

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

## "Sistemas eletroquímicos foto-assistidos para conversão e armazenamento de

energia, e dessalinização"

William Gomes de Morais

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

RIBEIRÃO PRETO - SP

2018



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

## Versão corrigida

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

"Sistemas eletroquímicos foto-assistidos para conversão e armazenamento de

energia, e dessalinização"

William Gomes de Morais

Orientador: Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin

RIBEIRÃO PRETO - SP

2018

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

Morais, William Gomes de Sistemas eletroquímicos foto-assistidos para conversão e armazenamento de energia, e dessalinização. Ribeirão Preto, 2018. 130 p. : il. ; 30cm Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química. Orientadora: Huguenin, Fritz Cavalcante. 1. Energia renovável. 2. Armazenamento de energia. 3. Dessalinização.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

## William Gomes de Morais

Sistemas eletroquímicos foto-assistidos para conversão e armazenamento de energia, e dessalinização

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

Aprovado em: / /

Prof. Dr.			
Instituição:			
Assinatura:			
Prof. Dr.			
Instituição:			
Assinatura:		 	
Prof. Dr.			
Instituição:			
Assinatura:			
Prof. Dr.			
Instituição:			
Assinatura:			

Prof. Dr.			
Instituição:	 	 	
Assinatura:			
Prof. Dr.			
Instituição			
histituição.			
Assinatura:			—

A Janna A Sebastião Albano (in memoriam)

### AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Ao Prof. Dr. Fritz Huguenin pela orientação, pelas discussões científicas e pelo conhecimento transmitido no decorrer deste doutoramento;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida;

À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto e ao Departamento de Química pela infraestrutura fornecida;

Aos professores (as) que contribuíram para a minha formação. Em especial a prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Gorette Cavalcante, ao prof. Dr. Luis Gustavo dias, ao prof. Dr. Francisco Claudece Pereira, ao prof. Dr. João Tadeu Weck;

Aos funcionários (as) do Departamento de Química não somente pelos serviços prestados, mas pelo convívio agradável;

Aos colegas de trabalho: Wellington Gomes, Nelson Galiote, Francisco Araújo, Vania Ramos, Jonas Leite, Gilberto de Lima, Sabrina Dorta e Thawan Oliveira por todos os momentos de cafeína, descontração e aprendizado;

Aos colegas Bruno Bravin e Diogenes Mendes pelo convívio e por terem me fornecido abrigo na minha chegada a Ribeirão Preto;

Aos amigos Hugo, Kélys, José Carlos, Gian e Petrônio pelos momentos compartilhados;

Aos meus familiares, em especial minha mãe Keila, meu pai Francinaldo, minha irmã Williane e minha vó Júlia, por todo carinho e suporte dado ao longo da minha vida;

A minha esposa Janaina Pinheiro Albano pelo companheirismo, e por toda confiança e amor em mim depositados.

A Deus.

Mesmo perdendo muito, há muito à frente, Ainda que como antes não movamos A Terra e o Céu; O que nós somos, somos; O mesmo heroico peito temperado, Fraco por tempo e fado, mas forte a Lutar, buscar, achar, e não ceder.

Alfred Tennyson

A tempestade agora havia realmente enfraquecido e, se ainda havia sobrado algum trovão, estaria agora roncando sobre colinas mais distantes, como um homem que diz "E tem outra coisa..." vinte minutos depois de admitir que perdeu uma discussão.

**Douglas Adams** 

Só os tolos querem ser grandes

T H White

#### RESUMO

MORAIS, W. G. Sistemas eletroquímicos foto-assistidos para conversão e armazenamento de energia, e dessalinização. 2018. 130 p. – Tese de Doutorado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia, com o intuito de diminuir a poluição gerada pela queima de combustíveis fósseis, tem estimulado cientistas a procurar novos meios de converter e armazenar energia. Adicionalmente, mudanças climáticas e o crescimento populacional têm gerado uma preocupação crescente com relação à escassez de água. Atualmente, cerca de 3% do consumo global de energia elétrica é referente ao tratamento de águas residuais oriundas de zonas urbanas. A humanidade precisa encontrar meios de usar água limpa e potável de forma mais eficiente. O armazenamento de energia durante o tratamento de águas residuais pode encorajar a preservação ambiental, e desta forma, contribuir para um crescimento mais sustentável, pois pode tornar-se rentável para as indústrias que geram e tratam estes resíduos. Uma estratégia é a utilização de gradientes iônicos e, então, convertê-los em energia elétrica. Pesquisas têm sido realizadas com sistemas contendo soluções eletrolíticas, com diferentes concentrações, e utilizando ciclos eletroquímicos para produzir trabalho elétrico. Neste contexto, são propostos sistemas eletroquímicos, chamados máquinas ácido-base foto-assistidas, que possibilitam a conversão, e o armazenamento, de energia elétrica durante a neutralização de soluções ácidas mediante irradiação de luz UV. Configurações alternativas destes dispositivos permitem, também, a dessalinização de soluções salinas com a possibilidade de recuperar parte da energia utilizada no procedimento. O princípio operacional destes sistemas baseia-se na variação entrópica, oriunda da mudança nas atividades de prótons e íons alcalinos, como também, na conversão de energia eletromagnética em energia elétrica. Através de experimentos de prova de conceito, foi possível obter 108 kJ por mol de íon eletroinserido, valor que corresponde a 10,8 kJ dm<sup>-3</sup> de solução ácida neutralizada.

Palavras chaves: energia renovável, armazenamento de energia; dessalinização.

## ABSTRACT

MORAIS, W. G. Photo-assisted electrochemical systems for energy conversion and storage, and desalination. 2018. 130 p. – Tese de Doutorado da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

The development of alternative energy sources to mitigate the pollution generated by fossil fuel combustion has stimulated the search for new ways to convert and to harvest energy. Climate change, pollution, and population growth have raised concern about water scarcity. Nowadays, about 3% of the global electricity is consumed by municipal wastewater treatment plants. Humankind has to find the means to use clean and potable water more effectively. One strategy to harvest energy is to employ an ionic gradient and then convert it into electrical energy. Researchers have recently tested systems that apply electrolytic solutions containing different salt concentrations to deliver work after electrochemical cycles. Energy harvesting during wastewater treatment should encourage environmental preservation and contribute to sustainable growth. In this context, electrochemical systems are proposed, so-called photo-assisted acid-base machines, which promote energy conversion and harvesting during acidic solution neutralization under UV irradiation. Also, alternative configurations of these systems allow the desalination of salt solutions with regain of part of the used energy. Operating principle of these machines is based upon entropic variation, associated with proton and alkali ion activity changes, and in the conversion of the electromagnetic energy into electrical energy. Proof-of-concept experiments provided 108 kJ per mol of electroinserted ion, which corresponds to 10.8 kJ dm<sup>-3</sup> of neutralized acid solution.

Keywords: Renewable Energy, Energy Harvesting, Desalination.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Ilustração das etapas constituintes do sistema CapMix. b) ciclo	
e trabalho elétrico obtido. Adaptado de (Sharma et al., 2016).	5
Figura 2: a) Representação esquemática das etapas do sistema de BME. b)	
Variação de potencial durante as etapas da BME. Adaptado de (Morais, W.	
et al., 2018).	6
Figura 3: Representação do poliedro do ânion PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>3-</sup> (PMA). Adaptado	
de (Casan-Pastor e Gomez-Romero, 2005).	7
Figura 4: Representação estrutural do hexacianoferrato de cobre II.	
Adaptado de (Jia et al., 2014).	9
Figura 5: Ilustração da fotossíntese realizada por plantas e da quebra	
fotocatalítica da água como uma fotossíntese artificial. Adaptado de (Kudo e	
Miseki, 2009).	10
Figura 6: a) Ilustração dos principais processos da quebra fotocatalítica da	
água. b) Representação esquemática do processo de quebra fotocatalítica da	
água em um semicondutor. Adaptado de (Kudo e Miseki, 2009).	12
Figura 7: Representação esquemática do método layer-by-layer. Adaptado	
de (Gentile et al., 2015).	17
Figura 8: Filmes obtidos de: I) PMA/PAH/PEDOT-PSS, II) CuHCF, III)	
TiO <sub>2</sub> e IV) PEDOT.	18
Figura 9: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos.	19
Figura 10: Esquema ilustrado do funcionamento da máquina ácido-base.	20
Figura 11: Imagens topográficas 2D (a) e 3D (b) de MFA do filme	
automontado de PMA/PAH/PEDOT-PSS.	26
Figura 12: Perfil voltamétrico do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em: a) pH	
= 1 e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, e b) pH = 6 e K <sub>2</sub> SO4 0,05 M com v = 10 ( $\blacksquare$ ), 50 ( $\square$ ),	
100 (•), 150 ( $\circ$ ) e 200 ( <b><math>\Delta</math></b> ) mV s <sup>-1</sup> .	27
Figura 13: a) Primeiro (-) e centésimo (-) ciclo voltamétrico b) e ciclos	
múltiplos de 10 (–) do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em $H_2SO_4$ , pH = 2,	
$com v = 50 mV s^{-1}$ .	29
Figura 14: a-b) Voltamogramas do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em	
$H_2SO_4$ (-) $pH = 0,0$ , (-) $pH = 1,0$ , (-) $pH = 2,2$ , (-) $pH = 3,4$ , (-) $pH = 4,3$ ,	

(-) pH = 5,0 e (-) pH = 6,0, soluções  $2,2 \le pH \le 6,0$  com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com v = 50 mVs<sup>-1</sup>. c) Variação dos potenciais médios dos picos voltamétricos III-IV ( $\circ$ ) e V-VI ( $\bullet$ ) em função do pH. d) Variação do dos potenciais médios dos picos voltamétricos III-IV ( $\circ$ ) e V-VI ( $\bullet$ ), em relação ao potencial médio em pH = 0, em função do pH.

Figura 15: a) Curvas de eletrorredução e b) eletro-oxidação do filme LbL de PMA/PAH/PEDOT-PSS com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**n**) pH = 0,0, (**D**) pH = 1,0, (**•**) pH = 2,2, (**o**) pH = 3,4, (**A**) pH = 4,3, (**Δ**) pH = 5,0 e (**V**) pH = 6,0, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M nas soluções eletrolíticas 2,2 ≤ pH ≤ 6,0. c) Curvas de eletrorredução em pH = 0 e eletro-oxidação em 1,0 ≤ pH ≤ 6,0 para o filme LbL de PMA/PAH/PEDOT-PSS com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. d) Eficiência teórica (**-**) e experimental (**o**) e trabalho (**•**) em função do pH da solução resultante após a neutralização.

Figura 16: Trabalho máximo (•) e trabalho experimental (•) em função do
pH do reservatório ácido e do pH da solução resultante após a neutralização.
33
Figura 17: Imagens de MEV para o filme eletrossintetizado de PEDOT com
magnitude (a) 10kx e (b) 50 kx, respectivamente.
35

Figura 18: Variação potenciométrica de (a) j e (b) q durante o crescimento do filme de PEDOT em uma solução de EDOT.

Figura 19: a) Perfil potenciométrico de j para o filme de PEDOT em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (pH = 6), com v = (•) 10, (□) 50 e (•) 100 mV s<sup>-1</sup>. b) Perfil potenciométrico de j, normalizado por jmáx, para o filme de PEDOT nas soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH = (•) 1, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (□) pH = 3 e (•) pH = 6, com v = 10 mV s<sup>-1</sup>.

Figura 20: a) Eletrorredução e b) eletro-oxidação do filme de PEDOT nas soluções de  $H_2SO_4$  (**•**) pH = 1,  $K_2SO_4$  (**•**) pH = 3 e (•) pH = 6, com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

Figura 21: Curvas de carga/descarga para a célula formada a partir dos eletrodos do filme automontado de PMA/PAH/PEDOT-PSS e do filme eletrossintetizado de PEDOT: carga em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**•**) pH = 0,0, (**□**) pH = 1,0, (**•**) pH = 2,2, (**○**) pH = 3,4, (**▲**) pH = 4,3, (**△**) pH = 5,0 a 298 K e descarga em pH = 6,0, a (**▼**) 298 K e (**∇**) 318 K, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M nas soluções eletrolíticas  $2,2 \le pH \le 6,0$ , com j = 5 µA cm<sup>-2</sup>.

30

32

36

38

37

39

Figura 22: Esquematização do princípio de funcionamento da máquina	
ácido-base foto-assistida.	43
Figura 23: a) Curvas de eletrorredução e b) capacidade diferencial para o	
filme de PMA/PAH/PEDOT-PSS em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, com	
$j = (\blacksquare) 5, (\Box) 10, (\bullet) 20, e (\circ) 50 \ \mu A \ cm^{-2}.$	47
Figura 24: a) Curvas de eletro-oxidação e de b) capacidade diferencial para	
o filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\Box$ ) 10,	
(•) 20, e ( $^{\circ}$ ) 50 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	48
Figura 25: Diagramas de Nyquist para o filme automontado de	
PMA/PAH/PEDOT-PSS a) em $H_2SO_4$ 0,05 M com $K_2SO_4$ 0,005 M, e b) em	
$K_2SO_4$ 0,05 M, pH = 6. c) Circuito elétrico equivalente utilizado para	
representar o sistema. Figuras inseridas: diagramas de Bode. (	
Experimental e (D) ajuste.	49
Figura 26: Diagramas de Nyquist para o filme fino de $TiO_2$ (a) sem luz e (b)	
com luz em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M. c) Circuito elétrico	
equivalente utilizado para representar o sistema. Figuras inseridas:	
diagramas de Bode. (■) Experimental e (□) ajuste.	54
Figura 27: Curvas de foto-oxidação do filme de $TiO_2$ em $H_2SO_4$ 0,05 M com	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005, sob j = ( <b>■</b> ) 5, (□) 10, (•) 20, e (○) 50 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	56
Figura 28: Imagens topográficas 2D (a) e 3D (b) de MFA do filme fino de	
CuHCF.	57
Figura 29: (a-b) Perfil voltamétrico do filme fino de CuHCF em K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05	
M com v = ( <b>■</b> ) 5, (□) 10, ( <b>●</b> ) 20, (○) 30, ( <b>▲</b> ) 40 e (Δ) 50 mV s <sup>-1</sup> .	58
Figura 30: Perfil voltamétrico do filme de CuHCF para diferentes íons	
metálicos: (-) NaCl 0,100 M, (-) LiClO <sub>4</sub> 0,100 M, (-) CaCl <sub>2</sub> 0,05 M, (-)	
MgSO <sub>4</sub> 0,05 M e (-) KCl 0,100 M, em pH = 6 e com v = 5 mV s <sup>-1</sup> .	59
Figura 31: (a-b) (■) Primeiro, (□) centésimo e (-) ciclos voltamétricos	
múltiplos de 10 para o filme de CuHCF em $K_2SO_4$ 0,05 M com v = 10 mV	
$s^{-1}$ .	61
Figura 32: Perfil voltamétrico do filme fino de CuHCF em (■) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05	
M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, e com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M em pH = ( $\Box$ ) 2, (•) 3, ( $\circ$ ) 4, ( $\blacktriangle$ )	
5 e ( $\Delta$ ) 6. v = 5 mV s <sup>-1</sup> .	62

Figura 33: Variação de massa em função da carga de redução para a matriz

de CuHCF em a) $K_2SO_4 0,05 \text{ M}, \text{ pH} = 6, \text{ e em b}) H_2SO_4 0,05 \text{ M com } K_2SO_4$	
$0,005 \text{ M}. \text{ v} = 5 \text{ mV s}^{-1}.$	63
Figura 34: Diagramas de Nyquist para o filme fino de CuHCF a) em $H_2SO_4$	
0,05 M com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, e b) em K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M. c) Circuito elétrico	
equivalente utilizado para representar o sistema. Figuras inseridas:	
diagramas de Bode. (■) Experimental e (□) ajuste.	65
Figura 35: (a) (c) Curvas de eletrorredução e de (b) (d) eletro-oxidação para	
o filme fino de CuHCF em K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0,005 M, respectivamente, com j = (■) 5, (□) 10, (•) 20, e (○) 50 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	68
Figura 36: Perfil voltamétrico do eletrodo de platina policristalina em $H_2SO_4$	
0,05 M, com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, com v = 50 mV s <sup>-1</sup> .	69
Figura 37: a) Diagramas de Nyquist para o eletrodo de platina policristalina	
em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M. b) Circuito elétrico equivalente	
utilizado para representar o sistema. Figura inserida: diagrama de Bode. (	
Experimental e (□) ajuste.	70
Figura 38: Curvas de RRO para o eletrodo de platina policristalina em	
$H_2SO_4 0,05 \text{ M}, \text{ com } K_2SO_4 0,005 \text{ M}, \text{ respectivamente, com } j = (\blacksquare) 5, (\Box) 10,$	
(•) 20, e ( $^{\circ}$ ) $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	71
Figura 39: Curvas de descarga da etapa II da máquina ácido-base foto-	
assistida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20,	
$e(0) 50 \mu A cm^{-2}$ .	72
Figura 40: Curvas de descarga da etapa IV da máquina ácido-base foto-	
assistida em K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, pH = 6, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50	
$\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	73
Figura 41: Curvas de descarga da etapa V da máquina ácido-base foto-	
assistida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20,	
$e(0) 50 \mu A  cm^{-2}$ .	74
Figura 42: a) Curvas de descarga para as etapas ( $\blacksquare$ ) II, ( $\Box$ ) IV e ( $\circ$ ) V da	
máquina ácido-base foto-assistida, com j = 5 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> . b) Trabalho elétrico	
em função da densidade de corrente aplicada para as etapas (▲) II, (■) IV e	
(•) V, e também ( $\diamondsuit$ ) para o sistema completo.	75
Figura 43: Esquema ilustrado do funcionamento da máquina ácido-base.	78
Figura 44: Curvas de a) eletrorredução e b) eletro-oxidação do filme de	

CuHCF nas soluções de ( $\blacksquare$ ) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, e de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0,05 M em pH = (□)2,1 (•)3,2 (○) 4,0 (▲) 5,1 e (Δ) 6,2 com j = 10 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	80
Figura 45: a) Curvas de RDO em $H_2SO_4 0,05$ M e $K_2SO_4 0,005$ M, com j =	
( <b>■</b> ) 5, ( <b>□</b> ) 10, ( <b>•</b> ) 20, ( <b>○</b> ) 50 e ( <b>▲</b> ) 100 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> . b) Curvas de RDO em ( <b>■</b> )	
$H_2SO_4 0,05 \text{ M e } K_2SO_4 0,005 \text{ M}, \text{ e em pH} = (□) 2,1 (●) 3,2 (○) 4,0 (▲) 5,1$	
$e (\Delta) 6,2 \text{ com } K_2 \text{SO}_4 0,05 \text{ M } e \text{ j} = 10 \ \mu\text{A } \text{ cm}^{-2}.$	81
Figura 46: a) Curvas de RRO em $H_2SO_4 0,05$ M e $K_2SO_4 0,005$ M, com j =	
( <b>a</b> ) 5, ( <b>b</b> ) 10, ( <b>•</b> ) 20, ( <b>o</b> ) 50 e ( <b><math>\blacktriangle</math></b> ) 100 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> . b) Curvas de RDO em ( <b>a</b> )	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, e em pH = (□) 2,1 (•) 3,2 (○) 4,0 (▲) 5,1	
$e (\Delta) 6,2 \text{ com } K_2 \text{SO}_4 0,05 \text{ M } e \text{ j} = 10 \ \mu \text{A } \text{ cm}^{-2}.$	82
Figure 47: Curvas de descarga para a célula unitária nas etapas a) II e b) IV	
em ( <b>•</b> ) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M, e em pH = ( $\Box$ ) 2,1 ( <b>•</b> ) 3,2 ( $\circ$ ) 4,0	
( $\blacktriangle$ ) 5,1 e ( $\Delta$ ) 6,2 com K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M e j = 10 µA cm-2. c) Trabalho elétrico	
em função do pH da (■) RRO, (●) RDO e (◊) sistema completo.	84
Figure 48: Trabalho elétrico realizado pela máquina completa em função do	
pH das soluções nas etapas II e IV.	85
Figura 49. Ilustração das etapas a) I, b) II, c) III e d) IV do sistema	
eletroquímico de dessalinização. (•) Na <sup>+</sup> , (•) X <sup>-</sup> e ( $\circ$ ) H <sup>+</sup> .	87
Figura 50: Variação de massa em função da carga de redução para a matriz	
de CuHCF em a) $Na_2SO_4 0,05 M$ , pH = 6, e em b) $H_2SO_4 0,05 M$ com	
$Na_2SO_4 0,005 M. v = 5 mV s^{-1}.$	90
Figura 51: Curvas de (■) eletrorredução e (□) eletro-oxidação do filme fino	
de CuHCF em: a) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6; e em b) $H_2SO_4$ 0,05 M com	
$Na_2SO_4 0,005 M. j = 10 \mu A cm^{-2}.$	91
Figura 52: Curvas de eletro-oxidação do filme de $TiO_2$ em $Na_2SO_4$ 0,05 M,	
pH = 6, com j = (■) 5, (□) 10, (•) 20 e (○) 50 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	92
Figura 53: Curvas de RRO em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005 M. j = ( $\blacksquare$ )	
5, ( $\Box$ ) 10, (•) 20 e ( $\circ$ ) 50 $\mu$ A cm <sup>-2</sup> .	93
Figura 54: Curvas de (□) eletrorredução e (■) eletro-oxidação dos filmes de	
a) PEDOT eletrossintetisado e de b) PMA/PAH/PEDOT-PSS em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
$0,05 \text{ M com Na}_2\text{SO}_4 0,005 \text{ M}, \text{ com } \text{j} = 10 \ \mu\text{A cm}^{-2}.$	94
Figura 55: Curvas de descarga referentes às etapas (●) I, (○) II, (■) III e (□)	
IV, com j = $10 \mu A  \text{cm}^{-2}$ .	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de trabalho (w), eficiência (ε) e trabalho normalizado	40
pela concentração da base (w/C <sub>b</sub> ) obtidos em diferentes valores de pH	
da solução eletrolítica.	
Tabela 2: Parâmetros cinéticos do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS	52
obtidos a partir do fitting do circuito equivalente da figura 25c.	
Tabela 3: Parâmetros cinéticos do filme de TiO <sub>2</sub> obtidos a parir do	55
fitting do circuito equivalente da figura 26c.	
Tabela 4: Valores de $E_{pa}$ , $E_{pc}$ , $\Delta E_{p}$ , $E_{f}$ , raio iônico e $\Delta G_{h}$ para os	60
diferentes cátions usados na figura 30. Adaptado de (Scholz e Dostal,	
1996; Jiao et al., 2006; Lee, 2006; Mahler e Persson, 2012).	
Tabela 5: Parâmetros cinéticos do filme de CuHCF obtidos a partir do	67
fitting do circuito equivalente da figura 34c.	
Tabela 6: Parâmetros cinéticos do eletrodo de platina policristalina	71
obtidos a partir do fitting do circuito equivalente da figura 37c.	

