

SILVA; Leandro Vitor da¹, TAMIASSO-MARTINHON; Priscila², SILVA; Célia Regina Sousa da³

RESUMO

Introdução

A eletroquímica quântica é uma área da físico-química que dialoga tanto com a eletroquímica quanto com a química mecânica quântica. A partir dela são elaborados tratamentos teóricos embasados, por exemplo, na teoria da perturbação dependente do tempo, e são abordados conceitos da físico-química de superfícies, cinética, eletroquímica, entre outros, para explicar os mecanismos envolvidos na transferência de elétrons que podem ocorrer em uma superfície eletródica (BARD; FAULKNER, 2001).

Ou seja, a eletroquímica quântica é uma ferramenta poderosa para o estudo mais detalhado dos processos de transferência de carga, sendo utilizada na determinação de constante cinética, coeficiente de transferência, potencial padrão, dentre outras grandezas (SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018). Ela pode ser utilizada para propor modelos teóricos de questões que não estejam completamente fechadas, como a dinâmica da interface gás/sólido (ELAHI; CARUANA, 2013).

A busca pela elucidação dessas questões pode se tornar uma tarefa complexa, principalmente em áreas que não são comumente estudadas durante a formação básica. Nesse sentido, o estudo bibliográfico sistemático pode contribuir para a análise exploratória do objeto de estudo, trazendo à tona alguns aspectos da correlação de diferentes campos do saber (MORAES; GALIAZZI, 2006).

No presente trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica em reuniões anuais da Sociedade Astronômica Brasileira (SAB), nos anos de 2016, 2018, 2019 e 2020, visando a busca por questões que pudessem ser explicadas e/ou complementadas por tratamentos propostos pela eletroquímica quântica.

Metodologia

A pesquisa, classificada como bibliográfica, apresenta um contorno descritivo-exploratório. A análise documental, de natureza mista, foi realizada com base na Análise Textual Discursiva (ATD), aplicada aos títulos e resumos do material selecionado (MORAES; GALIAZZI, 2007). A pesquisa teve duas etapas bem definidas.

Durante a primeira etapa utilizou-se como procedimento técnico o levantamento de trabalhos nos anais – disponibilizados remotamente – das Reuniões da SAB. Já na segunda etapa, foram feitas buscas de artigos específicos, sobre temáticas direcionadas pela pesquisa anterior.

O emprego da ATD partiu inicialmente da desmontagem dos trabalhos selecionados, onde foram mapeados o tipo de produção e a esfera de aplicação de cada um. Com uma visão geral do material foi realizada uma categorização inicial, empregando as seguintes categorias: título, palavras-chave, descritores de busca, esfera de estudo, instituição, entre outras (MORAES; GALIAZZI, 2006).

Para o escopo do levantamento bibliográfico da etapa 1 foi definido um período que compreendeu os encontros dos anos de 2016, 2018, 2019 e 2020. Esse recorte temporal levou em consideração o acesso às informações disponibilizadas no formato digital através dos respectivos portais eletrônicos da SAB. O critério compreendeu identificar conteúdos que dialogassem ou com eletroquímica quântica ou com astroeletroquímica.

Nessa etapa foi explorado o teor quantitativo do mapeamento textual, obtido a partir

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, leandro.vitor@gradu.iq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, pris-martinhon@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, sousa@iq.ufrj.br

de buscas específicas, que chegaram a um quantitativo de 77 trabalhos. Na sequência foi feita uma triagem, com intuito de verificar se o descritor presente no material selecionado pertencia ao campo pré-estabelecido para essa pesquisa.

Após identificar o objeto de interesse nesses anais, foi realizada a busca mais ampla em periódicos científicos, de trabalhos que possuísssem pontos relevantes a serem levantados e que agregassem embasamento teórico ao questionamento proposto inicialmente.

Os artigos científicos selecionados contemplaram conceitos sobre a eletroquímica quântica aplicada a superfície de eletrodos, grãos de poeira como superfície para fotocatalise e uma técnica que elabora análises eletroanalíticas na interface gás/sólido (CARUANA; HOLT, 2010; ELAHI; CARUANA, 2013; SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018).

Resultados e Discussão

Utilizando os descritores se obteve um total de 77 trabalhos dentro dos 4 anos de SAB analisados. As principais contribuições das SAB foram provenientes dos anos de 2018 e 2019, onde a menor dentre todas foi a de 2016. Seria esperado que o aumento observado entre os anos de 2016 e 2019 continuasse, mas o observado foi uma queda para o ano de 2020, isso pode ser devido ao momento em que o simpósio ocorreu, durante a pandemia.

