260, 2016.

[7] LA MANTIA, F. et al. Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference. **Nano Letters**, v. 11, p. 1810-1813, 2011.

[8] MORAIS, W. G. GOMES, W. HUGUENIN, F. Neutralization Pseudocapacitors: An Acid-Base Machine, **J. Phys. Chem. C**, v. 120 p.17872-17877, 2016.

[9] LIMA, G. et al. Energy harvesting from neutralization reactions with saline feedback, **Electrochim. Acta**, v. 275, p.145-154, 2018.

[10] LIMA, G. et al. Acid–base machines: electrical work from neutralization reactions, **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 19, p. 31202-31215, 2017.

[11] GUEVARA, J. RUIZ, V. GOMEZ-ROMERO,P. Stable graphene–polyoxometalate nanomaterials for application in hybrid supercapacitors, **Phys. Chem. Chem. Phys**, v.16 p. 20411-20414, 2014.

[12] HURLBUTT, K. et al. Prussian Blue Analogs as Battery Materials, **Joule**, v.2, p. 1950–1960, 2017.

[13] PASTA, M. et al. Full open-framework batteries for stationary energy storage, **Nat. Commun**, v.5, p.3007, 2014.

[14] WESSELLLS, C. D. et al. Tunable Reaction Potentials in Open Framework Nanoparticle Battery Electrodes for Grid-Scale Energy Storage, **ACS Nano**, v. 6, p.1688-1694, 2012.

[15] 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.

[16] 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.

[17] TESSONIER, J. et al. Structure, Stability, and Electronic Interactions of Polyoxometalates on Functionalized Graphene Sheets, **Langmuir**, v. 29, p. 393-402, 2013.

[18] LIMA, G. HUGUENIN, F. Transference function for electro-insertion reactions in blue energy devices and acid-base machines, **Electrochim. Acta**, v. 305, p. 312-321, 2019.

[19] BISQUERT,J. COMPTE, A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion, **J. Electroanal. Chem**, v. 499, p. 112-120, 2001.

[20] JANG, Y. J. LEE, J. S. Photoelectrochemical Water Splitting with p-Type Metal Oxides Semiconductor Photocathodes, **ChemSusChem**, v.12, p. 1835-1845, 2019.

[21] WENG,G. et al. An Acid-Base Battery with Oxygen Electrodes: A Laboratory Demonstration of Electrochemical Power Sources, **J. Chem. Educ**, v. 96, p. 1701-1706, 2019.

[22] MORAIS, W. G. et al. Photo-assisted acid-base machine: Battery ensemble to perform work from neutralization reactions, **J. Electroanal. Chem**, v. 823, p. 455-464, 2018.

[23] VOS, J.G. KOPER, M.T.M. Measurement of competition between oxygen evolution and chlorine evolution using rotating ring-disk electrode voltammetry, **J. Electroanal. Chem**, v. 819, p. 260-268, 2018.

[24] ASAHI, R. et al. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects, **Chem. Rev**, v. 114 p. 9824-9852, 2014.

[25] KATZ, E. et al. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Chapter 21, vol. 1, 2003.

[26] CHUNG, H. T. et al. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst, **Science**, v. 357, p. 479-484, 2017.

[27] ANSARI, S. A. et al. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis, **New. J. Chem**, v. 40, p. 3000-3009, 2016.

[28] TORRES, G. R. et al. Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation. **J. Phys. Chem. B,** v.108 , p. 5995-6003, 2004.

[29] BARD, A.; FAULKNER, L. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, 2001.

[30] CHUNG, H.T. et al. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. **Science,** v. 357, p. 479–484, 2017.

[31] GALIOTE, N. A. et al. FeCo-N-C oxygen reduction electrocatalysts: Activity of the different compounds produced during the synthesis via pyrolysis, **Appl. Catal. B Environ**, v. 253, p. 300–308, 2019.

[32] 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.

[33] KIM, H. et al. All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries, **Sci. Rep**, v. 4, p. 5278, 2015.

[34] RUIZ, V. SUÁREZ-GUEVARA, J. GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid electrodes based on polyoxometalate–carbon materials for electrochemical supercapacitors, **Electrochem. Commun**, v. 24, p. 35-38, 2012.

[35] FACCI, T. et al. Proton electroinsertion in self-assembled materials for neutralization pseudocapacitors, **Langmuir**, v. 30, p. 426, 2014.

[36] HO, C. RAISTRICK I. D. HUGGINS, R. A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films, **J. Electrochem. Soc**, v. 127, p. 343-350, 1980)

[37] YE, M. Charge-Free Mixing Entropy Battery Enabled by Low-Cost Electrode Materials, **ACS Omega**, v. 4, p. 11785-11790, 2019.

[38] WELLELLS, C. D. HUGGINS, R. A. CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, **Nat. Commun**, v. 550, p. 1-5, 2011.

[39] BROGIOLI, D. et al. Capacitive mixing for the extraction of energy from salinity differences: survey of experimental results and electrochemical models, **J. Colloid Interface Sci**, v. 407, p. 457-466, 2013.

[40] RAMOS Jr, R. A. Emission Properties Related to Distinct Phases of Sol-Gel Dip-Coating Titanium Dioxide, and Carrier Photo-Excitation in Different Energy Ranges, **Mat. Res**, v. 20, p. 866-873, 2017.

[41] HUANG, L. et al. Cl^- making overall water splitting possible on TiO_2-based photocatalysts, **Catal. Sci. Technol**, v. 4, p. 2913-2918, 2014.

[42] ZHAO, D. et al. Surface Modification of TiO2 by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication, **J. Phys. Chem. C**, v. 112. p. 5993-6001, 2008.

[43] JIANG, K. et al. Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal single atom coordination, **Nat. Commun**, v. 10, p. 3997, 2019.

[44] K. Rajeshwar, in: A. J. Bard, M. Stratmann, S. Licht (Eds.), Encyclopedia of Electrochemistry, vol. 6, Wiley-VCH, London, 2007 (Chapter 1).

[45] W. Chen, D. Qi, X. Gao, A. T. S. Wee, Surface transfer doping of semiconductor, Prog. Surf. Sci. 84 (2009) 279-321.

[46] SRINIVASAN, A. VIRARAGHAVAN, T. Perchlorate: Health Effects and Technologies for Its Removal from Water Resources, **Int J Environ Res Public Health**, v.4, p.1418-1442, 2009.

[47] YANG, Y. et al. Quantitative measurement of cyanide released from Prussian Blue, **Clin Toxicol (Phila)**, p.776-781, 2007.

[48] TARGHOLI, E. et al. Facile synthesis of copper hexacyanoferrate/graphene nanocomposite for electrochemical energy storage, **Appl Organometal Chem,** v. 32, p.1-9, 2018.

[49] NART, F.C. et al. Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas – A técnica de DEMS, **Química Nova**, v. 23, p.1-8, 2000.

ATIVIDADES CIENTÍFICAS

Participação em eventos:

XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)-2019-Ribeirão Preto.

II Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica – 2020 – Edição Virtual.

Premiações:

Entre os melhores trabalhos apresentados no XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica-(SIBEE)-2019-Ribeirão Preto, pelo trabalho "Copper Hexacyanoferrate (II) and Nitrogen-doped TiO_2 as Acid- base Machine materials".