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BME	Bateria de Mistura Entrópica
CapMix	Mistura capacitiva (Capacitive mixing)
CEE	Circuito elétrico equivalente
CPE	Elemento de fase constante (Constant phase element)
CuHCF	Hexacianoferrato de cobre
EDOT	3,4-etilenodioxotiofeno
EDR	Eletrodiálise Reversa
EGS	Energia de Gradiente Salino
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
MECQ	Microbalança Eletroquímica à Cristal de Quartzo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
OR	Osmose Reversa
P <sub>inc</sub>	Potência da radiação incidente
PAH	Polialilamina
PBA	Análogos de Azul da Prússia (Prussian Blue Analog)
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxotiofeno)
PEDOT-PSS	Poli(3,4-etilenodioxotiofeno) (poliestirenosulfonado)
POM	Polioxometalatos
PMA	Ácido fosfomolíbdico (Phosphomolybdic acid)
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RES-E	Fontes renováveis de energia elétrica (Renewable energy-sourced
KL5-L	electricity)
RRO	Reação de Redução de Oxigênio

# LISTA DE SÍMBOLOS

*a* Atividade

С	Concentração molar
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada elétrica
$C_L$	Capacitância limite
$C_{sc}$	Capacitância de espaçamento de carga (Space charge capacitance)
$D_C$	Coeficiente de difusão química
$\mathrm{D}_{\mathrm{H}^{+}}$	Coeficiente de autodifusão do próton
$D_{K^+}$	Coeficiente de autodifusão do íon potássio
G	Energia livre de Gibbs
$E_{m}$	Valor médio dos potenciais de pico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
E <sub>rxn</sub>	Força eletromotriz
$E_{rxn}^{o}$	Força eletromotriz padrão
F	Constante de Faraday
j	Densidade de corrente
j	Unidade imaginária
Κ	Constante de Sauerbrey.
L	Espessura do filme
M <sub>(1,2,3)</sub>	Matrizes hospedeiras
n	Número de mols
q	Carga
R	Constant universal dos gases
Ra	Rugosidade média da superfície
$R_{ct}$	Resistência de transferência de carga (Charge transfer resistance)
$R_{\rm L}$	Resistência limite
$R_S$	Soma das resistências do substrato e da solução eletrolítica
$R_{\Omega}$	Resistência da matriz
Т	Temperature
V	Velocidade de varredura de potencial
W	Trabalho elétrico

W	Fator de Wagner
X	Ânions
$Z_D$	Impedância difusional
β	Parâmetro adimensional para dispersões de frequência no CPE
$\Delta f$	Variação de frequência
$\Delta G_{h}$	Energia livre de Gibbs de hidratação
$\Delta G_{\mathrm{mis}}$	Energia livre de Gibbs de mistura
$\Delta H_{\rm r}$	Variação de entalpia da reação
$\Delta E_p$	Separação dos picos anódicos e catódicos
$\Delta m$	Variação de massa
γ	Parâmetro adimensional para dispersões de frequência
$\gamma_{(i)}$	Coeficiente de atividade da espécie
3	Eficiência
$\chi_{(i)}$	Fração molar da espécie

ω Frequência angular

# SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Listas Figuras	vi
Lista de Tabelas	xi
Abreviaturas e Siglas	xii
Lista de Símbolos	xiii
Capítulo I	1
1. Introdução	1
1.1. "Blue energy"	2
1.2. Dispositivos para a conversão de blue energy	3
1.2.1. O ácido fosfomolíbdico	6
1.2.2. O poli(3,4-etilenodioxotiofeno)	8
1.2.3. O hexacianoferrato de cobre	8
1.3. Fotossíntese artificial	10
1.3.1. O dióxido de titânio	13
1.3.2. A platina policristalina	14
1.4. Objetivos	15
1.4.1. Objetivos gerais	15
1.4.2. Objetivos específicos	15
Capítulo II	16
2. Seção experimental	16
2.1. Preparação dos filmes	16
2.2. Medidas de caracterização e medidas eletroquímicas	18
Capítulo III	20
3. Máquina Ácido-Base	20
3.1. Princípio de funcionamento e tratamento termodinâmico	20
3.2. Prova de conceito com três eletrodos (Configuração I)	24
3.2.1. A matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS	25
3.3. Prova de conceito com célula unitária (Configuração II)	34
3.3.1. O eletrodo de PEDOT	34

	3.3.2. Célula unitária	38
Ca	pítulo IV	42
4.	Máquina Ácido-Base Foto-Assistida - Configuração I	42
	4.1. Princípio de funcionamento e tratamento termodinâmico	42
	4.2. Prova de conceito da máquina ácido-base foto-assistida	46
	4.2.1. A matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS	47
	4.2.2. O eletrodo de $TiO_2$	53
	4.2.3. A matriz de CuHCF	56
	4.2.4. O eletrodo de platina	69
	4.3. Prova de conceito etapa II	72
	4.4. Prova de conceito etapa IV	72
	4.5. Prova de conceito etapa V	73
	4.6. Prova de conceito máquina completa	74
Ca	pítulo V	77
5.	Máquina Ácido-Base Foto-Assistida - Configuração II	77
	5.1. Princípio de funcionamento e tratamento termodinâmico	77
	5.1.1. A matriz de CuHCF	79
	5.1.2. O eletrodo de $TiO_2$	80
	5.1.3. O eletrodo de platina policristalina	81
	5.2. Prova de conceito	83
Ca	pítulo VI	86
6.	Sistema eletroquímico de dessalinização	86
	6.1. Princípio de funcionamento	86
	6.1.1. A matriz de CuHCF	89
	6.1.2. O eletrodo de $TiO_2$	92
	6.1.3. O eletrodo de platina policristalina	92
	6.1.4. A matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS e o eletrodo de PEDOT	93
	6.2. Prova de conceito	94
Ca	pítulo VII	96
7.	Considerações finais	96
8.	Referências	99
9.	Atividades Científicas	106
	9.1. Participações em congressos	106

9.2. Publicações	107
9.3. Premiações	107

# **Capítulo I**

## 1. Introdução

O desenvolvimento de novos meios de conversão e armazenamento de energia e, consequente, utilização de energias alternativas oriundas de fontes renováveis têm sido estimulados como forma de mitigar a poluição gerada pela queima de combustíveis fósseis. Neste sentido, a maior utilização de energias renováveis em processos industriais tem levado economias fortemente dependentes de recursos não renováveis, i.e., carvão, gás natural e petróleo, a transitarem para uma forma mais limpa de energia. Entretanto, devido ao crescimento populacional e à alta demanda energética, especialmente em países em desenvolvimento, essa transição tende a ser em um ritmo no qual a dependência de recursos não renováveis ainda será majoritária nas próximas décadas (Keeley e Matsumoto, 2018).

A utilização de redes elétricas inteligentes, "Smart Grids", se apresenta como o caminho mais eficiente para impulsionar a substituição da matriz energética global de dependente de combustíveis fósseis para fontes renováveis. Este mecanismo promove a intercomunicação entre as etapas de produção, armazenamento e consumo de energia, resultando em maior eficiência e, consequente, redução de custos associados à planta energética na qual a rede esta inserida (Anjana e Shaji, 2018).

Neste cenário, fontes renováveis de energia elétrica (RES-E, do inglês Renewable energy-sourced electricity) têm atraído atenção a nível global principalmente por duas razões: I – as fontes de energia elétrica livres de carbono são uma estratégia para refrear mudanças climáticas; II – estima-se que a demanda enérgica global cresça até 80% por volta de 2040 (Gottschamer e Zhang, 2016). A participação de energias renováveis na matriz energética mundial atualmente é de aproximadamente 19,2%, na qual a produção de RES-E é composta majoritariamente por hidroelétricas, energia eólica e sistemas fotovoltaicos, de forma que, espera-se que a capacidade de armazenamento destas duas últimas tecnologias deva alcançar 666 e 400 GW em 2019 e 2020, respectivamente (Gallo *et al.*, 2016; Ren21, 2016).

1.1. "Blue Energy"

A produção de energia elétrica utilizando corpos de água, e.g., oceanos, rios, poços geotérmicos, entre outros, recebe o nome de "blue energy". Desta forma, este termo engloba diferentes formas de geração de energia a partir de recursos hídricos. Os mecanismos de conversão desta energia envolvem geralmente força de ondas, maré, corrente marítima, energia térmica e energia de gradientes salinos (EGS). Dentre estas, a utilização de gradientes salinos é a fonte de energia mais negligenciada, embora apresente um potencial energético estimado em 2,6 TW, valor este abaixo apenas do potencial estimado para a utilização da força das ondas, 2,7 TW (Wang *et al.*, 2017; Plaza, 2018).

Conceitualmente, a conversão de blue energy através de gradientes salinos pode ser compreendida a partir da Segunda Lei da termodinâmica. Isto é, espécies presentes em soluções muito concentradas movem-se, espontaneamente, para soluções menos concentradas, atingindo uma concentração intermediária com liberação de energia. A mistura controlada dessas soluções permite que esta energia liberada seja armazenada. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{mis}$ ) associada ao processo de mistura de duas soluções eletrolíticas, com concentrações diferentes, pode ser expressa de acordo com a Equação (1).

$$\Delta G_{\rm mis} = G_{\rm m} - (G_{\rm c} + G_{\rm d})$$

$$= \sum_{i}^{t} [(n_c + n_d) RT ln(\gamma_m x_m) - (n_c RT ln(\gamma_c x_c) + n_d RT ln(\gamma_d x_d))]$$
(1)

onde os subscritos m, c e d referem-se às soluções misturada, concentrada e diluída, respectivamente. n é o número de mol, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, x é a fração molar e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade.

#### 1.2. Dispositivos para a conversão de blue energy

Pattle (Pattle, 1954), em seus trabalhos pioneiros, foi o primeiro a descrever e explorar a EGS, através de sua pesquisa ele proveu informações de como extraí-la utilizando membranas de troca iônicas dando origem ao processo de Eletrodiálise Reversa (EDR). Somente duas décadas depois, outro grande avanço nesta área foi alcançado por meio dos trabalhos de Norman e Loeb (Norman, 1974; Loeb e Norman, 1975), estes pesquisadores utilizaram membranas semipermeáveis posicionadas entre duas soluções de diferentes concentrações, a pressão osmótica gerada foi então usada para converter EGS em trabalho elétrico, o sistema ficou conhecido como Osmose Reversa (OR).

Desde então, ao longo dos anos tecnologias com baixo impacto ambiental vêm sendo propostas com o intuito de gerar energia a partir da mistura de soluções com diferentes concentrações de eletrólitos. Além das já mencionadas EDR e OR, propôs-se também a bateria eletro-dialítica (Weinstein e Leitz, 1976), as células eletroquímicas de concentração (Kiviat, 1976), além de dispositivos baseados na diferença da pressão de vapor (Olsson *et al.*, 1979). Durante as décadas e 1980 e 1990, assim como os primeiros

anos da década 2000, um crescente número de pesquisadores foi atraído para o estudo da EGS, especialmente propondo modelos e mecanismos para melhor explorar seu potencial (Lacey, 1980; Loeb, 1998). As tecnologias de EDR e OR concentram a maior parte dos estudos realizados atualmente nessa área, entretanto a aplicação em larga escala ainda constitui uma dificuldade devido ao alto custo das membranas e ao seu baixo tempo de vida útil (Sharma *et al.*, 2016; Morais, W. *et al.*, 2018).

Em 2008, Brauns (Brauns, 2008) propôs um sistema para a exploração de EGS mediante utilização conjunta da EDR com energia solar, introduzindo desta forma o conceito de plantas híbridas. Mais recentemente, Brogioli (Brogioli, 2009) desenvolveu uma tecnologia baseada na dupla camada elétrica, chamada mistura capacitiva (CapMix). A figura 1a ilustra o ciclo experimental do CapMix, na etapa I é realizado o processo de carga em que, com a utilização de uma fonte externa de energia, íons da solução concentrada são aprisionados na superfície de um eletrodo poroso. Na etapa II, a célula é aberta e a solução concentrada é substituída por uma diluída. Após, o sistema é fechado e, durante a etapa III, os íons difundem do eletrodo para a solução. Por fim, com a célula aberta, a solução de voltagem para cada ciclo é mostrada na figura 1b, a área entre as curvas corresponde ao trabalho elétrico produzido pelo sistema.



Figura 1: a) Ilustração das etapas constituintes do sistema CapMix. b) ciclo e trabalho elétrico obtido. Adaptado de (Sharma *et al.*, 2016).

La mantia e colaboradores (La Mantia *et al.*, 2011) substituíram os eletrodos capacitivos por eletrodos de intercalação, introduzindo desta forma reações faradaicas nos processos de carga e descarga, criando assim o sistema intitulado bateria de mistura entrópica (BME). Neste sistema, a etapa I consiste no processo de carga, o qual ocorre em uma solução com baixa concentração eletrolítica, mediante uso de uma fonte externa de energia, os íons são extraídos dos eletrodos difundindo para a solução. Na etapa II o sistema é aberto para a troca da solução diluída por uma concentrada. Em seguida, na etapa III, ocorre o processo de descarga, mediante o qual os íons difundem da solução para o eletrodo. Finalmente, a solução concentrada é substituída por outra diluída dando origem a outro ciclo. A utilização de eletrodos de intercalação possibilitou um aumento de potencial da célula de cerca de três vezes, em relação ao obtido com eletrodos capacitivos.



Figura 2: a) Representação esquemática das etapas do sistema de BME. b) Variação de potencial durante as etapas da BME. Adaptado de (Morais, W. *et al.*, 2018).

Gradientes iônicos artificiais podem também ser utilizados para a conversão de EGS. Neste sentido, nosso grupo vem propondo a utilização de gradientes iônicos associados à variação de prótons e sais, durante a neutralização de soluções ácidas (Facci *et al.*, 2014; Gomes *et al.*, 2015; Morais *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2017; Morais, W. *et al.*, 2018; Morais, W. G. *et al.*, 2018). O armazenamento de energia durante o tratamento de águas residuais pode encorajar a preservação ambiental, e desta forma, contribuir para um crescimento mais sustentável, pois pode tornar-se rentável para as indústrias que geram e tratam estes resíduos.

#### 1.2.1. O ácido fosfomolíbdico

Os polioxometalatos (POM) são uma importante classe de compostos da química supramolecular, esta apresenta um cluster aniônico metal-oxigênio, com fórmulas gerais  $M_xOy^{m}$  ou  $X_zM_xO_y^{n}$ , onde M = Mo, W, V, e X = P, Si, B, Ge, entre outros. Sua estrutura consiste basicamente em um núcleo tetraédrico cercado de 12 unidades octaédricas de MO<sub>6</sub>, as quais compartilham suas bordas em vértices (Gaspar *et al.*, 2007).

Estes materiais têm despertado interesse na área de armazenamento de energia, sendo usados como eletrodos para processos faradaicos. Entre os principais fatores que motivam a utilização de POMs nestes dispositivos pode-se destacar a capacidade de maximizar a área superficial ativa, além de apresentarem alta atividade eletroquímica, e de rápidas e reversíveis reações multieletrônicas (Palomino *et al.*, 2017).

O ácido fosfomolíbdico (PMA) é um POM de estrutura tipo Keggin (figura 3), no qual o molibdênio é o metal de transição e as unidades octaédricas são compostas de PO<sub>4</sub>. Por sua vez, este POM atrai interesse em diversas áreas como células à combustível (Santamaria *et al.*, 2017), sensores eletroquímicos (Chen *et al.*, 2017), dispositivos fotovoltaicos (Taghavi *et al.*, 2018), supercapacitores (Palomino *et al.*, 2017), entre outros, especialmente devido a sua estabilidade eletroquímica, a qual permite que o mesmo preserve sua estrutura mesmo após sucessivas reações redox, assim como, possibilita sua imobilização em matrizes automontadas (Gaspar *et al.*, 2007; Olívio *et al.*, 2018).



Figura 3: Representação do poliedro do ânion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$  (PMA). Adaptado de (Casan-Pastor e Gomez-Romero, 2005).

Adicionalmente, o PMA apresenta alta seletividade para prótons, devido a reações de desproporcionamento, além de apreciável estabilidade em meio ácido e alta

densidade de carga negativa, enquanto que sua alta solubilidade em meio neutro pode ser contornada mediante preparação de compósitos híbridos orgânico-inorgânico, possibilitando assim sua aplicação como eletrodo para inserção de prótons em dispositivos para conversão de blue energy (Sadakane e Steckhan, 1998; Dolbecq *et al.*, 2010; Quintana *et al.*, 2013; Facci *et al.*, 2014; Olívio *et al.*, 2018).

#### 1.2.2. O poli(3,4-etilenodioxotiofeno)

Um dos mais estudados dos derivados do politiofeno é o poli(3,4etilenodioxotiofeno) (PEDOT), este se sobressai entre os polímeros condutores devido a sua alta condutividade, aproximadamente 500 S cm<sup>-1</sup>, notável estabilidade química, promovendo uma ampla janela de potencial, além de exibir rápido processo de carga/descarga e propriedades de armazenamento de carga (Mo *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016).

#### 1.2.3. O hexacianoferrato de cobre

Análogos de Azul da Prússia (PBA, do inglês Prussian Blue Analog) são compostos de coordenação pertencentes à classe dos policianometalatos, estes são representados pela fórmula geral  $A_xM_y[M'(CN)_6]_z$ , em que  $A^+$  é um íon alcalino, M e M' são metais de transição. Em seu arranjo estrutural, os metais de transição encontramse coordenados por grupos hexacianometalatos, em formas octaédricas, este arranjo produz uma rede de canais abertos, juntamente com três planos cristalográficos, a qual permite a inserção/extração de cátions (Wessells, Colin D. *et al.*, 2012; Felts *et al.*, 2017).

A atividade redox presente nestes compostos, a qual ocorre em um ou mais metais de transição em suas estruturas, juntamente com sua alta taxa de intercalação, boa reversibilidade eletroquímica, longo ciclo de vida útil e alta capacidade de armazenamento de carga atraíram a atenção de pesquisadores para sua utilização em eletroquímica do estado sólido (Xu *et al.*, 2017). O mecanismo de compensação de carga, pelo qual os processo de eletro-inserção/eletro-extração de íons ocorrem nessas matrizes, pode ser expresso pela Equação 2 (Liu *et al.*, 2014).

$$A_{x}M_{y}[M'^{(III)}(CN)_{6}]_{z} + a(A^{+} + e^{-}) \rightleftharpoons A_{(x+a)}M_{y}[M'^{(II)}(CN)_{6}]_{a}[M'^{(III)}(CN)_{6}]_{(z-a)}$$
(2)

Diferentemente do azul da Prússia, hexacianoferrato de ferro III (Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>), que só permite a inserção de íons K<sup>+</sup> por possuir canais com raio de 1,50 Å, seus análogos permitem a acomodação de outros cátions monovalentes como Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Wessells, Peddada, *et al.*, 2011; Wessells, Colin D. *et al.*, 2012), além de cátions bivalentes como Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup> (Wang *et al.*, 2013; Shiga *et al.*, 2015) em meios aquosos e orgânicos.

O hexacianoferrato de cobre II (CuHCF – KCuFe(CN)<sub>6</sub>) é um PBA no qual os metais de transição, Cu e Fe, encontram-se ligados por meio dos ligantes CN<sup>-</sup> formando uma estrutura cúbica de face centrada. O cobre liga-se a seis átomos de nitrogênio, enquanto que o ferro a seis átomos de carbono, criando canais na direção <100> que permitem a passagem de íons alcalinos hidratados. A figura 4 ilustra a posição espacial dos metais e ligantes constituintes do CuHCF, assim como os canais presentes na estrutura (Wessells, Huggins, *et al.*, 2011; Jia *et al.*, 2014). Por suas propriedades estruturais e eletroquímicas, o CuHCF apresenta adequação para utilização como eletrodo para inserção de íons alcalinos em dispositivos para conversão de blue energy (Lima *et al.*, 2017).



Figura 4: Representação estrutural do hexacianoferrato de cobre II. Adaptado de (Jia *et al.*, 2014).

1.3. Fotossíntese artificial

Um aspecto comum entre as tecnologias de conversão de EGS é a utilização de uma fonte externa de energia durante o processo de carga, desta forma esta etapa representa uma limitação ao trabalho elétrico produzido. A utilização de um sistema misto, que faça uso da energia solar durante o carregamento destes dispositivos, pode representar uma forma de para maximizar o trabalho elétrico obtido, sendo que esta é uma fonte de energia abundante e renovável.

Uma das alternativas para utilização da energia solar é sua conversão e armazenamento na forma de energia química, ou seja, uma forma de energia mais apta a ser utilizada como combustível. Para este propósito, o mecanismo mais eficiente encontrado na natureza é a fotossíntese, por meio da qual as plantas consumem água e gás carbônico para produzir oxigênio e açúcares, os quais armazenam a energia química convertida. A simulação laboratorial deste fenômeno recebe o nome de fotossíntese artificial, na qual moléculas de água são quebradas com o auxílio de um material fotocatalítico, irradiado por luz solar, produzindo oxigênio e hidrogênio molecular, o

qual armazena a energia química convertida. Estes processos encontram-se ilustrados na figura 5.



Figura 5: Ilustração da fotossíntese realizada por plantas e da quebra fotocatalítica da água como uma fotossíntese artificial. Adaptado de (Kudo e Miseki, 2009).

A reação fotocatalítica pode ser entendida por meio de três principais processos indicados na figura 6a. A etapa I corresponde à absorção de fótons para formação do par buraco-elétron (h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>), este processo pode ser mais bem compreendido utilizando-se a representação da reação fotocatalítica em um material semicondutor, como mostrado na figura 6b (Kudo e Miseki, 2009; Shinagawa e Takanabe, 2017).



Figura 6: a) Ilustração dos principais processos da quebra fotocatalítica da água. b) Representação esquemática do processo de quebra fotocatalítica da água em um semicondutor. Adaptado de (Kudo e Miseki, 2009).

Nos semicondutores, em geral, as bandas de condução e valência encontram-se separadas por um gap de energia de extensão característica. A geração das espécies acontece quando a energia da radiação incidente é maior que o gap entre as bandas, desta forma elétrons e buracos são gerados nas bandas de condução e valência, respectivamente. Estas espécies fotogeradas causam, então, reações redox semelhante à eletrólise, nas quais as moléculas de água são reduzidas a H<sub>2</sub>, pelos elétrons, e oxidadas a O<sub>2</sub> pelos buracos, completando assim o processo de separação da água. Sendo assim, o nível inferior da banda de condução do material fotocatalítico precisa ser mais negativo que o potencial redox de H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, ou seja, 0 V vs EPH, enquanto que o nível superior da banda de valência precisa ser mais positivo que o potencial redox de O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, ou seja, 1,23 V vs EPH. Sendo assim, o valor teórico mínimo de gap de energia para que aconteça a quebra da água é de 1,23 eV (Kudo e Miseki, 2009; Shinagawa e Takanabe, 2017).

A etapa II diz respeito à separação de carga e migração dos carregadores fotogerados, esta etapa é fortemente afetada pela cristalinidade da estrutura e pelo

tamanho das partículas. Um maior grau de cristalinidade leva a uma menor quantidade de defeitos. Os defeitos na estrutura atuam aprisionando as espécies fotogeradas, e funcionando como centros de recombinação entre estas espécies, o que resulta na diminuição da atividade fotocatalítica. Por outro lado, quanto menor o tamanho da partícula, menor será o caminho que as espécies fotogeradas terão de percorrer até os sítios reacionais na superfície, resultando na diminuição da taxa de recombinação (Kudo e Miseki, 2009; Shinagawa e Takanabe, 2017).

A etapa III é relacionada às reações de superfície para a formação de  $H_2$  e  $O_2$ . Os sítios ativos e a área superficial possuem papel predominante nesta etapa. A inexistência de sítios na superfície fará com que as espécies fotogeradas se recombinem, mesmo que as mesmas termodinamicamente sejam capazes de quebrar a molécula de água. Cocatalisadores como Pt, NiO e RuO<sub>2</sub> são, geralmente, usados para proporcionar sítios para a reação de desprendimento de hidrogênio, pois a banda de condução da maioria do óxidos fotocatalíticos não é alta o suficiente para reduzir a água a H<sub>2</sub>. Enquanto que, sítios ativos para oxidação de 4 elétrons são necessários para o desprendimento de oxigênio. Usualmente a banda de valência dos óxidos fotocatalíticos é baixa o suficiente para a oxidação da água, dispensando assim a utilização de co-catalisadores (Kudo e Miseki, 2009; Shinagawa e Takanabe, 2017).

#### 1.3.1. O dióxido de titânio

Por apresentar valor de gap de energia suficiente para quebra fotocatalítica da água, além de excelente estabilidade química e física, não toxidade, baixo custo e abundância, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem sido um dos foto-catalisadores mais estudados ao longo dos anos (Bayat e Saievar-Iranizad, 2018). Embora o valor de band gap das suas formas mais comuns, anatase (3,2 eV) e rutilo (3,0 eV), seja suficiente para
a quebra da água, é necessária a utilização de radiação UV (4% da luz solar) para possibilitar que o TiO<sub>2</sub> realize a foto-oxidação da água, a qual ocorre por meio da Equação 3 (Muuronen *et al.*, 2017; Bayat e Saievar-Iranizad, 2018).

$$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+ \tag{3}$$

#### 1.3.2. A platina policristalina

Estudos envolvendo mecanismo da reação de redução de oxigênio (RRO) em superfícies de platina são conduzidos há mais de meio século. Muito se discute a respeito do mecanismo e suas particularidades, no entanto o mais aceito, em meio ácido, é a redução total do  $O_2$  a  $H_2O$  via quatro elétrons. A Equação 4 representa este processo (Eslamibidgoli *et al.*, 2016; Gómez–Marín e Ticianelli, 2018).

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{4}$$

Com o auxílio de um eletrodo de dióxido de titânio, como foto-ânodo, e um eletrodo de platina policristalina, como catalisador para RRO, é possível utilizar uma reação de fotossíntese artificial interrompida, juntamente com as matrizes de intercalação, em sistemas eletroquímicos foto-assistidos para a conversão de blue energy.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivos gerais

Investigar sistemas eletroquímicos foto-assistidos para a conversão e o armazenamento de energia elétrica a partir da neutralização de soluções ácidas. Propor e avaliar a utilização de configurações alternativas destes sistemas para dessalinização.

1.4.2. Objetivos específicos

- a) Preparar e caracterizar eletrodos modificados a base de matrizes hospedeiras seletivas para prótons, ânions e íons alcalinos;
- b) Determinar as propriedades eletroquímicas destes eletrodos no estado de equilíbrio;
- c) Avaliar a utilização da fotossíntese artificial interrompida acoplada aos processos de inserção nas matrizes hospedeiras;
- d) Determinar e utilizar parâmetros cinéticos no domínio de frequência para identificação das etapas limitantes no domínio de tempo dos sistemas propostos;
- e) Utilizar um tratamento termodinâmico para determinar o trabalho elétrico produzido e avaliar a eficiência dos sistemas;
- f) Determinar propriedades de armazenamento de carga e densidade de energia.

## **Capítulo II**

### 2. Seção experimental

#### 2.1. Preparação dos filmes

Com o intuito de contornar a alta solubilidade do polioxometalato, a confecção dos filmes foi realizada seguindo o método layer-by-layer, no qual interações eletroestáticas entre espécies de cargas opostas são utilizadas para o crescimento do filme, a figura 7 ilustra como o procedimento é realizado (Gentile *et al.*, 2015).

A partir das soluções do ácido fosfomolíbdico (PMA, 5 g L<sup>-1</sup>) (Aldrich<sup>®</sup>), de polialilamina (PAH, 1,6 g L<sup>-1</sup>) (Aldrich<sup>®</sup>), e de poli(3,4-etilenodioxotiofeno) (poliestirenosulfonado) (PEDOT-PSS, 1,3 g L<sup>-1</sup>) (Aldrich<sup>®</sup>) com a utilização de HCl (pH = 2) (Chemys<sup>®</sup>) para lavagem, faz-se a deposição sobre uma placa de vidro contendo um substrato ITO (Aldrich<sup>®</sup>), com área delimitada de 1 cm<sup>2</sup>. Mergulha-se inicialmente o substrato na solução de PAH por um minuto, após faz-se a lavagem na solução de HCl, por um minuto, em seguida seca-se a placa com fluxo de gás nitrogênio, repete-se o procedimento para a solução do polioxometalato, após repete-se o procedimento para a solução do polioxometalato, após repete-se o refeita até um total de 15 camadas de cada solução. O filme obtido será, de agora em diante, chamado PMA/PAH/PEDOT-PSS (figura 8).



Figura 7: Representação esquemática do método layer-by-layer. Adaptado de (Gentile *et al.*, 2015).

O filme eletrossintetizado (figura 8) de poli(3,4-etilenodioxotiofeno) (PEDOT) foi preparado mediante inserção do substrato ITO em uma solução aquosa de 3,4-etilenodioxotiofeno (EDOT, Aldrich<sup>®</sup>) 0,01 M, com KCl 0,1 M, seguindo o procedimento de eletrossíntese descrito por Zhou e colaboradores (Zhou *et al.*, 2010).

Os filmes finos de hexacianoferrato de cobre II foram preparados a partir das soluções precursoras de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Aldrich<sup>®</sup>) 0,020 M e K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (Aldrich<sup>®</sup>) 0,02 M, o procedimento LbL foi realizado com o auxílio de um Dip Coater MA 765 MARCONI. O substrato ITO (1 cm<sup>2</sup>, Aldrich<sup>®</sup>) foi imerso em cada solução por 60 s, após cada imersão o substrato foi suspenso por 30 s para secagem antes da próxima imersão, as velocidades de imersão e emersão usadas foram 80 e 5 mm min<sup>-1</sup>, respectivamente. O procedimento foi repetido de forma a se obter um filme com 15 bicamadas, este foi então colocado em uma estufa à vácuo a 75° C por 12h. Doravante, o filme obtido será chamado CuHCF (figura 8).

O filme fino de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi também obtido com o auxílio do Dip Coater, utilizou-se uma suspensão coloidal de TiO<sub>2</sub> previamente preparada a partir da hidrólise do titanato tetra-n-butila da Du-Pont (Tyzor<sup>®</sup>) (Gomes *et al.*, 2013). O substrato ITO (1 cm<sup>2</sup>, Aldrich<sup>®</sup>) foi imerso durante 60 s e suspenso por 30s após cada imersão a 80 e 5 mm min<sup>-1</sup>. O procedimento foi repetido até a obtenção de um filme com 10 camadas (figura 8), este foi posto em um estufa à vácuo a 200° C por 24h.



Figura 8: Filmes obtidos de: I) PMA/PAH/PEDOT-PSS, II) CuHCF, III) TiO<sub>2</sub> e IV) PEDOT.

#### 2.2. Medidas de caracterização e medidas eletroquímicas

As imagens de microscopia de força atômica (MFA) foram obtidas por meio de um microscópio Shimadzo<sup>®</sup>, modelo SPM-9600, em modo contato. Enquanto que, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através de um microscópio eletrônico digital modelo Zeiss EVO 50.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Autolab PGSTAT30 potenciostato/galvanostato, com módulos de impedância e microbalança eletroquímica, e com software de aquisição Nova<sup>®</sup> 1.11. As medidas de impedância foram realizadas na faixa de frequência de 10 kHz – 100 mHz, e amplitude *ac* de 5 mV. O software Maple<sup>®</sup> v17 foi utilizado para ajustar os dados de impedância. Uma rede de platina (2 cm<sup>2</sup>) e um eletrodo de pasta de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,65 V vs EPH), foram usadas como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Com o auxílio de uma bomba peristáltica de quatro canais modelo BT100-1F, adquirida da LongerPump, volumes de 20 mL de soluções eletrolíticas, com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foram trocados em uma célula eletroquímica contendo duas

conexões para entrada e saída da solução eletrolítica (figura 9). Após cada troca de solução, a célula foi desairada mediante fluxo de  $N_2$  99,99% durante 15 minutos.



Figura 9: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Os experimentos de microbalança eletroquímica à cristal de quartzo (MECQ) foram realizados com cristais de quartzo com frequência nominal de 6 MHz (AT-cut) recobertos com TiO<sub>2</sub>/Platina na área piezoelétrica. A área piezoelétrica, e eletroquimicamente ativa, desses cristais é de 0,361 cm<sup>2</sup> e a constante de sensibilidade é de 0,0815 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. A equação de Sauerbrey foi utilizada para converter as variações de frequência de ressonância de cristal em variações de massa.

Para os experimentos de foto-oxidação da água, o filme de TiO<sub>2</sub> foi imerso em uma cubeta de quartzo contendo a solução eletrolítica, uma lâmpada modelo Xenon Max – 303 da Asahi Spectra<sup>®</sup> foi utilizada para irradiação de luz na faixa de UV 250-365 nm e com intensidade de 102 mW cm<sup>-2</sup>. Um eletrodo de platina de 2 cm<sup>2</sup> de área foi utilizada para a realização da RRO, antes da medida a célula foi saturada com O<sub>2</sub> 99,5% durante 15 min.

# **Capítulo III**

## 3. Máquina Ácido-Base

#### 3.1. Princípio de funcionamento e tratamento termodinâmico

O funcionamento desta máquina idealizada pode ser compreendido com o auxílio da figura 10. Este sistema opera entre um reservatório ácido e outro básico, em quatro etapas, para produzir trabalho. Duas etapas são isotérmicas e tamponadas, as outras duas etapas são abertas para a passagem do ácido e da base. Esta máquina também contém dois eletrodos de intercalação, um seletivo para a eletro-inserção de prótons, e outro que não permite a eletro-inserção de prótons.



Figura 9: Esquema ilustrado do funcionamento da máquina ácido-base.

O ciclo termodinâmico pode ser descrito por meio de quatro etapas, sendo estas: (I) entrada de uma solução ácida no sistema; (II) eletro-inserção de prótons no eletrodo seletivo e das outras espécies iônicas no outro eletrodo; (III) adição da base ao sistema; (IV) eletro-extração de prótons no eletrodo seletivo e das outras espécies iônicas no outro eletrodo. Ao final do processo, a solução neutralizada é descartada em um ambiente adequado e outra solução ácida é adicionada ao sistema, reiniciando assim o ciclo. Durante o ciclo eletroquímico, prótons são removidos da solução concentrada (meio mais ácido) e adicionados na solução diluída (meio menos ácido ou neutro) nas etapas II e IV, respectivamente. Desta forma, a mudança parcial de entropia é convertida em trabalho elétrico após o ciclo termodinâmico.

O eletrodo seletivo a prótons pode ser positivo ou negativo, no entanto, os processos de inserção (redução) e de extração (oxidação) de prótons precisam ser realizados no meio ácido e no meio neutro, respectivamente. Quando a matriz seletiva a prótons é usada como eletrodo positivo, a eletro-inserção de prótons em meio ácido ocorre de forma espontânea, enquanto que a eletro-extração ocorre em meio neutro de forma não espontânea. Por outro lado, quando esta matriz seletiva é utilizada como eletrodo negativo, a eletro-inserção de prótons em meio ácido e no meio neutro de forma não espontânea. Por outro lado, quando esta matriz seletiva é utilizada como eletrodo negativo, a eletro-inserção de prótons em meio ácido e a eletro-extração em meio neutro ocorrem de forma não espontânea e espontânea, respectivamente.

É possível determinar o trabalho máximo produzido pela máquina ácido-base e sua eficiência considerando configuração da célula eletroquímica e as reações eletroquímicas descritas a seguir. Sendo os eletrodos de inserção (matrizes hospedeiras)  $M_1$  (eletrodo negativo) e  $M_2$  (eletrodo positivo) seletivos a prótons e ânions, respectivamente; com o auxílio de uma fonte externa, íons são removidos da solução ácida através das reações não espontâneas:

$$M_1 + H^+ + e^- \to M_1 H \tag{5}$$

$$M_2 + X^- \to M_2 X + e^- \tag{6}$$

Por outro lado, após a adição da base, os seguintes processos espontâneos ocorrem:

$$M_1 H \rightarrow M_1 + H^+ + e^- \tag{7}$$

$$M_2 X + e^- \to M_2 + X^- \tag{8}$$

Com base nestas reações e igualando os potenciais eletroquímicos de reagentes e produtos, a força eletromotriz ( $E_{rxn}$ ) pode ser relacionada com as atividades de prótons  $(a_{H^+})$ , ânions  $(a_{X^-})$ ,  $M_1(a_{M_1})$ ,  $M_2(a_{M_2})$ ,  $M_1H(a_{M_1H})$  e  $M_2X(a_{M_2X})$  no meio ácido e no meio neutro, após a neutralização, como expressado nas Equações 9 e 10, respectivamente.

$$E_{rxn,H^{+}}^{a} = E_{rxn}^{o}(T_{1}) - \frac{RT_{1}}{F} ln\left(\frac{a_{M_{1}H}^{a}}{a_{M_{1}}^{a}} \frac{a_{M_{2}X}^{a}}{a_{M_{2}}^{a}} \frac{1}{a_{H^{+}}^{a} a_{X^{-}}^{a}}\right)$$
(9)

$$E_{rxn,H^{+}}^{n} = -E_{rxn}^{o}(T_{1}) + \frac{RT_{1}}{F} ln\left(\frac{a_{M_{1}H}^{n}}{a_{M_{1}}^{n}} \frac{a_{M_{2}X}^{n}}{a_{M_{2}}^{n}} \frac{1}{a_{H^{+}}^{n} a_{X^{-}}^{n}}\right)$$
(10)

onde R é a constante universal dos gases,  $T_1$  é a temperatura, F é a constante de Faraday e  $E_{rxn}^o$  é a força eletromotriz padrão. Os sobrescritos "a" e "n" referem-se às atividades no meio ácido e neutro (ou menos ácido), respectivamente. Somando-se as forças eletromotrizes dos processos reversíveis, isotérmicos e tamponados, espontâneo (meio ácido) e não espontâneo (meio neutro), obtém-se a Equação 11:

$$E_{\rm rxn,neut} = \frac{RT_1}{F} \ln \left( \frac{a_{\rm H^+}^a a_{\rm X^-}^a}{a_{\rm H^+}^n a_{\rm X^-}^n} \right)$$
(11)

Neste caso, a temperatura  $(T_1)$  durante os processos, espontâneo e não espontâneo, é mantida constante. Considerando então que a força iônica é mantida constante durante a neutralização, e que a média dos coeficientes de atividades depende somente da força iônica de acordo com a Lei de Debye-Hückel, a atividade do ânion no meio ácido e no meio neutro é cancelada da equação 11, dando origem a equação 12:

$$E_{\text{rxn,neut}} = \frac{RT_1}{F} \ln \left( \frac{a_{H^+}^a}{a_{H^+}^n} \right)$$
(12)

A partir da equação 12, é possível determinar a eficiência associada ao processo de neutralização ( $\epsilon_{neut}$ ) fazendo uso do trabalho (w) e da entalpia de neutralização ( $\Delta H_r$ ):

$$\varepsilon_{\text{neut}} = \frac{-w}{\Delta H_{\text{r}}} = \frac{-\Delta G}{\Delta H_{\text{r}}} = \frac{FE_{\text{rxn}}}{\Delta H_{\text{r}}} = \frac{RT_1 \ln\left(\frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}^+}^n}\right)}{\Delta H_{\text{r}}}$$
(13)

Se considerarmos uma atividade unitária para o reservatório ácido, a eficiência torna-se, então, função do pH da solução resultante após a neutralização:

$$\varepsilon_{\text{neut}} = \frac{2,3\text{RT}_1\text{pH}}{\Delta\text{H}_{\text{r}}} \tag{14}$$

Através da equação 14 é possível expressar a eficiência da máquina como função do potencial de hidrogênio, o qual não depende dos eletrodos ou da solução eletrolítica, pois a máquina proposta funciona de acordo com um ciclo idealizado. Não obstante, por meio de bases puramente mecânicas ou elétricas é possível a determinação do potencial de hidrogênio, pois o trabalho resultante é elétrico e pode ser usado para elevar as massas das vizinhanças.

Variações de pH do meio durante os processos, não tamponados, de carga/descarga podem ocorrer em sistemas práticos, estas mudanças dependem da proporção entre a quantidade de prótons na solução eletrolítica e o número de sítios

eletroativos na matriz hospedeira. O trabalho máximo realizado pelo sistema, no entanto, não depende dessas variações de pH. Para estas condições este trabalho é uma função de estado e depende somente dos estados inicial e final; além disso, nestas condições o calor liberado durante os processos eletroquímicos reversíveis não é considerado.

O calor liberado da neutralização pode ser usado para aumentar a eficiência da máquina se o processo ocorrer de forma adiabática (etapa III). Nestas condições, o processo não espontâneo e o processo espontâneo ocorrem em diferentes temperaturas, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>, respectivamente, sendo que T<sub>2</sub> > T<sub>1</sub> quando  $E_{rxn}$  (T<sub>2</sub>) >  $E_{rxn}$  (T<sub>1</sub>). A eficiência total é agora expressa pela equação 15:

$$\varepsilon_{\text{total}} = \frac{\left(E_{\text{rxn}}^{0}(T_{1}) - E_{\text{rxn}}^{0}(T_{2})\right) + \frac{R}{F} \left(T_{2} \ln \left(\frac{a_{M_{1}H}^{n} a_{M_{2}X}^{n}}{a_{M_{1}}^{n} a_{M_{2}}^{n} a_{H}^{n} + a_{X}^{n}}\right)_{T_{2}} - T_{1} \ln \left(\frac{a_{M_{1}H}^{n} a_{M_{2}X}^{n}}{a_{M_{1}}^{n} a_{M_{2}}^{n} a_{H}^{n} + a_{X}^{n}}\right)_{T_{1}}\right)}{\Delta H_{r}}$$
(15)

#### 3.2. Prova de conceito com três eletrodos (Configuração I)

Inicialmente, optou-se pela simulação experimental da máquina ácido-base por meio da utilização de uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o filme PMA/PAH/PEDOT-PSS (1 cm<sup>2</sup>) como eletrodo de trabalho, um eletrodo de pasta de Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrodo de referência e uma rede de platina (2 cm<sup>2</sup>) como contra eletrodo. Estas condições foram utilizadas para conseguir uma aproximação experimental da condição idealizada da máquina funcionando entre um reservatório ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e um básico (KOH).

Os processos de carga/descarga foram realizados com o filme PMA/PAH/PEDOT-PSS como eletrodo negativo e assumindo um eletrodo positivo de sobrepotencial nulo. As especificações do eletrodo positivo, neste caso, podem ser desconsideradas, pois sua contribuição para o trabalho total da máquina, numa condição idealizada, deve ser nula em decorrência do fato da concentração do ânion sulfato permanecer constante durante o processo de neutralização. Baixos sobrepotenciais relacionados à resistência elétrica e difusão de prótons são, também, assegurados com a aplicação de baixas densidades de correntes (5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>), além de pequena espessura dos filmes automontados (aproximadamente 110 nm).

#### 3.2.1. A matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS

Como mencionado na sessão experimental, o método LbL foi utilizado para o crescimento dos filmes PMA/PAH/PEDOT-PSS. Esta metodologia objetivou evitar a alta solubilidade apresentada pelo polioxometalato PMA em meio aquoso, este efeito é então conseguido com a utilização dos polímeros PAH e PEDOT-PSS devido às interações entre os grupos amina protonados, do PAH, os oxigênios do PMA e os grupos sulfônicos do poliestireno sulfonado (Kurth *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2002; Smith *et al.*, 2006). Outra vantagem na utilização deste método advém do controle na espessura do filme, o que permite dimensionar o eletrodo e, desta forma, maximizar a energia extraída com baixos sobrepotenciais ôhmicos e difusionais. Adicionalmente, a proximidade dos componentes no filme auto-organizado promove efeitos sinérgicos que garantem reversibilidade prática durante os processos eletroquímicos (Vaillant *et al.*, 2006).

As figuras 11a-b apresentam as imagens topográficas 2D e 3D de MFA, respectivamente, para o filme automontado da matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS. O processo de confecção visou à obtenção de filmes finos com superfície homogênea. A rugosidade é um parâmetro importante durante o processo de inserção/extração dos prótons, um filme com alta rugosidade, além de aumentar a área superficial, proporciona

25

menores sobrepotenciais elétricos relativos ao maior caminho difusional que a espécie eletroativa deverá percorrer até, e/ou a partir do, o centro metálico durante os processos de inserção/extração.



Figura 10: Imagens topográficas 2D (a) e 3D (b) de MFA do filme automontado de PMA/PAH/PEDOT-PSS.

As imagens revelam uma distribuição regular de aglomerados de nanopartículas com diâmetro aproximado de 80 nm. O parâmetro de rugosidade média da superfície (Ra) obtido para o filme foi de 3,067 nm. Com base neste resultado, é possível inferir que a área superficial tem pouca influência nas respostas eletroquímicas obtidas, e que estas dependem majoritariamente dos processos que ocorrem no interior do filme, i.e., eletro-inserção/eletro-extração de prótons.

O perfil potenciodinâmico do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em pH = 1 e pH = 6 (com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M), com diferentes velocidades de varredura (v = 10, 50, 100, 150 e 200 mV s<sup>-1</sup>) é apresentado nas figura 12a-b, respectivamente. É possível observar que os picos de potenciais anódicos e catódicos diferenciam-se levemente, indicando baixa irreversibilidade associada aos processos de inserção/extração de prótons neste eletrodo.



Figura 12: Perfil voltamétrico do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em: a)  $pH = 1 e K_2SO_4$ 0,005 M, e b)  $pH = 6 e K_2SO_4$  0,05 M com v = 10 ( $\blacktriangle$ ), 50 ( $\circ$ ), 100 ( $\bullet$ ), 150 ( $\Box$ ) e 200 ( $\blacksquare$ ) mV s<sup>-1</sup>.

Os três pares redox I-II, III-IV e V-VI, vistos em pH = 1 (figura 12a), são referentes aos processos eletroquímicos de redução/oxidação dos centros metálicos (átomos de molibdênio) no cluster do polioxometalato, estes são representados pelas Equações 16, 17 e 18, respectivamente (Ding *et al.*, 2014). Estes pares referem-se às reações reversíveis de desproporcionamento envolvendo dois elétrons, as quais permitem rápida eletro-inserção/eletro-extração de prótons, além de garantir a eletro-neutralidade do filme, pois a redução/oxidação do metal é acompanhada da inserção/extração do próton na matriz. Em meio neutro, figura 12b, a onda voltamétrica

associada ao par redox I-II é convertida em duas ondas, relacionadas a processos envolvendo um único elétron cada, as quais não são mostradas no voltamograma (Sadakane e Steckhan, 1998; Ding *et al.*, 2014).

$$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}_{(surp)} + 2e^{-} + 2H^{+}_{(aq)} \leftrightarrows [H_2PMo_2^VMo_{10}^{VI}O_{40}]^{3-}_{(surp)}$$
(16)

$$[H_2 PMo_2^V Mo_{10}^{VI}O_{40}]_{(surp)}^{3-} + 2e^- + 2H_{(aq)}^+ \leftrightarrows [H_4 PMo_4^V Mo_8^{VI}O_{40}]_{(surp)}^{3-}$$
(17)

$$[H_4 PMo_4^V Mo_8^{VI}O_{40}]_{(surp)}^{3-} + 2e^- + 2H_{(aq)}^+ \leftrightarrows [H_6 PMo_6^V Mo_6^{VI}O_{40}]_{(surp)}^{3-}$$
(18)

A figuras 13a apresenta o primeiro e o centésimo voltamograma do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com pH = 2, com varredura de potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>. A eficiência coulômbica variou de 99,50% para 99,47%, o que nos informa que o método de autocrescimento proporciona uma satisfatória estabilidade química ao filme, contornando a alta solubilidade do PMA. Adicionalmente, o filme mantém-se eletroquimicamente ativo ao longo das dezenas de ciclos (figura 13b), como também, sua baixa irreversibilidade associada à inserção/extração é mantida, o que garante o bom desempenho do filme durante os experimentos de carga/descarga realizados.



Figura 13: a) Primeiro (—) e centésimo (—) ciclo voltamétrico b) e ciclos múltiplos de 10 (—) do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 2, com v = 50 mV s<sup>-1</sup>.

Admitindo-se que a concentração de ânions permanece constante durante o processo de neutralização, e que esta não contribui para o trabalho realizado pela máquina, o filme PMA/PAH/PEDOT-PSS foi investigado em função do pH (0,0, 1,3, 2,2, 3,4, 4,3, 5,0 e 6,0) da solução eletrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH = 2,0 a pH = 6,0. As figuras 14a-b apresentam os voltamogramas do filme automontado nas diferentes soluções com a densidade de corrente (j) normalizada pelo valor máximo de densidade de corrente ( $j_{máx}$ ). É possível observar que a separação entre os picos de potenciais anódicos e catódicos permanece pequena, tal fato indica que o filme apresentou baixa irreversibilidade eletroquímica mesmo após a concentração prótons ser alterada em seis ordens de grandeza. Além disso, como discutido anteriormente para

pHs mais altos a onda voltamétrica associada ao par I-II divide-se em duas ondas, de um elétron cada, e não são mostradas nos voltamogramas.



Figura 14: a-b) Voltamogramas do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (—) pH = 0,0, (-) pH = 1,0, (-) pH = 2,2, (-) pH = 3,4, (-) pH = 4,3, (-) pH = 5,0 e (--) pH =  $6,0, \text{ soluções } 2,2 \le \text{pH} \le 6,0 \text{ com } \text{K}_2\text{SO}_4 \ 0,05 \text{ M}, \text{ com } \text{v} = 50 \text{ mVs}^{-1}$ . c) Variação dos potenciais médios dos picos voltamétricos III-IV ( $\circ$ ) e V-VI ( $\bullet$ ) em função do pH. d) Variação do dos potenciais médios dos picos voltamétricos Valamétricos III-IV ( $\circ$ ) e V-VI ( $\bullet$ ), em relação ao potencial médio em pH = 0, em função do pH.

A figura 14c apresenta a variação dos valores médios dos picos de potencial voltamétricos associados aos pares redox III-IV e V-VI em função do pH das soluções eletrolítica. As inclinações destas curvas forneceram os valores de 67,2 ( $r^2 = 0,992$ ) e 65,3 mV ( $r^2 = 0,990$ ) para os pares III-IV e V-VI, respectivamente, estes valores estão

próximos ao valor previsto pela equação de Nernst, 59 mV, para a participação seletiva de prótons no mecanismo reacional de compensação de carga (Sadakane e Steckhan, 1998; Bard e Faulkner, 2001; Ding *et al.*, 2014).

Adicionalmente, o processo de neutralização da solução ácida de pH = 0 até pH = 6 proporcionou uma variação de aproximadamente 390 mV aos potenciais médios dos pares redox, como visto na figura 14d, este fato indica a possibilidade de obter energia (realizar trabalho) com a adição de base. De fato, a variação de potencial ( $E_{rxn} = E_c - E_d$ ), relacionada ao processo de eletro-redução da matriz em meio ácido e sua eletro-oxidação em meio neutro (ou menos ácido), multiplicada pela constante de Faraday corresponde à energia armazenada normalizada pela quantidade de próton eletro-inserida (Eq. 13).

As curvas de eletro-redução e eletro-oxidação da matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS, plotadas com a carga (q) normalizada pela carga máxima ( $q_{máx}$ ), obtidas com densidade de corrente de 5 µA cm<sup>-2</sup> e em diferentes valores de pH são apresentadas nas figuras 15a-b, respectivamente. A partir destas curvas é possível calcular o trabalho elétrico (w) produzido pela máquina ácido-base, na configuração atual, durante o processo de neutralização. Para isto, as áreas entre as curvas de eletro-redução em pH = 0 e eletro-oxidação em 1,0 ≤ pH ≤ 6,0 foram utilizadas (figura 15c). Adicionalmente, a eficiência da máquina ( $\varepsilon_{neut}$ ) foi obtida dividindo-se os valores de trabalho obtidos pela entalpia de neutralização a 298K (55,8 kJ mol<sup>-1</sup>), de acordo com a equação 14. Na figura 15d encontram-se ambos, trabalho e eficiência, plotados em função do pH da solução resultante após a neutralização.

31



Figura 15: a) Curvas de eletrorredução e b) eletro-oxidação do filme LbL de PMA/PAH/PEDOT-PSS com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**•**) pH = 0,0, (**□**) pH = 1,0, (**•**) pH = 2,2, (**o**) pH = 3,4, (**▲**) pH = 4,3, (**Δ**) pH = 5,0 e (**▼**) pH = 6,0, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M nas soluções eletrolíticas 2,2 ≤ pH ≤ 6,0. c) Curvas de eletrorredução em pH = 0 e eletro-oxidação em 1,0 ≤ pH ≤ 6,0 para o filme LbL de PMA/PAH/PEDOT-PSS com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. d) Eficiência teórica (**-**) e experimental (**o**) e trabalho (**•**) em função do pH da solução resultante após a neutralização.

Os valores obtidos estão em concordância com o modelo termodinâmico (Eq. 14). Nas condições estudadas, o trabalho obtido variou de 0 para 31,2 kJ por mol de

próton eletro-inserido, enquanto que a eficiência variou de 0 para 56,0 %, quando o pH variou de 0 para 6.

A partir dos valores previstos na equação 14, e das curvas apresentadas nas figuras 15a-b, é possível plotar o trabalho elétrico máximo e o trabalho elétrico experimental realizado a partir de todas as combinações de pH entre o reservatório ácido e a solução resultante após adição de base, mostrado na figura 16.



Figura 16: Trabalho máximo (•) e trabalho experimental (•) em função do pH do reservatório ácido e do pH da solução resultante após a neutralização.

É possível identificar alguns casos em que o valor experimental supera o valor esperado de trabalho máximo, isso se deve às possíveis variações das atividades dos eletrodos e/ou das espécies iônicas durante as trocas de soluções. Além disso, não foram utilizadas soluções tampões na célula eletroquímica, e consequentemente, pequenas variações de pH podem ocorrer durante os processos de eletrorredução/eletro-oxidação da matriz, assim como nas trocas de soluções.

3.3. Prova de conceito com célula unitária (Configuração II)

A matriz de PMA foi utilizada como eletrodo negativo, enquanto que um filme eletrossintetizado de PEDOT foi usado como eletrodo positivo em uma máquina ácidobase com configuração mais próxima de um sistema prático.

#### 3.3.1. O eletrodo de PEDOT

A polimerização do monômero de 3,4-etilenodioxotiofeno (EDOT) é um dos métodos mais utilizados para a obtenção de filmes de PEDOT, pois além de promover o crescimento do filme de forma homogênea, permite o controle sobre condições experimentais que podem interferir no filme resultante, tais como, solvente, eletrólito de suporte e potencial de polimerização (Du e Wang, 2003; Et Taouil *et al.*, 2011; Branzoi e Branzoi, 2015).

As figuras 17a-b apresentam micrografias obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aproximação de 10 e 50 x  $10^3$  vezes, respectivamente, para o filme de PEDOT obtido através de eletrossíntese. É possível observar uma superfície nodular, característica para estes filmes (Et Taouil *et al.*, 2011), distribuída de forma homogênea no substrato, cujos aglomerados apresentaram diâmetro aproximado de 0,8 µm.



Figura 17: Imagens de MEV para o filme eletrossintetizado de PEDOT com magnitude (a) 10kx e (b) 50 kx, respectivamente.

As figuras 18a-b apresentam as curvas de variação potenciométrica para a densidade de corrente e a carga, respectivamente, durante o crescimento do filme na solução aquosa de EDOT 0,010 M com KCl 0,1 M. A oxidação do monômero de EDOT ocorre em potenciais altos levando a nucleação e, consequente, deposição do PEDOT na superfície do ITO (Du e Wang, 2003; Zhou *et al.*, 2010; Et Taouil *et al.*, 2011). Utilizou-se apenas um ciclo voltamétrico para o crescimento do filme como forma de deixa-lo com carga mais próxima ao da matriz de PMA.



Figura 18: Variação potenciométrica de (a) j e (b) q durante o crescimento do filme de PEDOT em uma solução de EDOT.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

O perfil voltamétrico do filme obtido encontra-se na figura 19a com v = 10, 50 e 100 mV s<sup>-1</sup>, em uma solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (pH = 6). Observa-se o formato retangular do voltamograma, característico do PEDOT, evidenciando seu comportamento capacitivo (Mo *et al.*, 2014). Analisou-se, também, o filme em diferentes concentrações de prótons, a figura 19b mostra os voltamogramas em pH = 1, 3 e 6, com j normalizado por  $j_{máx}$  e v = 10 mV s<sup>-1</sup>. Nota-se que a janela de potencial do filme não se altera com a mudança na concentração de prótons, ou seja, o filme não é sensível a variação de pH, o mecanismo de compensação de carga do PEDOT ocorre predominantemente por meio de ânions, tais quais, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (Toth *et al.*, 2012). Esta característica torna este material adequado para a configuração proposta para a máquina ácido-base, pois se espera que somente o potencial do eletrodo de PMA altere-se durante a neutralização.



Figura 19: a) Perfil potenciométrico de j para o filme de PEDOT em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (pH = 6), com v = (•) 10, (□) 50 e (•) 100 mV s<sup>-1</sup>. b) Perfil potenciométrico de j, normalizado por  $j_{máx}$ , para o filme de PEDOT nas soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH = (•) 1, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (□) pH = 3 e (•) pH = 6, com v = 10 mV s<sup>-1</sup>.

As figuras 20a-b mostram as curvas de eletrorredução e eletro-oxidação do filme em diferentes soluções eletrolíticas, com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Devido ao fato de que a janela de potencial do PEDOT não se altera com a mudança de pH, ocasionando sobreposição, optou-se por não mostrar todas as curvas. No entanto, as curvas para os processos em diferentes pHs serão utilizadas para a construção das curvas de carga/descarga na sessão seguinte.



Figura 20: a) Eletrorredução e b) eletro-oxidação do filme de PEDOT nas soluções de  $H_2SO_4$  (**•**) pH = 1,  $K_2SO_4$  (**•**) pH = 3 e (•) pH = 6, com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

#### 3.3.2. Célula unitária

A partir das curvas de eletro-oxidação e eletrorredução dos filmes PMA/PAH/PEDOT-PSS, figuras 15a-b, e eletrossintetizado de PEDOT, figuras 20a-b, foram construídas as curvas de carga/descarga. Nesta condição, a solução resultante foi mantida com pH = 6,0 após a neutralização, para posterior descarte. Sendo assim, inicialmente realizou-se o processo de carga em 0,0  $\leq$  pH  $\leq$  5,0, em seguida o processo de neutralização com KOH foi simulado trocando a solução ácida por uma com pH = 6,0 e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, na qual foi feito o processo de descarga. A figura 21 apresenta as curvas de carga/descarga da célula unitária.



Figura 21: Curvas de carga/descarga para a célula formada a partir dos eletrodos do filme automontado de PMA/PAH/PEDOT-PSS e do filme eletrossintetizado de PEDOT: carga em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**•**) pH = 0,0, (**□**) pH = 1,0, (**•**) pH = 2,2, (**•**) pH = 3,4, (**▲**) pH = 4,3, (**Δ**) pH = 5,0 a 298 K e descarga em pH = 6,0, a (**▼**) 298 K e (**∇**) 318 K, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M nas soluções eletrolíticas  $2,2 \le pH \le 6,0$ , com j = 5 µA cm<sup>-2</sup>.

Os valores de trabalho, normalizados por mol de próton eletro-inserido, e de eficiência obtidos nesta configuração para diferentes valores de pH encontram-se listados na tabela 1. Embora pequenas diferenças possam ser observadas quando comparados os resultados obtidos pela configuração com três eletrodos, os valores para esta configuração também apresentam concordância com o modelo termodinâmico. Estas diferenças estão associadas ao sobrepotencial relacionado aos processos de eletro-inserção (em meio ácido) e eletro-extração (em meio neutro) do ânion sulfato no eletrodo de PEDOT.

рН	0	1	2,2	3,4	4,3	5
w / kJ mol <sup>-1</sup>	31,167	26,0	12,979	8,219	3,977	1,495
<b>E</b> <sub>neut</sub>	55,84	46,58	23,25	14,73	7,12	2,68
$\frac{w}{C_b} (kJ dm^3 mol^{-2})$	1,95	8,67	5,57x10 <sup>2</sup>	8,30x10 <sup>3</sup>	3,90x10 <sup>4</sup>	6,01x10 <sup>4</sup>

Tabela 1: Valores de trabalho (w), eficiência ( $\epsilon$ ) e trabalho normalizado pela concentração da base ( $\frac{w}{C_{b}}$ ) obtidos em diferentes valores de pH da solução eletrolítica.

A razão entre a quantidade de trabalho e a concentração de base utilizada  $\left(\frac{w}{C_b}\right)$ pode ser usada como parâmetro para definir uma faixa na qual a aplicação do sistema seja mais atrativa economicamente. Considerando o custo do reagente básico, o tratamento de resíduos menos ácido se torna mais rentável por volume de solução, no entanto, o trabalho obtido neutralizando soluções com baixa atividade de prótons não é suficiente para compensar o investimento na construção do sistema. Sendo assim, definir uma faixa ótima de pH é essencial para determinar o custo de produção desses sistemas e tornar o tratamento do resíduo rentável.

Assim como no caso de máquinas térmicas, o calor liberado durante a neutralização pode ser usado para aumentar a temperatura do sistema, se esta etapa ocorrer de forma adiabática. Desta forma, processo de descarga ocorre em uma temperatura mais alta que o processo de carga, o que irá proporcionar um aumento do trabalho produzido. Com isso em mente, foi realizado um processo de descarga da célula completa em pH = 6,0 e a 318 K, mostrado na figura 20. O aumento de 20,1 K de temperatura provém da neutralização de 1,5 mol L<sup>-1</sup> de prótons em solução. A área entre as curvas de descarga e carga em pH = 6,0 a 318 e 298 K, respectivamente,

correspondeu a um trabalho de 816 J mol<sup>-1</sup>. Este trabalho corresponde a 34,48 % do trabalho esperado para o ciclo de Carnot, o qual é alto para uma máquina térmica prática.

## Capítulo IV

### 4. Máquina Ácido-Base Foto-Assistida - Configuração I

Como forma de maximizar o trabalho elétrico produzido pelo sistema, foi proposta a utilização do processo de fotossíntese artificial interrompido durante a etapa de carregamento do sistema, desta forma pode-se dispensar a utilização de uma fonte externa de energia elétrica, e fazer uso da luz solar. Para isto, um foto-ânodo e um eletrocatalisador foram adicionados ao sistema. Não obstante, uma matriz para inserção/extração de íons alcalinos, provenientes da adição de base durante a neutralização, foi introduzida ao sistema possibilitando a geração de trabalho elétrico a partir da variação nas atividades desses íons.

#### 4.1. Princípio de funcionamento e tratamento termodinâmico

Este sistema eletroquímico faz uso de dois eletrodos para intercalação seletiva de prótons e íons de metais alcalinos, além de um foto-ânodo e um eletrocatalisador para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) e a Reação de Redução de Oxigênio (RRO), respectivamente. O ciclo total para o funcionamento do sistema envolve cinco etapas, das quais três são eletroquímicas e duas são com o sistema aberto para a entrada da solução ácida, simultaneamente ao descarte da solução neutralizada, e da base no meio reacional. As etapas são realizadas na seguinte ordem: (I) entrada da solução ácida no sistema; (II) realiza-se a RDO no foto-ânodo, juntamente ao processo de eletro-inserção de prótons na matriz hospedeira seletiva; (III) injeção da base para neutralização do meio; (IV) eletro-extração de prótons concomitantemente com a eletro-

inserção do íon alcalino nas respectivas matrizes hospedeiras seletivas; neste ponto, o sistema é aberto para o descarte da solução neutralizada, ao passo que outra solução ácida é adicionada ao sistema (repete-se a etapa I); (V) realiza-se a eletro-extração do íon alcalino no eletrodo de intercalação, juntamente com a RRO no eletrocatalisador. Ao final da última etapa, o ciclo é repetido enquanto houver solução ácida no reservatório. O princípio de funcionamento pode ser mais bem compreendido com o auxílio da figura 22.





As reações eletroquímicas nos eletrodos são as seguintes:

Etapa II: 
$$hv + \frac{1}{2} H_2 O \rightarrow \frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^-$$
 (eletrodo negativo) (19)  
 $M + H^+ + e^- \rightarrow HM_1$  (eletrodo positivo) (20)  
Etapa IV:  $HM_1 \rightarrow M_1 + H^+ + e^-$  (eletrodo negativo) (21)

	$M_2 + K^+ + e^- \rightarrow KM_2$	(eletrodo positivo)	(22)
Etapa V:	$KM_2 \rightarrow M_2 + K^+ + e^-$	(eletrodo negativo)	(23)
	$^{1}\!\!\!/_{4} \mathrm{O}_{2} + \mathrm{H}^{+} + \mathrm{e}^{-} \rightarrow ^{1}\!\!\!/_{2} \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	(eletrodo positivo)	(24)

sendo  $M_1$  e  $M_2$  eletrodos de intercalação seletivos para a inserção de prótons e íons alcalinos metálicos, respectivamente.

Ao final das etapas operacionais, este sistema converte energia a partir da luz solar e da variação entrópica em trabalho elétrico. A variação entrópica está associada à mudança nas concentrações de prótons e íons alcalinos durante a neutralização, processo resultante da transferência destas espécies do meio concentrado e para o meio diluído.

Diferentemente do processo convencional de separação da água, os prótons gerados pela RDO não são consumidos em uma Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH), estes são intercalados em uma matriz hospedeira seletiva e, posteriormente, liberados após a neutralização em uma solução menos ácida. Alguns aspectos positivos provenientes dessa metodologia são: (a) energia é armazenada com a inserção de prótons no eletrodo seletivo, evitando desta forma as implicações inerentes ao armazenamento de hidrogênio na forma molecular; (b) aumenta-se a eficiência de conversão, pois são evitadas reações reversas (Shinagawa e Takanabe, 2017) relacionadas à formação de hidrogênio molecular e oxigênio molecular em decorrência da separação da água.

O trabalho máximo produzido pela máquina foto-assistida pode ser determinado, de forma semelhante à sessão 3.1., admitindo-se etapas reversíveis, isotérmicas e tamponadas, além de desconsiderar o calor dissipado durante as etapas eletroquímicas. A correlação entre as forças eletromotrizes em meio ácido  $(E_{rxn,H^+}^a)$  e neutro  $(E_{rxn,H^+}^n)$ com as atividades do próton em meio ácido  $(a_{H^+}^a)$  e neutro  $(a_{H^+}^n)$  é obtida pelas Equações 9 e 10, respectivamente. Enquanto que as Equações 25 e 26 correlacionam, respectivamente, as forças eletromotrizes,  $E_{rxn,K^+}^a$  para o meio ácido e  $E_{rxn,K^+}^n$  para o meio neutro, com as atividades do íon alcalino,  $a_{K^+}^a$  para o meio ácido e  $a_{K^+}^n$  neutro.

$$E_{rxn,K^{+}}^{n} = E_{rxn}^{0}(T_{1}) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{KM_{2}}^{n}}{a_{M_{2}}^{n}}\frac{1}{a_{K^{+}}^{n}}\right)$$
(25)

$$E_{rxn,K^{+}}^{a} = E_{rxn}^{o}(T_{1}) + \frac{RT}{F} ln\left(\frac{a_{KM_{2}}^{a}}{a_{M_{2}}^{a}}\frac{1}{a_{K^{+}}^{a}}\right)$$
(26)

A soma das forças eletromotrizes corresponde à variação de potencial ( $\Delta V_{neut}$ ) associada ao processo de neutralização. Desta forma, o trabalho máximo ( $w_{máx,neut}$ ) por mol de íon eletro-inserido realizado pela máquina ácido-base foto-assistida pode ser determinado através da Equação 27:

$$w_{\text{máx,neut}} = -F(E_{\text{rxn},H^+}^a + E_{\text{rxn},H^+}^n + E_{\text{rxn},K^+}^a + E_{\text{rxn},K^+}^n) = -F\Delta V_{\text{neut}} = RT \ln \left(\frac{a_{H^+}^a a_{K^+}^n}{a_{H^+}^a a_{K^+}^a}\right)$$
(27)

A partir das medidas eletroquímicas, a diferença de potencial entre a eletroinserção de próton em meio ácido e a eletro-extração em meio neutro, Equações 9 e 10, respectivamente, e a diferença de potencial associada à eletro-inserção de íon alcalino em meio neutro e sua eletro-extração em meio ácido, Equações 25 e 26, respectivamente, permitem a determinação do trabalho prático de neutralização por mol de íon eletro-inserido ( $w_{neut}$ ).

$$w_{\text{neut}} = \frac{F}{q_{\text{máx}}} \oint E(q) dq$$
(28)

em que  $q_{máx}$  é a carga máxima reversível associada à eletro-inserção do íon no meio concentrado, e E(q) é o potencial referente à carga (q) de eletro-inserção/eletro-extração.

Para atribuir uma eficiência a este sistema, traçamos um paralelo com o processo de separação da água considerando alguns aspectos idealizados. Para isso, podemos assumir que o hidrogênio molecular evolui simultaneamente à RDO e, desta forma, o trabalho máximo por mol de próton associado à foto-oxidação da água será 119 kJ mol<sup>-1</sup> (1,23 V x F). Ainda, se este hidrogênio molecular, juntamente com oxigênio molecular, for adicionado em uma célula combustível que opera com voltagem de 1,23 V, então a eficiência da foto-oxidação será:

$$\varepsilon_{\rm pw} = \frac{1,23\,\rm j}{P_{\rm inc}} \tag{29}$$

na qual P<sub>inc</sub> é a potência da radiação incidente, e j é a densidade de corrente.

Por fim, o trabalho total por mol de íon eletro-inserido ( $w_{tot}$ ), proveniente das etapas II ( $w_1$ ), IV ( $w_2$ ) e V ( $w_3$ ), da máquina ácido-base foto-assistida pode ser utilizado para estimar sua eficiência:

$$\varepsilon_{\text{mac}} = \frac{w_1 + w_2 + w_3}{w_{\text{máx,neut}} + 1,23F} = \frac{\int E_1(q_1) dq_1 + \int E_2(q_2) dq_2 + \int E_3(q_3) dq_3}{w_{\text{máx,neut}} + 1,23F}$$
(30)

em que os subscritos "1", "2" e "3" representam o potencial e a carga das etapas II, IV e V, respectivamente.

#### 4.2. Prova de conceito da máquina ácido-base foto-assistida

Com o intuito de validar o tratamento termodinâmico apresentado anteriormente, eletrodos de inserção/extração de prótons e íons alcalinos constituídos de matrizes de PMA/PAH/PEDOT-PSS e hexacianoferrato de cobre (CuHCF), respectivamente, foram utilizados, juntamente com um eletrodo de platina e um de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) para a RRO e a RDO, respectivamente.

#### 4.2.1. A matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS

A figura 23a apresenta as curvas de eletrorredução para o filme de PMA/PAH/PEDOT-PSS em uma solução de  $H_2SO_4$  0,05 M com  $K_2SO_4$  0,005 M, sob j = 5, 10, 20, e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. A carga associada ao processo de eletro-redução da matriz variou de 403 a 320  $\mu$ C. A figura 23b apresenta as curvas de variação da capacidade diferencial em função da faixa de potencial na qual o filme foi estudado, observa-se que os potenciais de pico dos pares redox apresentam concordância com os observados nos voltamogramas da figura 12a.



Figura 23: a) Curvas de eletrorredução e b) capacidade diferencial para o filme de PMA/PAH/PEDOT-PSS em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

A figura 24a apresenta as curvas de eletro-oxidação do filme de PMA/PAH/PEDOT-PSS em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com j = 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Constatou-

se que a carga associada ao processo de eletro-oxidação variou de 603 a 350  $\mu$ C cm<sup>-2</sup>, quando a corrente aplicada mudou de 5 para 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Através das curvas de capacidade diferencial, apresentas na figura 24b, é possível observar que os potenciais relacionados aos pares redox estão de acordo com os apresentadas para pH = 6, vide figura 12b, enquanto que para maiores densidades de corrente o filme passa a apresentar um comportamento mais pseudocapacitivo, característico dos materiais constituintes (Ding *et al.*, 2014). É possível também inferir que os sobrepotenciais associados ao processo de eletro-extração de prótons da matriz de PMA deslocam-se de forma mais significante, com a variação da corrente aplicada, em relação ao filme em meio ácido.



Figura 24: a) Curvas de eletro-oxidação e de b) capacidade diferencial para o filme PMA/PAH/PEDOT-PSS em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

Medidas no domínio de frequência foram utilizadas para estudar as causas dos sobrepotenciais obtidos nas medidas no domínio de tempo. As figuras 25a-b apresentam os diagramas de Nyquist, obtidos através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), para o filme de PMA/PAH/PEDOT-PSS, nas soluções eletrolíticas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, e de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, respectivamente, enquanto que a figura 25c apresenta o circuito elétrico equivalente (CEE) utilizado no fitting.



Figura 25: Diagramas de Nyquist para o filme automontado de PMA/PAH/PEDOT-PSS a) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, e com E = -0,46 V, e b) em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, e com E = -0,56 V. c) Circuito elétrico equivalente utilizado para representar o sistema. Figuras inseridas: diagramas de Bode. ( $\blacksquare$ ) Experimental e ( $\Box$ ) ajuste.
Com o auxílio das Equações 16, 17 e 18, propôs-se o mecanismo reacional para a inserção de próton na matriz hospedeira representado nas Equações 31 e 32. A partir destas equações, as medidas de EIE ajudaram a determinar a resistência da matriz,  $R_{\Omega}$ , e a resistência de transferência de carga,  $R_{ct}$ , como também o coeficiente de difusão química,  $D_C$ , associado ao par íon-elétron no interior da matriz. A transferência do próton da solução eletrolítica para a interface e, subsequente, formação do par íonelétron (H<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>)<sub>i</sub> é representada pela Equação 31. Não obstante, a difusão deste par para dentro da matriz é representada pela Equação 32.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2(H^+, e^-)_i$$
 (31)

$$2(H^+, e^-)_i \rightarrow 2(H^+, e^-)_s$$
 (32)

O início do pequeno semicírculo em altas frequências está associado à resistência da matriz e de transferência de carga, enquanto que os processos em baixas frequências estão relacionados com a difusão finita e semi-infinita no interior do filme. O componente oscilatório da densidade de corrente (*i*) sob uma perturbação *ac*, de acordo com a expansão de Taylor (Orazem e Tribollet, 2008), pode ser expresso como sendo:

$$\tilde{\iota} = \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{C_0} \tilde{E} + \left(\frac{\partial i}{\partial \bar{c}_0}\right)_E \tilde{c}_0 \tag{33}$$

sendo que  $\tilde{E}$  configura a perturbação do potencial,  $\bar{c}_0$  é a concentração do íon no estado estacionário na interface (y = 0), e  $\tilde{c}_0$  representa a componente oscilatório desta concentração. A função de transferência para o íon pode então ser expressa de acordo com a Equação 34, considerando a primeira e a segunda lei de Fick (Ho *et al.*, 1980; Orazem e Tribollet, 2008).

$$Z(\omega) = R_{\rm s} + \frac{\frac{R_{\rm ct} + Z_{\rm D}(\omega)}{1 + j\omega C_{\rm dl} \left(R_{\rm ct} + Z_{\rm D}(\omega)\right)}}{1 + (j\omega)^{\beta} C_{\rm sc} \left(R_{\Omega} + \frac{R_{\rm ct} + Z_{\rm D}(\omega)}{1 + j\omega C_{\rm dl} \left(R_{\rm ct} + Z_{\rm D}(\omega)\right)}\right)}$$
(34)

na qual R<sub>S</sub> representa a soma das resistências do substrato e da solução eletrolítica, C<sub>dl</sub> é a capacitância da dupla camada elétrica e C<sub>sc</sub> é a capacitância de espaçamento de carga. O processo difusional é representado pela impedância Z<sub>D</sub>,  $\omega$  é a frequência angular, *j* é a unidade imaginária e  $\beta$  é um parâmetro adimensional para dispersões de frequência. De acordo com Ho e colaboradores (Ho *et al.*, 1980), o coeficiente de difusão química para o próton pode ser expresso pelas Equações 35 (difusão semi-infinita) e 36 (difusão finita), quando  $\omega >> \frac{2D_C}{L^2}$  e  $\omega << \frac{2D_C}{L^2}$ , respectivamente.

$$Z_{D}(\omega) = \left| \frac{L}{(2D_{C})^{0,5}} \left( \frac{dE}{dq} \right) \omega^{-0,5} \right| (1-j)$$
(35)

$$Z_D(\omega) = \frac{L^2}{3D_C} \left(\frac{dE}{dq}\right) + \frac{1}{(j\omega)^{\gamma} \left(\frac{dq}{dE}\right)} = R_L + \frac{1}{(j\omega)^{\gamma} C_L}$$
(36)

onde L é a espessura do filme,  $\gamma$  é um parâmetro adimensional para dispersões de frequência, R<sub>L</sub> é a resistência limite, a qual corresponde à resistência relacionada à difusão semi-infinita, e C<sub>L</sub> é a capacitância limite, que corresponde à capacitância associada à difusão finita (Ho *et al.*, 1980).

Os parâmetros obtidos são mostrados na tabela 2, onde  $D_{H^+}$  é o coeficiente de autodifusão do próton, e *e* é o erro médio associado ao fitting expresso calculado com o auxílio da Equação 37:

$$e = \frac{\left(|Z_{\exp}| - |Z_{aj}|\right)}{|Z_{\exp}|} \tag{37}$$

onde  $|Z_{exp}|$  são  $|Z_{aj}|$  são os módulos de impedância experimental e do ajuste.

Os valores de  $R_{\Omega}$ ,  $C_{sc}$  e  $C_{dl}$  apresentam-se próximos nos dois meios estudados, atestando a reprodutibilidade e estabilidade do filme, enquanto que, a diferença entre os valores de  $C_L$ , em meio ácido e neutro, indica que a matriz apresenta menor capacidade de carga em meio neutro.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS obtidos a partir do fitting do circuito equivalente da figura 25c.

	pH = 1 (E = -0,46 V)	pH = 6 (E = -0,52 V)
C <sub>sc</sub> / µF cm <sup>-2</sup>	1,0	2,0
$R_s / \Omega cm^{-2}$	20,5	32,5
$R_{\Omega} / \Omega \text{ cm}^{-2}$	2	1
$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^{-2}$	8	9
C <sub>dl</sub> / μF cm <sup>-2</sup>	20	30
$C_L / mF cm^{-2}$	1,02	0,02
$R_{\rm L}$ / $\Omega$ cm <sup>-2</sup>	3,1	3,3
$D_C / 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	10,5	50
$D_{H^+}/10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	0,68	0,042
<b>W</b> <sup>-1</sup>	0,065	0,00085
β	1	1
γ	0,92	0,85
е	0,051	0,047

A difusão semi-infinita não foi observada para a matriz, possivelmente devido à espessura do filme, entretanto através das Equações 35 e 36 é possível o cálculo dos parâmetros  $D_C$ ,  $R_L$  e  $C_L$  por meio da relação entre ambos, expressa pela equação 37:

$$D_C = \frac{L^2}{3R_L C_L} \tag{37}$$

O coeficiente de autodifusão do próton é obtido por meio da utilização do fator de Wagner (W), mediante a Equação 38 (Bruce, 1995):

$$D_{H^+} = W^{-1}D_C = \left(\frac{\partial \ln a_{H^+}}{\partial \ln C_{H^+}}\right)^{-1} D_C = \left(\frac{Fq}{RT}\frac{dE}{dq}\right)^{-1} D_C = \left(\frac{F}{RT}\frac{dE}{d\ln q}\right)^{-1} D_C = \left(\frac{Fq}{RTC_L}\right)^{-1} D_C \quad (38)$$

A partir dos valores obtidos para  $D_C e D_{H^+}$ , é possível inferir que a mobilidade do elétron, no mecanismo de compensação de carga da Equação 32, foi alta o suficiente para acelerar o próton durante a difusão dentro da matriz, resultando no maior valor para  $D_C$  em relação a  $D_{H^+}$ (Bruce, 1995; Lewera *et al.*, 2005). Adicionalmente, os valores de  $C_L$  indicam que a menor capacidade de carga da matriz é responsável pelo menor armazenamento de energia em meio neutro.

4.2.2. O eletrodo de 
$$TiO_2$$

As figuras 26a-b apresentam os diagramas de Nyquist, obtidos através da EIE, para o filme de TiO<sub>2</sub>, na solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  0,05 M com K<sub>2</sub>SO4 0,005 M, sem e com irradiação de luz UV, respectivamente, enquanto que a figura 26c apresenta o CEE utilizado no fitting.

Diferentemente dos componentes presentes no CEE para o filme anterior, não há a presença da impedância difusional  $Z_D$ , enquanto que o parâmetro capacitivo  $C_{dl}$  foi substituído por um elemento de fase constante (CPE), responsável pelo achatamento do semicírculo:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\beta}}$$
(39)

onde j é a unidade imaginária,  $\omega$  é a frequência angular, Q é admitância obtida para  $\omega = 1$  rad s<sup>-1</sup> cuja unidade corresponde a F s<sup>n-1</sup>, e  $\beta$  é um termo adimensional que varia  $0 \le \beta \le 1$ , sendo que 0 corresponde a um resistor puro e 1 a um capacitor puro (Barsoukov e Macdonald, 2005).



Figura 26: Diagramas de Nyquist para o filme fino de  $TiO_2$  (a) sem luz, com E = 0,41 V, e (b) com luz, com E = -0,24 V, em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M. c) Circuito elétrico equivalente utilizado para representar o sistema. Figuras inseridas: diagramas de Bode. (**•**) Experimental e ( $\Box$ ) ajuste.

Os parâmetros cinéticos obtidos estão listados na tabela 3. Uma análise destes informa que a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) para o filme de TiO<sub>2</sub> cai acentuadamente mediante irradiação da luz UV, de forma que sem luz UV não foi

possível observar a formação do semicírculo no plano complexo, adicionalmente nos diagramas de Bode (inseridos nas figura 26a-b) nota-se que o módulo da impedância ([Z]) sem luz é cerca de três vezes maior que com luz. Entretanto, estes valores se encontram três ordens de grandeza acima dos que foram obtidos para a matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS, indicando que o processo de RDO é limitante na etapa II da máquina ácido-base foto-assistida.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos do filme de  $TiO_2$  obtidos a parir do fitting do circuito equivalente da figura 26c.

	C <sub>sc</sub> /µF cm <sup>-2</sup>	$R_{\Omega}/\Omega \text{ cm}^2$	$R_s/\Omega cm^2$	$R_{ct}/k\Omega \text{ cm}^2$	Q/µF s <sup>n-1</sup>	β	Ε
Sem luz (E = 0,41 V)	4,0x10 <sup>-6</sup>	50	290	200	6,0	0,8	0,014
Com luz (E = -0,24 V)	6,0x10 <sup>-6</sup>	45	216	10	30	0,85	0,073

A figura 27 apresenta as curvas de eletro-oxidação do filme de TiO<sub>2</sub> sob radiação UV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, em diferentes densidades de correntes: 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Estas curvas ajudam a estabelecer as melhores condições eletroquímicas para a conversão de energia. Observa-se a rápida formação de um platô para cada densidade de corrente, sendo que o potencial do platô deslocou-se 1,57 V quando a corrente variou de 5 para 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, esta variação de sobrepotencial com a mudança da corrente é reportado na literatura (Hong *et al.*, 2015). Embora altas densidades de corrente sejam desejáveis para dispositivos práticos convencionais, baixos sobrepotenciais são necessários para aumentar o trabalho realizado a partir da neutralização e da irradiação de luz UV, e evitar a utilização de fontes externas de energia elétrica. Não obstante, a utilização de luz UV sobre o filme de TiO<sub>2</sub> permitiu que a RDO ocorresse em potenciais mais negativos quando comparada ao processo na ausência de luz, este aspecto está diretamente associado à diferença de  $R_{ct}$  obtida entre as duas condições (Hoang *et al.*, 2012; Bayat e Saievar-Iranizad, 2018).



Figura 27: Curvas de foto-oxidação do filme de TiO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005, sob j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

# 4.2.3. A matriz de CuHCF

As imagens topográficas 2D e 3D de MFA para o filme fino de CuHCF são apresentadas nas figuras 28a-b, respectivamente. As imagens revelam que o crescimento do filme ocorreu de forma homogênea, com o valor do Ra de 20,9 nm. O filme, também, apresenta distribuição regular de aglomerados de nanopartículas com diâmetro aproximado de 120 nm. Desta forma, é possível inferir que as respostas eletroquímicas obtidas apresentam correlação majoritária com os processos que ocorrem no interior do filme, i.e., eletro-inserção/eletro-extração de íons alcalinos, e não em sua superfície.



Figura 28: Imagens topográficas 2D (a) e 3D (b) de MFA do filme fino de CuHCF.

O comportamento eletroquímico do filme foi analisado inicialmente por voltametria cíclica com o intuito de avaliar não somente a estabilidade, mas também a aplicabilidade do mesmo no sistema proposto. As figuras 29a-b apresentam o perfil potenciodinâmico do filme de CuHCF em solução aquosa de  $K_2SO_4$  0,05 M com v = 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mV s<sup>-1</sup>. É possível observar que os picos voltamétricos catódicos e anódicos, do par redox I-II, diferenciam levemente evidenciando baixa irreversibilidade associada aos processos de eletro-inserção/eletro-extração do íon K<sup>+</sup>, comportamento atribuído à rápida transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Adicionalmente, a espessura do filme possibilitou que o transporte de massa ocorresse de forma rápida durante os processos de inserção/extração do íon. Não obstante, os potenciais dos picos variam linearmente com a mudança da velocidade de varredura.



Figura 29: (a-b) Perfil voltamétrico do filme fino de CuHCF em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com v = ( $\Delta$ ) 5, ( $\blacktriangle$ ) 10, ( $\circ$ ) 20, ( $\bullet$ ) 30, ( $\Box$ ) 40 e ( $\blacksquare$ ) 50 mV s<sup>-1</sup>.

Estes picos voltamétricos correspondem ao par redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  do ligante hexacianoferrato, o qual possibilita a ocorrência da eletro-inserção/eletro-extração do íon alcalino mediante mecanismo de compensação de carga, pois concomitantemente à eletrorredução/eletro-oxidação do filme acontece a inserção/extração do íon, respectivamente. Este processo é representado pela Equação 40 (Kahlert *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 2014):

$$K^{+}Cu^{(II)}[Fe^{III}(CN)_{6}] + x(K^{+} + e^{-}) \rightleftharpoons K^{+}_{1+x}Cu^{II}[Fe^{II}(CN)_{6}]_{x}[Fe^{III}(CN)_{6}]_{(1-x)}$$
 (40)

Embora a presença de um heteroátomo na rede cristalina do hexacianoferrato possibilite a inserção de cátions alcalinos, como também alcalinos terrosos (Wessells,

Huggins, *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2013), hidratados nas posições intersticiais, como observado por Wessells e colaboradores (Wessells, Colin D. *et al.*, 2012), o desempenho, como também, a durabilidade dos filmes da matriz de CuHCF são susceptíveis à espécie a ser intercalada, a figura 30 mostra os perfis potenciométricos de j normalizado por  $j_{máx}$  para diferentes cátions metálicos (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>), com v = 5 mV s<sup>-1</sup>. Observa-se que além de diferentes perfis voltamétricos, as diferentes espécies apresentam diferentes potenciais intercalação no filme de CuHCF.



Figura 30: Perfil voltamétrico do filme de CuHCF para diferentes íons metálicos: (---) NaCl 0,100 M, (---) LiClO<sub>4</sub> 0,100 M, (---) CaCl<sub>2</sub> 0,05 M, (---) MgSO<sub>4</sub> 0,05 M e (----) KCl 0,100 M, em pH = 6 e com v = 5 mV s<sup>-1</sup>.

A tabela 4 apresenta os valores de potenciais de picos, anódicos ( $E_{pa}$ ) e catódicos ( $E_{pc}$ ), além do valor de separação ( $\Delta E_p = Ep_a - Ep_c$ ) e da média dos potenciais de pico ( $E_m = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$ ) para cada par redox, como também o raio iônico das espécies e energia livre de hidratação ( $\Delta G_h$ ) para os metais alcalinos. Entre os metais monovalentes, é possível observar que embora o íon Li<sup>+</sup> possua menor raio iônico que Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, o mesmo apresenta maior energia de hidratação, este fato proporciona os menores valores

de  $\Delta E_p$ , inserção/extração do íon na matriz. Entre os metais alcalinos terrosos esta análise também é verdadeira, o íon Ca<sup>2+</sup> apresenta menor raio iônico, porém maior  $\Delta G_h$ em relação ao Mg<sup>2+</sup>, aspecto este refletido nos perfis voltamétricos, e nos valores de  $\Delta E_p$ .

Tabela 4: Valores de  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $\Delta E_p$ ,  $E_f$ , raio iônico e  $\Delta G_h$  para os diferentes cátions usados na figura 29. Adaptado de (Scholz e Dostal, 1996; Jiao *et al.*, 2006; Lee, 2006; Mahler e Persson, 2012).

Cátions	E <sub>pa</sub>	Epc	Em	$\Delta \mathbf{E_p}$	Raio iônico (Å)	$\Delta G_h (kJ mol^{-1})$
Li⁺	0,180	0,114	0,147	0,066	0,79	-114,6
Na⁺	0,117	0,104	0,110	0,013	1,07	-89,7
K <sup>+</sup>	0,274	0,256	0,265	0,018	1,38	-73,5
Mg <sup>2+</sup>	0,166	0,107	0,136	0,059	0,72	-1822
Ca <sup>2+</sup>	0,211	0,187	0,199	0,024	1,00	-1495

Por fim, o íon  $K^+$  apresenta o menor valor de  $\Delta G_h$  entre as espécies discutidas, este fato proporciona menores sobrepotenciais de inserção/extração os quais geram menor desgaste na matriz, adicionalmente, possui maior valor da média do par de picos para a reação eletroquímica, o que promove maior força eletromotriz quando o eletrodo de CuHCF é acoplado ao de PMA/PAH/PEDOT-PSS (etapa IV), a junção destas características permite maximizar o trabalho realizado pelo sistema proposto. Desta forma, objetivando aproximar-se da condição idealizada da máquina ácido-base fotoassistida, optou-se por realizar os experimentos de prova de conceito com o íon K<sup>+</sup>. A ciclabilidade do filme foi estudada mediante voltametria cíclica, as figuras 31a-b apresentam o primeiro, o centésimo e ciclos voltamétricos múltiplos de dez para o filme de CuHCF em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com v = 10 mV s<sup>-1</sup>. A eficiência coulômbica permaneceu em 99,99% entre o primeiro e o centésimo ciclo. É possível inferir que o processo de crescimento, aliado ao tratamento térmico aplicado, possibilitou a confecção de filmes que se mostraram estáveis e eletroquimicamente ativos, além de apresentarem baixos sobrepotenciais associados aos processos de inserção/extração do íon na matriz ao longo de repetidos ciclos. Estas características são satisfatórias para a utilização do filme no sistema proposto, sendo que a estabilidade e os baixos sobrepotenciais apresentados são importantes para maximizar a energia armazenada nos processos de carga/descarga.



Figura 31: (a-b) (**■**) Primeiro, ( $\Box$ ) centésimo e (---) ciclos voltamétricos múltiplos de 10 para o filme de CuHCF em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com v = 10 mV s<sup>-1</sup>.

Realizou-se a simulação experimental da neutralização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com a adição de KOH 0,05 M, por meio da troca de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, por soluções com menores concentrações de prótons e com a concentração de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fixada em 0,05 M. Está condição se deve ao fato de que a maior parte da concentração de prótons é consumida de pH = 1 a 2. A figura 32 mostra o perfil potenciodinâmico de j normalizada por  $j_{máx}$  para o filme de CuHCF em soluções eletrolíticas com diferentes pHs. Através destes voltamogramas, é possível verificar que o valor médio do par redox I-II variou 63 mV, de 0,205 a 0,268 V, quando a concentração de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mudou de 5 para 50 mM, ou seja de  $-\log[K^+] = 2$  para  $-\log[K^+] = 1$ , valor próximo aos 59 mV por unidade logarítmica, a 298 K, esperados pela equação de Nernst para a inserção do íon alcalino no filme fino de CuHCF (Bard e Faulkner, 2001; Wessells, Colin D. *et al.*, 2012). Observa-se também que entre pH = 2 e 6, quando a concentração de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permaneceu constante, o potencial médio de pico permaneceu praticamente inalterado sugerindo que a matriz não é sensível a variação concentração de prótons nas condições estudadas.



Figura 32: Perfil voltamétrico do filme fino de CuHCF em (**■**) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, e com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M em pH = ( $\square$ ) 2, (**●**) 3, ( $\bigcirc$ ) 4, (**▲**) 5 e ( $\triangle$ ) 6. v = 5 mV s<sup>-1</sup>.

Com o intuito de comprovar a seletividade da matriz de CuHCF ao íon K<sup>+</sup>, nas condições experimentais estudadas, foram realizados experimentos de microbalança eletroquímica à cristal de quartzo (MECQ) nas soluções eletrolíticas de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, em pH = 6, e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, as quais são mostradas nas figuras 33a-b, respectivamente.



Figura 33: Variação de massa em função da carga de redução para a matriz de CuHCF em a)  $K_2SO_4 0,05 \text{ M}$ , pH = 6, e em b)  $H_2SO_4 0,05 \text{ M}$  com  $K_2SO_4 0,005 \text{ M}$ . v = 5 mV s<sup>-1</sup>.

Variações da frequência de vibração do cristal piezoelétrico são transformadas em variações de massa através da Equação de Sauerbrey (Sauerbrey, 1959):

$$\Delta f = -K\Delta m \tag{41}$$

onde  $\Delta f$  é a variação de frequência,  $\Delta m$  a variação de massa e K é a constante de Sauerbrey.

Por meio da análise das curvas de variação de massa em função da carga de redução da matriz, foi possível obter o coeficiente angular de 78,5 g C<sup>-1</sup>, em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (pH = 6), o qual corresponde a inserção de um íon K<sup>+</sup> dihidratado. Enquanto que para a solução eletrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M o valor obtido foi de 57,2 g C<sup>-1</sup> correspondendo à inserção de um íon K<sup>+</sup> monohidratado.

Medidas de EIE foram realizadas em potenciais *dc* nas soluções eletrolíticas de  $H_2SO_4 0,05$  M com  $K_2SO_4 0,005$  M, e de  $K_2SO_4 0,05$  M (pH = 6), cujos diagramas de Nyquist são mostrados nas figuras 34a-b, respectivamente, enquanto que a figura 34c apresenta o CEE utilizado no fitting. A análise de medidas no domínio de frequência ajuda a melhor compreender em quais condições a matriz proporciona maiores sobrepotenciais, de forma a permitir otimizações do sistema eletroquímico e maximizar sua eficiência. O semicírculo em altas frequências está relacionado à resistência da matriz, enquanto que o semicírculo em frequências intermediárias se refere à transferência do íon K<sup>+</sup> na interface, não obstante, os processos em baixas frequências estão associados à difusão finita e semi-infinta.





c)

Figura 34: Diagramas de Nyquist para o filme fino de CuHCF a) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com  $K_2$ SO<sub>4</sub> 0,005 M, e com E = 0,140 V, e b) em  $K_2$ SO<sub>4</sub> 0,05 M, e com E = 0,250 V. c) Circuito elétrico equivalente utilizado para representar o sistema. Figuras inseridas: diagramas de Bode. (**■**) Experimental e (□) ajuste.

De acordo com a Equação 40, o mecanismo para inserção dos íons  $K^+$  foi proposto, de forma que a transferência do íon potássio da solução para a interface, e

subsequente formação do par íon-elétron  $(K^+, e^-)_i$ , é representada pela Eq. 42, enquanto que a difusão deste par dentro da matriz é expressa na Eq. 43.

$$\mathbf{K}^{+} + \mathbf{e}^{-} \longrightarrow (\mathbf{K}^{+}, \mathbf{e}^{-})_{\mathbf{i}} \tag{42}$$

$$(\mathbf{K}^+, \mathbf{e}^-)_i \to (\mathbf{K}^+, \mathbf{e}^-)_s \tag{43}$$

O filme não apresentou difusão semi-infinita em meio neutro (figura 34b), de forma que se recorreu à Equação 37. A diferença de magnitude entre os valores de  $C_L$  e das outras capacitâncias,  $C_{sc}$  e  $C_{dl}$ , informa que os processos faradaicos contribuem de forma majoritária para as densidades de correntes observadas nos processos eletroquímicos. A partir da análise dos valores dos coeficientes  $D_C$  e  $D_{K^+}$  obtidos, podese inferir que a alta mobilidade do elétron, no mecanismo de compensação de carga, é responsável pela aceleração do íon K<sup>+</sup> durante a difusão do par (K<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>)<sub>i</sub> dentro da matriz hospedeira. Não obstante, os valores de  $R_{ct}$  e  $D_{K^+}$  para meio ácido indicam que a lenta difusão do íon, aliada à lenta transferência do íon na interface, são responsáveis pelos maiores sobrepotenciais, e consequente, dissipação de energia nos processos eletroquímicos envolvendo esta matriz em meio ácido (Bruce, 1995; Kahlert *et al.*, 1998).

	pH = 1 (E = 0,14 V)	pH = 6 (E = 0,25 V)
C <sub>sc</sub> /µF cm <sup>-2</sup>	2,0	2,0
$R_s/\Omega \text{ cm}^{-2}$	48,5	55
$R_{\Omega}/\Omega \text{ cm}^{-2}$	2	1
$R_{ct}/\Omega$ cm <sup>-2</sup>	480	8,5
C <sub>dl</sub> / μF cm <sup>-2</sup>	10	20
$C_L / mF cm^{-2}$	2,13	12,0
$R_L / \Omega \ cm^{-2}$	-	3,7
$D_{\rm C}$ / $10^{-9}$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0,9	3
$D_{K^+}/10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	0,018	0,6
W <sup>-1</sup>	0,02	0,2
β	0,95	0,9
γ	0,89	0,7
e	0,018	0,005

Tabela 5: Parâmetros cinéticos do filme de CuHCF obtidos a partir do fitting do circuito equivalente da figura 34c.

As figuras 35a-b apresentam as curvas de eletrorredução e eletro-oxidação do filme de CuHCF em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M (pH = 6), respectivamente, com diferentes densidades de correntes (5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>). A carga associada ao processo de eletro-inserção do íon K<sup>+</sup> variou de 2,25 para 2,08 mC cm<sup>-2</sup>, enquanto que a carga relacionada com o processo de eletro-extração deslocou-se de 2,16 para 2,05, mC cm<sup>-2</sup> quando a densidade de corrente mudou de 5 para 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.



Figura 35: (a) (c) Curvas de eletrorredução e de (b) (d) eletro-oxidação para o filme fino de CuHCF em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, respectivamente, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

As curvas de eletrorredução e eletro-oxidação da matriz de CuHCF na solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  0,05 M e  $K_2SO_4$  0,005 M são mostradas nas figuras 35c-d, respectivamente, com j = 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. A carga associada ao processo de eletro-inserção do íon K<sup>+</sup> variou de 1,50 para 1,45 mC cm<sup>-2</sup>, enquanto que a carga relacionada com o processo de eletro-extração deslocou-se de 1,48 para 1,40 mC cm<sup>-2</sup> quando a densidade de corrente mudou de 5 para 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Em concordância com os dados obtidos através da EIE, no meio ácido, com baixa concentração de íons K<sup>+</sup>, a resistência de transferência de carga é mais alta que no meio neutro, com alta

concentração de  $K^+$ , resultando em maior irreversibilidade prática e maiores sobrepotenciais associados aos processos de eletro-inserção/eletro-extração destes íons.

## 4.2.4. O eletrodo de platina

O perfil voltamétrico do eletrodo de platina foi realizado na solução eletrolítica desairada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M com v = 50 mV s<sup>-1</sup>. A figura 36 mostra o voltamograma característico deste material, por meio deste foi possível obter a área real do eletrodo, 1,6 cm<sup>2</sup>, através da carga de hidrogênio adsorvido na superfície do mesmo (Trasatti e Petrii, 1992; Ragoisha *et al.*, 2008; Furuya *et al.*, 2015).



Figura 36: Perfil voltamétrico do eletrodo de platina policristalina em  $H_2SO_4$  0,05 M, com  $K_2SO_4$  0,005 M, com v = 50 mV s<sup>-1</sup>.

Medidas de EIE foram realizadas com o intuito de, mediante comparação com os parâmetros obtidos para os outros eletrodos, identificar quais etapas apresentam maiores sobrepotenciais e, assim, tentar maximizar a energia produzida pela máquina ácido-base foto-assistida. A figura 37a apresenta o diagrama de Nyquist para o eletrodo de platina no potencial *dc* de 0,22 V (vs Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na solução eletrolítica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, saturada de O<sub>2</sub>. O semicírculo apresentado no plano complexo é formado pela resistência de transferência de carga e pelo elemento de fase constante (Itagaki *et al.*, 2003).



Figura 37: a) Diagramas de Nyquist para o eletrodo de platina policristalina em  $H_2SO_4$ 0,05 M com  $K_2SO_4$  0,005 M, e com E = 0,220 V. b) Circuito elétrico equivalente utilizado para representar o sistema. Figura inserida: diagrama de Bode. ( $\blacksquare$ ) Experimental e ( $\Box$ ) ajuste.

Através do CEE apresentado na figura 37b, foi possível a obtenção dos parâmetros cinéticos descritos na tabela 6. A presença do CPE no circuito é responsável pelo efeito de achatamento do semicírculo. Nota-se que o valor de  $R_{ct}$  encontra-se na magnitude do obtido para o eletrodo de TiO<sub>2</sub>, e bastante elevando quando comparado aos valores obtidos para as matrizes de intercalação usadas no sistema, sendo desta forma o componente limitante da etapa V. Não obstante, é possível inferir que o

processo interfacial de transferência de carga, nas reações de RRO e de RDO, é a etapa mais lenta de todos os processos eletroquímicos que ocorrem na máquina ácido-base foto-assistida.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos do eletrodo de platina policristalina obtidos a partir do fitting do circuito equivalente da figura 36c.

	$R_s/\Omega \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct}/k\Omega \ cm^{-2}$	Q/µF s <sup>n-1</sup>	β	e
E = 0,22 V	7,6	6,4	0,8	0,9	0,014

A figura 38 apresenta as curvas de RRO realizadas no eletrodo de platina em  $H_2SO_4 \ 0.05 \ M \ e \ K_2SO_4 \ 0.005 \ M$ , saturada com  $O_2$ , com j = 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Observa-se que o início do platô potenciométrico correspondente à reação variou 100 mV negativamente, de 0.219 para 0.119 V, quando a densidade de corrente aplicada mudou de 5 para 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Isto nos informa que baixas densidades de corrente são necessárias para maximizar o trabalho produzido pela máquina.



Figura 38: Curvas de RRO para o eletrodo de platina policristalina em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, respectivamente, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

#### 4.3. Prova de conceito etapa II

Nesta etapa realiza-se a eletro-inserção de prótons na matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS concomitantemente à RDO no foto-ânodo irradiado por UV. A partir das curvas de eletro-oxidação do filme de TiO<sub>2</sub> e eletrorredução da matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS apresentadas nas figuras 27 e 23a, respectivamente, construiu-se a figura 39 na qual são apresentadas as curvas de descarga para a etapa II da máquina ácido-base foto-assistida. Estas curvas fornecem os valores de trabalho de 24,3, -77,6, -105,5 e -127,7 kJ por mol de próton eletro-inserido sob 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Os valores negativos indicam que uma fonte externa de energia elétrica deve ser utilizada para promover as reações eletroquímicas.



Figura 39: Curvas de descarga da etapa II da máquina ácido-base foto-assistida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

### 4.4. Prova de conceito etapa IV

Após a etapa II, o sistema é aberto para a adição da base e, consequente, neutralização do meio no processo em que se configura a etapa III. Em seguida, o eletrodo de TiO<sub>2</sub> é substituído por um eletrodo (positivo) para a eletro-inserção dos íons alcalinos provenientes da base, de forma simultânea ocorre a eletro-extração de prótons do filme PMA/PAH/PEDOT-PSS, agora sendo eletrodo negativo. A partir das curvas de eletrorredução da matriz de CuHCF e de eletro-oxidação da matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS apresentadas nas figura 35a e 24a, respectivamente, construíram-se as curvas de descarga para os sistema na etapa IV, apresentadas na figura 40. O trabalho realizado nesta configuração foi de 79,8, 81,3, 81,6, e 80,4 kJ por mol de íon eletro-inserido, sob j = 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, respectivamente.



Figura 40: Curvas de descarga da etapa IV da máquina ácido-base foto-assistida em  $K_2SO_4 0,005 \text{ M}, \text{pH} = 6, \text{ com } \text{j} = (\blacksquare) 5, (\Box) 10, (\bullet) 20, \text{ e} (\circ) 50 \,\mu\text{A cm}^{-2}.$ 

## 4.5. Prova de conceito etapa V

Após a etapa anterior, a solução neutralizada é descartada em um ambiente adequado, e adiciona-se uma nova solução ácida na célula eletroquímica. O eletrodo de PMA/PAH/PEDOT-PSS é substituído pelo eletrodo de platina, no qual é realizada a RRO simultaneamente à eletro-extração dos íons K<sup>+</sup> na matriz de CuHCF. Partindo das curvas de eletro-oxidação do filme de CuHCF e de eletrorredução do eletrodo de Pt, figuras 35d e 38, respectivamente, foi possível construir as curvas de descarga para a etapa V da máquina, as quais são apresentadas na figura 41. Nesta configuração, w foi de 2,5, -4,3, -9,0, e -15,4 kJ por mol de íon eletro-inserido com j = 5, 10, 20, e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, respectivamente.



Figura 41: Curvas de descarga da etapa V da máquina ácido-base foto-assistida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20, e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

### 4.6. Prova de conceito máquina completa

A figura 42a apresenta as curvas de descarga, normalizadas por  $q_{máx}$ , para a máquina ácido-base foto-assistida completa, com j = 5 µA cm<sup>-2</sup>. Nestas condições, o sistema produziu um trabalho total de 108 kJ por mol de íon eletro-inserido, o qual representou uma eficiência de  $\varepsilon_{mac} = 71,0$  % para as condições experimentais usadas. A figura 42b apresenta o trabalho produzido pela máquina, assim como, a contribuição de cada uma das etapas em função da densidade de corrente aplicada. Observa-se que a dependência da energia com a corrente se deve, principalmente, à etapa envolvendo a RDO. Os valores positivos indicam a energia elétrica produzida pela máquina sem a necessidade de uma fonte externa de energia elétrica, a qual se encontra limitada a

correntes menores que 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Correntes mais altas poderiam produzir uma quantidade maior de trabalho com a utilização de um foto-ânodo com melhor atividade em meio ácido.



Figura 42: a) Curvas de descarga para as etapas (**■**) II, (**□**) IV e ( $\circ$ ) V da máquina ácidobase foto-assistida, com j = 5 µA cm<sup>-2</sup>. b) Trabalho elétrico em função da densidade de corrente aplicada para as etapas (**▲**) II, (**■**) IV e (**●**) V, e também ( $\diamondsuit$ ) para o sistema completo.

A variação de prótons, e íons alcalinos, nas soluções eletrolíticas, além da eletroinserção/eletro-extração de prótons e potássio nas matrizes de PMA/PAH/PEDOT-PSS e CuHCF, respectivamente, possibilitaram que os processos de eletro-oxidação (em meio menos concentrado) ocorresse em um potencial menor do que o processo de eletrorredução (em meio concentrado). A variação de potencial, em função da concentração das espécies, também contribuiu para o armazenamento de energia entrópica, pois prótons e íons potássio foram removidos das soluções concentradas e adicionadas nas soluções diluídas. Através da Equação 27 e das curvas de eletro-inserção e eletro-extração, de prótons (figuras 23a e 24a, respectivamente) e potássio (figuras 35a e 35d, respectivamente) é possível identificar essas contribuições. A energia armazenada relacionada à variação de atividade de prótons e íons K<sup>+</sup> foi de 24,2 e 4,31 kJ por mol de íon eletro-inserido a 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Outra contribuição para o trabalho produzido é a energia convertida a partir da radiação UV, obtida a partir das curvas de RDO e RRO apresentadas nas figuras 27 e 38, respectivamente, a qual computa 79,7 kJ por mol de prótons gerados ou consumidos. Desta forma, a energia proveniente da neutralização correspondeu a 26%, valor que poderia ser maior mediante menor intensidade de irradiação da luz UV, entretanto a alta intensidade utilizada serviu para demonstrar a viabilidade do sistema.

O ganho de energia promovido por este sistema em relação a outros que utilizam gradientes iônicos está associado à conversão da energia foto-eletroquímica, embora o filme de TiO<sub>2</sub> tenha apresentado baixa eficiência de conversão no meio ácido ( $\varepsilon_{pw} = 0,40\%$ ). Adicionalmente, a utilização da foto-oxidação da água juntamente com a eletro-inserção de prótons dispensou a necessidade de uma fonte externa utilizada em sistemas similares. For exemplo, os sistemas de CapMix e BME proveram valores de energia próximos a 1,6 e 2,5 kJ dm<sup>-3</sup> de água, respectivamente, enquanto que a máquina ácidobase foto-assistida chegou a 10,8 kJ dm<sup>-3</sup> de solução neutralizada (Brogioli, 2009; La Mantia *et al.*, 2011; Facci *et al.*, 2014; Gomes *et al.*, 2015; Morais *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2017; Morais, W. G. *et al.*, 2018).

# Capítulo V

# 5. Máquina Ácido-Base Foto-Assistida - Configuração II

Uma nova configuração do sistema exposto no capítulo anterior foi pensada como forma de obter uma melhor eficiência, assim como aumentar o trabalho produzido. Nesta abordagem busca-se reduzir o número de etapas do sistema, aspecto este que promove menor rendimento dos eletrodos, além de dificuldades inerentes a sua aplicação prática, como também utilizar o foto-ânodo em uma condição na qual sua atividade fotocatalítica seja favorecida.

# 5.1. Princípio de funcionamento e tratamento termodinâmico

Nesta configuração, a máquina opera entre os reservatórios ácido e básico em quatro etapas: duas etapas com o sistema aberto para a entrada do ácido e da base, e dois processos eletroquímicos. Uma matriz para intercalação de íons alcalinos, um fotoânodo para RDO e um catalisador para RRO constituem o sistema, o qual opera na seguinte sequência: na etapa I o sistema é aberto para a entrada da solução ácida na célula eletroquímica; na etapa II, ocorre a RRO no catalisador, enquanto que no outro eletrodo, a matriz hospedeira, é realizada a eletro-extração dos íons alcalinos; após, na etapa III, o sistema é aberto para adição da base; em seguida, na etapa IV, realiza-se a eletro-inserção dos íons alcalinos, no eletrodo seletivo, concomitantemente com a RDO no foto-ânodo. A solução neutralizada resultante pode ser descartada em um ambiente adequado, enquanto que outra solução ácida pode ser adicionada ao sistema reiniciando o ciclo. Após o processo ser completo, energia é armazenada devido à conversão fotoeletroquímica e á variação entrópica associada à mudança na concentração dos íons. A figura 43 apresenta a representação esquemática desta máquina.



Figura 43: Esquema ilustrado do funcionamento da máquina ácido-base.

As reações eletroquímicas presentes no sistema são as seguintes:

Etapa II:  $KM_1 \rightarrow M_1 + K^+ + e^-$  (eletrodo negativo) (44)

Etapa IV:  $hv + \frac{1}{2} H_2 O \rightarrow \frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^-$  (eletrodo negativo) (46)

$$M_1 + K^+ + e^- \rightarrow KM_1$$
 (eletrodo positivo) (47)

A partir das Equações 44 e 47, é possível expressar o trabalho máximo de neutralização como sendo:

$$w_{max,neut} = -F(E_{rxn,K^{+}}^{a} + E_{rxn,K^{+}}^{n}) = -F\Delta V_{neut} = -RT \ln\left(\frac{a_{K^{+}}^{n}}{a_{K^{+}}^{a}}\right)$$
(48)

Adicionalmente, o trabalho total por mol de íon eletro-inserido, proveniente das etapas II ( $w_1$ ) e IV ( $w_2$ ), da máquina ácido-base foto-assistida e sua eficiência, podem ser estimados a partir da Equação 49, enquanto que a eficiência da foto-oxidação será expressa pela Equação 29.

$$\varepsilon_{\text{mac}} = \frac{w_1 + w_2}{w_{\text{máx,neut}} + 1,23F} = \frac{\int E_1(q_1) dq_1 + \int E_2(q_2) dq_2}{w_{\text{máx,neut}} + 1,23F}$$
(49)

em que os subscritos "1" e "2" representam o potencial e a carga das etapas II e IV, respectivamente.

# 5.1.1. A matriz de CuHCF

Dado que as condições experimentais são idênticas ao sistema anterior, as curvas de eletrorredução e eletro-oxidação do filme de CuHCF foram obtidas nas soluções eletrolíticas de  $H_2SO_4$  0,05 M com  $K_2SO_4$  0,005 M, e em pH = 2, 3, 4, 5 e 6 com  $K_2SO_4$  0,05 M e j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, estas curvas estão presentes nas figura 44a-b, respectivamente. Observa-se que o platô potenciométrico variou 61 mV com a variação da atividade do íon potássio, em concordância com o comportamento Nernstiano de 59 mV por unidade logarítmica para estas matrizes (Bard e Faulkner, 2001; Wessells, Colin D. *et al.*, 2012).



Figura 44: Curvas de a) eletrorredução e b) eletro-oxidação do filme de CuHCF nas soluções de (**■**) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, e de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M em pH = ( $\square$ ) 2,1 (•) 3,2 ( $\circ$ ) 4,0 (**▲**) 5,1 e ( $\Delta$ ) 6,2 com j = 10 µA cm<sup>-2</sup>.

5.1.2. O eletrodo de  $TiO_2$ 

Curvas de RDO no filme de TiO<sub>2</sub> em diferentes densidades de correntes (5, 10, 20, 50 e 100  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>), em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, são mostradas na figura 45a. A figura 45b apresenta curvas de RDO em soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de próton e íon K<sup>+</sup>, j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Quando a etapa envolvendo a RDO é realizada em meio neutro, o platô potenciométrico encontra-se com valor mais negativo que no caso do meio ácido, desta forma o trabalho útil obtido tornasse maior devido à diferença de potencial em relação ao processo de eletro-inserção de íons K<sup>+</sup> na matriz de

CuHCF. Adicionalmente, o filme de TiO<sub>2</sub> apresenta melhor atividade fotocatalítica em uma faixa de pH  $\geq$  3, permitindo desta forma utilizar maiores densidades de correntes nos processos de carga/descarga.



Figura 45: a) Curvas de RDO no filme de TiO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, com j = (**n**) 5, (**n**) 10, (**o**) 20, (**o**) 50 e (**A**) 100  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. b) Curvas de RDO no filme de TiO<sub>2</sub> em (**n**) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, e em pH = (**n**) 2,1 (**o**) 3,2 (**o**) 4,0 (**A**) 5,1 e (**A**) 6,2 com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

# 5.1.3. O eletrodo de platina policristalina

Curvas de RRO no eletrodo de platina em diferentes densidades de correntes (5, 10, 20, 50 e 100  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>), em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, são mostradas na figura 46a. A figura 46b apresenta curvas de RRO em soluções eletrolíticas com diferentes concentrações de próton e íon K<sup>+</sup>, j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Como já observado na configuração

anterior, baixas densidades de correntes possibilitam que o platô potenciométrico ocorra em potenciais mais positivos, enquanto que a atividade catalítica do eletrodo diminui com o aumento do pH. Estas curvas são utilizadas na etapa IV do sistema proposto, e contribuem para avaliar o trabalho produzido pelo sistema em diferentes soluções mediante variação da atividade de prótons na célula eletroquímica.



Figura 46: a) Curvas de RRO no eletrodo de platina em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, com j = (**n**) 5, (**n**) 10, (**•**) 20, (**•**) 50 e (**▲**) 100  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. b) Curvas de RRO no eletrodo de platina em (**n**) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, e em pH = (**n**) 2,1 (**•**) 3,2 (**•**) 4,0 (**▲**) 5,1 e (**Δ**) 6,2 com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

### 5.2. Prova de conceito

A partir das curvas de eletro-oxidação do filme de CuHCF e de RRO, apresentadas nas figuras 44b e 46b, respectivamente, foi possível construir as curvas de descarga para a célula unitária da etapa II. A figura 47a apresenta essas curvas em função do pH da solução, com j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Nestas condições, o trabalho (w<sub>1</sub>) produzido foi de 8,95, -8,88, -14,2, -23,3, -48,3 e -50,2 kJ por mol de íon eletro inserido, para pH =  $1,3, 2,1, 3,2, 4,0, 5,1 \in 6,2$ , respectivamente. A figura 47b apresenta as curva de descarga para a célula unitária da etapa IV, obtida através das curvas de eletrorredução do filme de CuHCF e de RDO, mostradas nas figuras 44a e 45b, respectivamente. O trabalho (w<sub>2</sub>) produzido nesta etapa foi de 15,0, 53,0, 101,6, 105,3, 107,6, 116,5 kJ por mol de íon eletro-inserido, para pH = 1,3, 2,1, 3,2, 4,0, 5,1 e 6,2, respectivamente. A figura 46c apresenta, além dos trabalhos produzidos separadamente em cada etapa, o trabalho total do sistema  $(w_1 + w_2)$  caso as etapas sejam realizadas no mesmo pH, ou seja, sem o fator de variação entrópica presente. É possível inferir que o catalisador para a RRO é determinante para o trabalho produzido na etapa II, enquanto que o foto-ânodo tem papel predominante na etapa IV. Diferentemente ao que ocorria na configuração I da máquina, a etapa envolvendo a RDO apresenta uma contribuição muito mais significativa para o trabalho final obtido.



Figure 47: Curvas de descarga para a célula unitária nas etapas a) II e b) IV em (**n**) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, e em pH = ( $\Box$ ) 2,1 (**•**) 3,2 ( $\circ$ ) 4,0 (**▲**) 5,1 e ( $\Delta$ ) 6,2 com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M e j = 10 µA cm<sup>-2</sup>. c) Trabalho elétrico em função do pH da (**n**) RRO, (**•**) RDO e ( $\Diamond$ ) sistema completo.

A figura 48 ilustra o trabalho realizado pela máquina ácido-base foto-assistida em todas as combinações de pH para as duas etapas, construída a partir das curvas apresentadas nas figuras 44a-b, 45b e 46b. A contribuição associada à variação entrópica pode ser identificada entre o pH = 1,3 e 2,1, região em que a concentração dos íons K<sup>+</sup> é alterada. A diminuição do trabalho relacionado à etapa II com o aumento de pH é associado à queda da atividade catalítica do eletrodo de platina, enquanto que a região de pH  $\geq$  3,2 promove um aumento significante do trabalho produzido, especialmente devido ao melhor desempenho do foto-ânodo na etapa IV. Para os experimentos de prova de conceito, a neutralização de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com a adição de KOH 0,05 M gerou 125,5 kJ por mol de íon eletro-inserido, valor que corresponde a  $\varepsilon_{mac} = 82,5 \%$ , com  $\varepsilon_{pw} = 1,8 \%$ .



Figure 48: Trabalho elétrico realizado pela máquina completa em função do pH das soluções nas etapas II e IV.
# Capítulo VI

### 6. Sistema eletroquímico de dessalinização

Considerando que o aprisionamento de íons alcalinos, ânions e prótons nas matrizes hospedeiras pode ser usado para transferi-los de soluções concentradas para soluções diluídas, uma configuração alternativa das máquinas ácido-base fotoassistidas, discutidas anteriormente, foi pensada de forma a realizar um processo de dessalinização. A variação entrópica, relacionada à mudança nas atividades dos íons alcalinos, juntamente com a conversão da energia eletromagnética são utilizadas como força motriz para o processo. Os experimentos de prova de conceito utilizaram soluções diluídas contendo o íon sódio devido a este ser o mais abundante na água do mar.

#### 6.1. Princípio de funcionamento

Este sistema eletroquímico é formado por matrizes seletivas para a inserção/extração de íons sódio (Na<sup>+</sup>), prótons (H<sup>+</sup>) e ânions (X<sup>-</sup>), chamados M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> e M<sub>3</sub>, respectivamente. Além de um foto-ânodo e um catalisador para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) e a Reação de Redução de Oxigênio (RRO), respectivamente. O sistema faz uso de dois reservatórios A e B para as soluções inicial e final, respectivamente. O ciclo eletroquímico consiste em quatro etapas, duas termodinamicamente espontâneas e duas não espontâneas, as quais se sucedem da seguinte forma: no reservatório A (meio neutro e salino) é realizada a eletro-inserção de Na<sup>+</sup> no eletrodo positivo, M<sub>1</sub>, juntamente com a RDO no foto-ânodo irradiado por luz solar, este processo corresponde à Etapa I; ambos os eletrodos são transferidos para o

reservatório B (meio ácido com baixa concentração de Na<sup>+</sup>), o foto-ânodo é substituído pelo catalisador (eletrodo positivo) no qual ocorre a RRO, enquanto que o eletrodo M<sub>1</sub> passa ser eletrodo negativo e realiza a eletro-extração de Na<sup>+</sup>, este processo corresponde à Etapa II; ao final das etapas I e II, o reservatório A se tornará ácido e com baixa concentração de Na<sup>+</sup>, após, os eletrodos são substituídos pelos eletrodos M<sub>2</sub> e M<sub>3</sub> (negativo e positivo, respectivamente), ocorre então a eletro-inserção de H<sup>+</sup> e X<sup>-</sup>, em seus respectivos eletrodos seletivos, no reservatório A (Etapa III); estes eletrodos são transferidos para o reservatório B (após a etapa II, este se encontrará com alta concentração de Na<sup>+</sup>) no qual é realizada a eletro-extração de H<sup>+</sup> e X<sup>-</sup> (Etapa IV). Após completo o ciclo, a solução do reservatório A (neutra e com baixa concentração de Na<sup>+</sup>) poderá ser utilizada em uma aplicação adequada, a solução do reservatório B (ácida e com alta concentração de Na<sup>+</sup>) poderá ser neutralizada e utilizada em outro ciclo de dessalinização. Energia útil é armazenada ao fim do ciclo eletroquímico devido à conversão da radiação eletromagnética em energia química e, também, devido à variação entrópica associada à mudança nas atividades de H<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>. O ciclo operacional pode ser mais bem compreendido com o auxílio da figura 49.



Figura 49. Ilustração das etapas a) I, b) II, c) III e d) IV do sistema eletroquímico de dessalinização. (•) Na<sup>+</sup>, (•) X<sup>-</sup> e ( $\circ$ ) H<sup>+</sup>.

As reações eletroquímicas envolvidas nos eletrodos, positivos e negativos, ao longo das etapas do sistema podem ser apresentadas como sendo:

Etapa I:
$$hv + \frac{1}{2} H_2 O \rightarrow \frac{1}{4} O_2 + H^+$$
(eletrodo negativo)(50) $M_1 + Na^+ + e^- \rightarrow NaM_1$ (eletrodo positivo)(51)Etapa II: $NaM_1 \rightarrow M_1 + Na^+ + e^-$ (eletrodo negativo)(52) $\frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 O$ (eletrodo positivo)(53)Etapa III: $M_2 + H^+ + e^- \rightarrow HM_2$ (eletrodo negativo)(54) $M_3 + X^- \rightarrow XM_3 + e^-$ (eletrodo positivo)(55)Etapa IV: $HM_2 \rightarrow M_2 + H^+ + e^-$ (eletrodo negativo)(56)

$$XM_3 + e^- \rightarrow M_3 + X^-$$
 (eletrodo positivo) (57)

As reações correspondentes às etapas I e II ocorrem de forma termodinamicamente espontânea, enquanto que, no caso das etapas III e IV é necessária a utilização de uma fonte externa de energia elétrica. Contudo, o trabalho produzido nas etapas I e II é maior que o trabalho gasto nas etapas seguintes, III e IV, o que significa que ao fim do processo é possível obter energia. Como prova de conceito, experimentos foram realizados de forma a simular a dessalinização de uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M em pH = 6.

#### 6.1.1. A matriz de CuHCF

O perfil voltamétrico do filme de CuHCF na presença de íons sódio foi apresentado na figura 30. Para avaliar a seletividade do eletrodo pra os íons Na<sup>+</sup>, nas condições experimentais utilizadas, medidas de MECQ foram realizadas nas soluções eletrolíticas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, cujas curvas de variação de massa em função da carga encontram-se nas figuras 50a-b, respectivamente.



Figura 50: Variação de massa em função da carga de redução para a matriz de CuHCF em a)  $Na_2SO_4 0,05 \text{ M}$ , pH = 6, e em b)  $H_2SO_4 0,05 \text{ M}$  com  $Na_2SO_4 0,005 \text{ M}$ . v = 5 mV s<sup>-1</sup>.

A partir desses resultados, e com a utilização da Equação 41, foi possível determinar quais espécies são responsáveis pela variação de massa no filme durante os processos de eletrorredução e eletro-oxidação. Os valores de coeficiente angular encontrados foram de  $6,55 \times 10^{-4}$  g C<sup>-1</sup>, para a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, e  $2,37 \times 10^{-4}$  g C<sup>-1</sup>, para a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, estes valores correspondem às variações de massa de 22,9 (íon Na<sup>+</sup>) e 63,2 g mol<sup>-1</sup> (íon Na<sup>+</sup> dihidratado), respectivamente. É possível então inferir que os processos de compensação de carga para a matriz estão associados à inserção/extração de íons sódio, não constando a inserção de prótons.

As figuras 51a-b apresentam as curvas de eletrorredução e eletro-oxidação da matriz de CuHCF, normalizadas por  $q_{máx}$ , nas soluções eletrolíticas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, respectivamente, com j = 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. É possível observar que o platô potenciométrico desloca-se 63,7 mV com a variação na concentração de íons Na<sup>+</sup>, valor próximo aos 59 mV esperados para estas matrizes (Bard e Faulkner, 2001; Wessells, Colin D. *et al.*, 2012). Estas curvas serão usadas posteriormente para o cálculo do trabalho produzido pelo sistema.



Figura 51: Curvas de ( $\blacksquare$ ) eletrorredução e ( $\square$ ) eletro-oxidação do filme fino de CuHCF em: a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6; e em b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M. j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

#### 6.1.2. O eletrodo de $TiO_2$

Curvas de foto-oxidação do filme de TiO<sub>2</sub>, sob irradiação de luz UV, foram obtidas na solução eletrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, com diferentes densidades de correntes, j = 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, estas curvas encontram-se na figura 52. O comportamento do filme nestas condições é semelhante ao já discutido anteriormente (sessão 5.3). Em meio menos ácido a atividade fotocatalítica do mesmo possibilita a utilização de densidades corrente maiores, porém estas são limitadas pelas etapas de RRO e dos processos com a matriz de CuHCF.



Figura 52: Curvas de foto-oxidação do filme de TiO<sub>2</sub> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, pH = 6, com j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\Box$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20 e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

#### 6.1.3. O eletrodo de platina policristalina

A figura 53 mostra as curvas de RRO no eletrodo de platina obtidas na solução eletrolítica de  $H_2SO_4$  0,05 M com  $Na_2SO_4$  0,005 M, com j = 5, 10, 20 e 50  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. A utilização de baixas densidades de correntes na etapa II, a qual envolve a RRO, se deu para maximizar o trabalho realizado pelo sistema, garantindo assim que o potencial em

que ocorre a RRO se encontre, em sua maior parte, mais positivo que o potencial correspondente ao processo de eletro-extração de íons Na<sup>+</sup> na matriz de CuHCF.



Figura 53: Curvas de RRO em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M. j = ( $\blacksquare$ ) 5, ( $\square$ ) 10, ( $\bullet$ ) 20 e ( $\circ$ ) 50 µA cm<sup>-2</sup>.

#### 6.1.4. A matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS e o eletrodo de PEDOT

As curvas de eletrorredução e eletro-oxidação dos filmes de PEDOT e de PMA/PAH/PEDOT-PSS, normalizadas por  $q_{máx}$ , em uma solução de  $H_2SO_4$  0,05 M com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, são apresentadas nas figuras 54a-b, respectivamente, com j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Como discutido anteriormente, estes eletrodos apresentam seletividade para a eletro-inserção/eletro-extração de prótons e ânions, durante os processos de compensação de carga, portanto a variação da atividade de íons Na<sup>+</sup> não promove variação de potencial como o caso da matriz de CuHCF (Toth *et al.*, 2012; Ding *et al.*, 2014).



Figura 54: Curvas de ( $\Box$ ) eletrorredução e ( $\blacksquare$ ) eletro-oxidação dos filmes de a) PEDOT eletrossintetizado e de b) PMA/PAH/PEDOT-PSS em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M, com j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

#### 6.2. Prova de conceito

A partir das curvas de eletrorredução, e eletro-oxidação, descritas anteriormente, construíram-se as curvas de carga e descarga correspondentes às etapas do sistema eletroquímico de dessalinização, a figura 55 sumariza estas curvas. Ao final do ciclo, o trabalho produzido pelo sistema foi de 105,6 kJ por mol de íon eletro-inserido, computando 107,8, 3,13 e -5,34 kJ mol<sup>-1</sup> provenientes das etapas I, II e III-IV, respectivamente, com j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.



Figura 55: Curvas de descarga referentes às etapas (•) I, (•) II, (•) III e ( $\Box$ ) IV, com j = 10  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>.

A variação entrópica oriunda das mudanças de atividades dos íons alcalinos, aliada ao processo de fotossíntese artificial interrompido, permitiu que as etapas de eletro-inserção/eletro-extração na matriz de CuHCF ocorressem em diferentes potenciais, possibilitando que o sistema de dessalinização produzisse trabalho, de forma semelhante a sistemas capacitivos (Pasta *et al.*, 2012; Nam e Choi, 2017). Prótons gerados durante a RDO podem alterar o pH do reservatório A, sendo posteriormente removidos por meio da matriz de PMA/PAH/PEDOT-PSS, enquanto que a salmoura produzida no reservatório B terá pH < 6, a qual pode ser neutralizada e submetida a um novo ciclo. Por fim, o trabalho realizado pelo sistema, juntamente com a não necessidade de membrana, pode ser usado para compensar a energia necessária ao processo de dessalinização.

# Capítulo VII

## 7. Considerações finais

A produção de trabalho elétrico, a partir da neutralização de soluções ácidas, foi possível mediante utilização do sistema intitulado "Máquina Ácido-Base". Este sistema utiliza eletrodos de intercalação seletivos para, após processos de carga/descarga, converter a EGS a partir da variação na atividade de prótons. O tratamento termodinâmico possibilitou estimar o trabalho máximo a ser realizado pelo sistema, assim como a eficiência obtida ao final do ciclo eletroquímico. A utilização do método LbL na confecção de filmes automontados PMA, juntamente com PAH e PEDOT-PSS, permitiu que a solubilidade deste material em meio neutro fosse superada, possibilitando sua aplicação como eletrodo seletivo a inserção/extração de prótons. O processo de eletrossíntese do PEDOT possibilitou a confecção de um eletrodo para a intercalação de ânions, e sua utilização em uma célula unitária com o eletrodo a base de PMA. Experimentos de prova de conceito possibilitaram a obtenção de 31,2 kJ por mol de próton eletro-inserido, com eficiência de 55,8%, durante a neutralização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com adição de KOH 0,05 M em condições isotérmicas. Uma condição adiabática foi simulada experimentalmente, na qual um valor de energia de 816 J mol<sup>-1</sup> foi obtido mediante variação de 20,1 K.

Como forma de maximizar o trabalho realizado pela máquina ácido-base, foi proposta a adição de um foto-ânodo durante a etapa inicial, como forma de utilizar a reação de fotossíntese artificial interrompida para o carregamento do sistema, além de um eletrodo catalisador para RRO na etapa final do ciclo. Não obstante, adicionou-se uma matriz para a inserção do íon alcalino, de forma que a variação na atividade destes íons durante a neutralização também contribua para o trabalho final, este novo sistema foi chamado "Máquina Ácido-Base Foto-Assistida". O tratamento termodinâmico permitiu estimar o trabalho máximo associado ao processo de neutralização, enquanto que a comparação com um processo idealizado de quebra da água permitiu atribuir uma eficiência ao sistema. A matriz de CuHCF foi utilizada para a inserção/extração dos íons alcalinos, a presença do heteroátomo de cobre permitiu o surgimento de canais com espaçamento suficiente para a inserção de diferentes cátions hidratados. Medidas de MEQC evidenciaram que apenas íons K<sup>+</sup> participaram do processo de compensação de carga do filme, nas condições experimentais usadas. Parâmetros cinéticos permitiram identificar as etapas limitantes da máquina, responsáveis pelos maiores sobrepotenciais observados. Experimentos de prova de conceito permitiram a obtenção de 108 kJ por mol de íons eletro-inseridos, com eficiência de 71%, dos quais 26% são provenientes do processo de neutralização de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M com adição de KOH 0,05 M. Em comparação ao sistema anterior, estes valores representaram um ganho de 77 kJ mol<sup>-1</sup>. A máquina foto-assistida obteve energia equivalente a 10,8 kJ dm<sup>-3</sup> de solução neutralizada, enquanto que sistemas de CapMix e BME apresentam aproximadamente  $1.6 \text{ e } 2.5 \text{ kJ dm}^{-3} \text{ de água.}$ 

A partir dos resultados cinéticos e termodinâmicos obtidos no sistema anterior, uma nova configuração foi proposta de forma a melhor aproveitar a reação de fotossíntese artificial, assim como reduzir o número de etapas do ciclo, como forma de maximizar o trabalho realizado pela máquina. Nesta nova configuração a matriz de PMA não é utilizada, enquanto que o processo RDO ocorre em meio neutro juntamente com a eletro-inserção de íons alcalinos na matriz de CuHCF. Em meio neutro a RRO ocorre concomitantemente ao processo de eletro-extração dos íons alcalinos. Experimentos de prova de conceito possibilitaram a obtenção de 125,5 kJ por mol de íon eletro-inserido, valor que corresponde a uma eficiência de 82,5%, durante a neutralização de uma solução de  $H_2SO_4$  0,05 M com adição de KOH 0,05 M. Configurando, desta forma, um ganho de aproximadamente 20 kJ mol<sup>-1</sup> em relação à configuração anterior.

Considerando a inserção de íons em soluções concentradas, e posterior extração em soluções diluídas, uma configuração alternativa dessas máquinas foi proposta para realizar um processo de dessalinização. Neste novo sistema, matrizes para inserção/extração de íons alcalinos, juntamente com a RRO e RDO, são utilizadas para transferir estes íons entre dois reservatórios distintos, enquanto que matrizes seletivas a prótons e ânions garantem a neutralidade da solução dessalinizada. Medidas de MECQ evidenciaram a participação somente de íons Na<sup>+</sup> no mecanismo de compensação de carga da matriz de CuHCF, nas condições experimentais utilizadas. Experimentos de prova de conceito permitiram a obtenção de 105,6 kJ por mol de íon eletro-inserido. Este trabalho pode contribuir para recuperar a energia necessária para a realização do processo de dessalinização.

Os resultados obtidos, através dos experimentos de prova de conceito, sugerem o potencial de aplicação desses sistemas durante a neutralização de resíduos ácidos, os quais podem contribuir para a preservação ambiental e um crescimento mais sustentável. Não obstante, a utilização de um foto-ânodo com atividade fotocatalítica no visível, além de um catalisador para RRO não metálico, podem melhorar o trabalho realizado e viabilizar a aplicação destes sistemas.

# 8. Referências

ANJANA, K. R.; SHAJI, R. S. A review on the features and technologies for energy efficiency of smart grid. **International Journal of Energy Research**, v. 42, n. 3, p. 936-952, 2018.

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

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications. 2. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2005.

BAYAT, A.; SAIEVAR-IRANIZAD, E. Graphene quantum dots decorated rutile TiO 2 nanoflowers for water splitting application. **Journal of Energy Chemistry,** v. 27, n. 1, p. 306-310, 2018.

BRANZOI, F.; BRANZOI, V. The Electrochemical Behaviour of PEDOT Film Electrosynthesized in Presence of Some Dopants. **Open Journal of Organic Polymer Materials,** v. 05, n. 04, p. 89-102, 2015.

BRAUNS, E. Towards a worldwide sustainable and simultaneous large-scale production of renewable energy and potable water through salinity gradient power by combining reversed electrodialysis and solar power? **Desalination**, v. 219, n. 1, p. 312-323, 2008.

BROGIOLI, D. Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 5, p. 58501-58504, 2009.

BRUCE, P. G. **Solid state electrochemistry**. Cambridge ; New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1995.

CASAN-PASTOR, N.; GOMEZ-ROMERO, P. Polyoxometalates: from Inorganic Chemistry to Materials Science. **ChemInform**, v. 36, n. 16, 2005.

CHEN, J. et al. Novel phosphomolybdic acid/single-walled carbon nanohorn-based modified electrode for non-enzyme glucose sensing. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 784, p. 41-46, 2017.

DING, L. et al. Phosphomolybdate@poly(diallyldimethylammonium chloride)-reduced graphene oxide modified electrode for highly efficient electrocatalytic reduction of bromate. **Journal of Electroanalytical Chemistry,** v. 727, p. 69-77, 2014.

DOLBECQ, A. et al. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. **Chemical Reviews,** v. 110, n. 10, p. 6009–6048, 2010.

DU, X.; WANG, Z. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 12, p. 1713-1717, 2003.

ESLAMIBIDGOLI, M. J. et al. How theory and simulation can drive fuel cell electrocatalysis. **Nano Energy**, v. 29, p. 334-361, 2016.

ET TAOUIL, A. et al. Doping properties of PEDOT films electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation. **Ultrason Sonochem**, v. 18, n. 1, p. 140-8, 2011.

FACCI, T. et al. Proton Electroinsertion in Self-Assembled Materials for Neutralization Pseudocapacitors. **Langmuir,** v. 30, n. 1, p. 426-431, 2014.

FELTS, A. C. et al. Comparison of the infrared absorptivities of some Prussian blue analogues and their use to determine the composition of core–shell particles. **Polyhedron**, v. 133, p. 404-411, 2017.

FURUYA, Y. et al. Influence of Electrolyte Composition and pH on Platinum Electrochemical and/or Chemical Dissolution in Aqueous Acidic Media. ACS Catalysis, v. 5, n. 4, p. 2605-2614, 2015.

GALLO, A. B. et al. Energy storage in the energy transition context: A technology review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 800-822, 2016.

GASPAR, A. R. et al. Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review. **Green Chemistry**, v. 9, n. 7, p. 717, 2007.

GENTILE, P. et al. Layer-by-layer assembly for biomedical applications in the last decade. **Nanotechnology**, v. 26, n. 42, p. 422001, 2015.

GOMES, W. J. A. S. et al. High Lithium Ion Electroinsertion Rate into Self-Assembled Films Formed from TiO2. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 117, n. 33, p. 16774-16782, 2013.

GOMES, W. J. A. S.; DE OLIVEIRA, C.; HUGUENIN, F. Energy Harvesting by Nickel Prussian Blue Analogue Electrode in Neutralization and Mixing Entropy Batteries. Langmuir, v. 31, n. 31, p. 8710-8717, 2015.

GÓMEZ–MARÍN, A. M.; TICIANELLI, E. A. A reviewed vision of the oxygen reduction reaction mechanism on Pt-based catalysts. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2018.

GOTTSCHAMER, L.; ZHANG, Q. Interactions of factors impacting implementation and sustainability of renewable energy sourced electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 164-174, 2016.

HO, C.; RAISTRICK, I. D.; HUGGINS, R. A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. Journal of Electrochemical Society, v. 127, n. 2, p. 343-350, 1980.

HOANG, S. et al. Enhancing Visible Light Photo-oxidation of Water with TiO2 Nanowire Arrays via Cotreatment with H2 and NH3: Synergistic Effects between Ti3+ and N. Journal of the American Chemical Society, v. 134, n. 8, p. 3659-3662, 2012.

HONG, W. T. et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. **Energy & Environmental Science,** v. 8, n. 5, p. 1404-1427, 2015.

ITAGAKI, M. et al. Electroreduction mechanism of oxygen investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 557, p. 59-73, 2003.

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.

JIAO, D. et al. Simulation of Ca2+ and Mg2+ Solvation Using Polarizable Atomic Multipole Potential. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18553-18559, 2006.

KAHLERT, H. et al. On the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrons and of Potassium Ions in Copper(II) Hexacyanoferrate(II) Composite Electrodes. J Phys Chem B, v. 102, n. 44, p. 8757-8765, 1998.

KEELEY, A. R.; MATSUMOTO, K. I. Investors' perspective on determinants of foreign direct investment in wind and solar energy in developing economies – Review and expert opinions. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 132-142, 2018.

KIVIAT, F. E. Energy Recovery from Saline Water by Means of Electrochemical Cells. **Science**, v. 194, n. 4266, p. 719-720, 1976.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews,** v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009.

KURTH, D. G. et al. Ultrathin composite films incorporating the nanoporous isopolyoxomolybdate "Keplerate" (NH4)(42) Mo132O372(CH3COO)(30)(H2O)(72). **Chemistry of Materials,** v. 12, n. 10, p. 2829-2831, 2000.

LA MANTIA, F. et al. Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference. **Nano Letters**, v. 11, n. 4, p. 1810-3, 2011.

LACEY, R. E. Energy by reverse electrodialysis. Ocean Engineering, v. 7, n. 1, p. 1-47, 1980.

LEE, J. D. Concise inorganic chemistry. 5. Oxford: Blackwell Science, 2006.

LEWERA, A. et al. Identification and Electroanalytical Characterization of Redox Transitions in Solid-State Keggin type Phosphomolybdic Acid. **Electroanalysis,** v. 17, n. 15-16, p. 1471-1476, 2005.

LIMA, G. et al. Acid-base machines: electrical work from neutralization reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 46, p. 31202-31215, 2017.

LIU, N. et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage. **Frontiers of Physics**, v. 9, n. 3, p. 323-350, 2014.

LOEB, S. Energy production at the Dead Sea by pressure-retarded osmosis: challenge or chimera? **Desalination**, v. 120, n. 3, p. 247-262, 1998.

LOEB, S.; NORMAN, R. S. Osmotic Power Plants. Science, v. 189, n. 4203, p. 654-655, 1975.

MAHLER, J.; PERSSON, I. A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution. **Inorg Chem,** v. 51, n. 1, p. 425-38, 2012.

MO, D. et al. Electrochemical synthesis and capacitance properties of a novel poly(3,4ethylenedioxythiophene bis-substituted bithiophene) electrode material. **Electrochimica Acta,** v. 132, p. 67-74, 2014.

MORAIS, W. et al. Electrochemical Systems for Renewable Energy Conversion from Salinity and Proton Gradients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018.

MORAIS, W. G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN, F. Neutralization Pseudocapacitors: An Acid–Base Machine. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 120, n. 32, p. 17872-17877, 2016.

MORAIS, W. G.; LIMA, G.; HUGUENIN, F. Neutralization Batteries. In: DE SOUZA, F. L. e LEITE, E. (Ed.). Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy **Production**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.277-299.

MUURONEN, M. et al. Mechanism of photocatalytic water oxidation on small TiO2 nanoparticles. **Chem Sci**, v. 8, n. 3, p. 2179-2183, 2017.

NAM, D. H.; CHOI, K. S. Bismuth as a New Chloride-Storage Electrode Enabling the Construction of a Practical High Capacity Desalination Battery. **J Am Chem Soc**, v. 139, n. 32, p. 11055-11063, 2017.

NORMAN, R. S. Water salination: a source of energy. **Science**, v. 186, n. 4161, p. 350-2, 1974.

OLÍVIO, P. H. P. et al. Exploring electrochemical reactivity toward ametryn of hybrid silicate films with phosphomolybdic acid. **Materials Science and Engineering: B,** v. 229, p. 13-19, 2018.

OLSSON, M.; WICK, G. L.; ISAACS, J. D. Salinity Gradient Power: Utilizing Vapor Pressure Differences. Science, v. 206, n. 4417, p. 452-454, 1979.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical impedance spectroscopy. Hoboken, N.J.: Wiley, 2008.

PALOMINO, P. et al. Influence of texture in hybrid carbon-phosphomolybdic acid materials on their performance as electrodes in supercapacitors. **Carbon**, v. 111, p. 74-82, 2017. ISSN 00086223.

PASTA, M. et al. A Desalination Battery. Nano Letters, v. 12, n. 2, p. 839-843, 2012.

PATTLE, R. E. PRODUCTION OF ELECTRIC POWER BY MIXING FRESH AND SALT WATER IN THE HYDROELECTRIC PILE. **Nature**, v. 174, n. 4431, p. 660-660, 1954.

PLAZA, R. M. A blue energy option for the Mekong River Basin. An international law analysis on Asian regional cooperation in pioneer osmotic power projects. **Sustainable Energy Technologies and Assessments,** v. 25, p. 75-98, 2018.

QUINTANA, M. et al. Knitting the Catalytic Pattern of Artificial Photosynthesis to a Hybrid Graphene Nanotexture. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 811-817, 2013.

RAGOISHA, G. A. et al. Characterisation of the electrochemical redox behaviour of Pt electrodes by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 4, p. 531-542, 2008.

REN21. Renewables 2016: Global Status Report Paris, France: REN21 Secretariat, 2016.

SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. **Chemical Reviews,** v. 98, n. 1, p. 219-237, 1998.

SANTAMARIA, M. et al. Phosphomolybdic acid and mixed phosphotungstic/phosphomolybdic acid chitosan membranes as polymer electrolyte for H 2 /O 2 fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 42, n. 9, p. 6211-6219, 2017.

SAUERBREY, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. **Zeitschrift für Physik,** v. 155, n. 2, p. 206-222, 1959.

SCHOLZ, F.; DOSTAL, A. The Formal Potentials of Solid Metal Hexacyanometalates. **Angewandte Chemie International Edition in English,** v. 34, n. 23-24, p. 2685-2687, 1996.

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

SHIGA, T. et al. Insertion of Calcium Ion into Prussian Blue Analogue in Nonaqueous Solutions and Its Application to a Rechargeable Battery with Dual Carriers. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 119, n. 50, p. 27946-27953, 2015.

SHINAGAWA, T.; TAKANABE, K. Towards Versatile and Sustainable Hydrogen Production through Electrocatalytic Water Splitting: Electrolyte Engineering. **ChemSusChem,** v. 10, n. 7, p. 1318-1336, 2017.

SMITH, R. R. et al. Layer-by-layer assembly of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate). **Macromolecules,** v. 39, n. 18, p. 6071-6074, 2006.

TAGHAVI, M. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO 2 /ZnO-supported phosphomolybdic acid nanocomposites. Journal of Molecular Liquids, v. 249, p. 546-553, 2018.

TOTH, P. S. et al. On the unexpected cation exchange behavior, caused by covalent bond formation between PEDOT and Cl- ions: extending the conception for the polymer-dopant interactions. **J Phys Chem B**, v. 116, n. 18, p. 5491-500, 2012.

TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 327, n. 1, p. 353-376, 1992.

VAILLANT, J. et al. Chemical synthesis of hybrid materials based on PAni and PEDOT with polyoxometalates for electrochemical supercapacitors. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 34, n. 2-4, p. 147-159, 2006.

WANG, R. Y. et al. Highly reversible open framework nanoscale electrodes for divalent ion batteries. **Nano Lett,** v. 13, n. 11, p. 5748-52, 2013.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chem Soc Rev**, 2016.

WANG, Y. H.; WANG, X. L.; HU, C. W. Layer-by-layer self-assembled ultrathin multilayer films of lanthanide polyoxometalates and poly(allylamine hydrochloride) and their photoluminescent properties. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 249, n. 2, p. 307-315, 2002.

WANG, Z. L.; JIANG, T.; XU, L. Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks. **Nano Energy**, v. 39, p. 9-23, 2017.

WEINSTEIN, J. N.; LEITZ, F. B. Electric Power from Differences in Salinity: The Dialytic Battery. **Science**, v. 191, n. 4227, p. 557-559, 1976.

WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nat Commun**, v. 2, p. 550, 2011.

WESSELLS, C. D. et al. Tunable Reaction Potentials in Open Framework Nanoparticle Battery Electrodes for Grid-Scale Energy Storage. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1688–1694, 2012.

WESSELLS, C. D. et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. **Nano Lett,** v. 11, n. 12, p. 5421-5, 2011.

WESSELLS, C. D. et al. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. Journal of The Electrochemical Society, v. 159, n. 2, p. A98, 2012.

XU, Y. et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 9, p. 11-30, 2017.

ZHOU, C. et al. Electrodeposited PEDOT films on ITO with a flower-like hierarchical structure. **Synthetic Metals,** v. 160, n. 15, p. 1636-1641, 2010.

# 9. Atividades científicas

Atividades científicas mais relevantes desenvolvidas durante o período da tese.

- 9.1. Participações em congressos
- a) XV Brazil Materials Research Society. 2016. Campinas/SP
- Apresentação do pôster do trabalho intitulado "Neutralization Batteries"
- Apresentação oral do trabalho intitulado "Neutralization Pseudocapacitors: An Acid-

Base Machine".

b) XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2017. Natal/RN

- Apresentação do pôster do trabalho intitulado "Investigação de materiais eletroativos para conversão e armazenamento de energia em máquinas ácido-base".

- Apresentação oral do trabalho intitulado "Baterias de Neutralização foto-assistidas para conversão e armazenamento de energia".

 c) 46th World Chemistry Congress, 40<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química & IUPAC 49th General Assembly. 2017. São Paulo/SP

- Apresentação oral do trabalho intitulado "Photo-Assisted Acid-Base Machine".

## 9.2. Publicações

- a) MORAIS, W. G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN, F. Neutralization Pseudocapacitors: An Acid–Base Machine. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 120, n. 32, p. 17872-17877, 2016.
- b) LIMA, G.; MORAIS, W. G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN. Acid-base machines: electrical work from neutralization reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 46, p. 31202-31215, 2017.
- c) GALIOTE, N. A.; JEONG, S.; MORAIS, W. G.; PASSERINI, S.; HUGUENIN, F. The Role of Ionic Liquid in Oxygen Reduction Reaction for Lithium-air Batteries. Electrochimica Acta, v. 247, p. 610-616, 2017.
- d) MORAIS, W.; LIMA, G.; GOMES, W. J. A. S.; HUGUENIN. Electrochemical Systems for Renewable Energy Conversion from Salinity and Proton Gradients. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2018.
- MORAIS, W. G.; LIMA, G.; HUGUENIN, F. Neutralization Batteries. In: DE SOUZA, F. L. e LEITE, E. (Ed.). Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.277-299.

### 9.3. Premiações

a) Melhor trabalho do Simpósio P do XV Brazil Materials Research Society (2016)

pelo trabalho: "Neutralization Pseudocapacitors: an Acid-Base Machine".