Dentro do recorte foram selecionados no total 16 trabalhos de 2020, 17 trabalhos de 2019, 22 trabalhos de 2018 e 22 trabalhos de 2016, onde se observa que o número de trabalhos não está relacionado à ênfase no foco de estudo, pois nesse sentido seria esperado que a SAB de 2016 tivesse uma contribuição próxima da SAB de 2018, e não seria previsto uma ênfase maior na SAB 2019 mesmo com menos trabalhos selecionados.

Todavia, a partir dos dados analisados se especula uma defasagem da abordagem de sistemas químicos na área de Astronomia, onde nenhum trabalho tratou diretamente de abordagens da eletroquímica. Ainda assim, fica claro que o recorte feito dentro dos congressos foi eficaz, apesar de se tratar de congressos onde a área principal de estudo é a astrofísica e análise de corpos celestes, pudemos proporcionar um filtro que trouxesse aproximadamente 30% dos trabalhos pautando sistemas químicos, que é o interesse do trabalho.

Nesse sentido, pode-se perceber que a ATD funcionou muito bem para trazer uma atmosfera próxima ao desejado que seriam trabalhos teóricos relacionado a sistemas químicos. Os trabalhos em si apresentaram abordagens muito diferentes, onde cada um possuía uma temática diferente e nem todos carregavam em si um roteiro robusto e direcionado que permitisse a total compreensão, talvez devido ao direcionamento que o congresso possuía.

Alguns resumos em especial chamaram a atenção para potencial aplicação no foco de estudo (eletroquímica quântica), e foram os que tratavam da formação de espécies no meio interstelar e explicando características de nuvens de grãos de poeira e gelo e da superfície desses grãos como possível responsável pela formação de espécies mais complexas.

Após essa primeira etapa se obteve uma compreensão da extensão de aplicação da eletroquímica quântica na atmosfera da astronomia, onde se começou a buscar por trabalhos que pudessem se relacionar com a área de formação de espécies química no meio interstelar. A utilização da ATD teve papel fundamental para que se pudesse construir um conhecimento sólido da área de estudo, e possibilitou realizar as primeiras conexões à concepção da eletroquímica dentro da astronomia.

Durante a análise dos trabalhos selecionados, diversos foram os trabalhos relacionados à astroquímica, utilizando o espectro eletromagnético como ferramenta de estudo. Porém, decidimos explorar a partir da perspectiva da eletroquímica quântica os trabalhos relacionados a formação de moléculas no meio interstelar (ISM, *Interstellar Medium*), com ênfase na interface gás sólido entre os grãos de poeira e as nuvens de gás no ISM (CARUANA; HOLT, 2010).

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, leandro.vitor@gradu.iq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, pris-martinhon@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, sousa@iq.ufrj.br

Empregando a Teoria da Perturbação Dependente do Tempo (TDPT, *Time Dependent Perturbation Theory*) - que nesse caso trata da variação no sobrepotencial aplicado sobre a superfície do eletrodo - como uma perturbação que altera os estados eletrônicos do sistema, é possível avaliar a probabilidade e extensão dessa transição de estados (ATKINS; PAULA, 2009; BARD; FAULKNER, 2001).

Nesse caso, há uma densidade de estados referente ao eletrodo e a espécie no meio, onde a probabilidade de ocorrer essa transição depende fundamentalmente do sobrepotencial aplicado. Ou seja, as reações na superfície do eletrodo ocorrem devido à transferência de elétrons entre os orbitais de fronteira da espécie e as bandas do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2001).

No eletrodo a banda de maior energia é composta pela combinação dos orbitais LUMO do material, sendo ela uma banda não preenchida chamada de banda de condução. A banda de menor energia é composta pelos orbitais HOMO do material e pode ser uma banda totalmente preenchida ou uma banda com vacâncias, sendo chamada de banda de valência (BACCARO; GUTZ, 2017).

Todavia, é possível excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, se obtendo elétrons livres, que podem fluir pelo material. Tal fenômeno ocorre quando um elétron ultrapassa a barreira de energia conhecida como nível de Fermi, que é um nível de energia que se localiza entre o gap de energia da banda de valência e banda de condução (BACCARO; GUTZ, 2017; BARD; FAULKNER, 2001). Nos condutores o nível de Fermi é equivalente a energia dos elétrons de valência, pois ocorre um overlap entre a banda de condução e a banda de valência. Ao se aplicar um potencial negativo no eletrodo estamos injetando elétrons no eletrodo, que ocupam a banda de condução, aumentando a repulsão entre os elétrons da camada mais interna e aumentando a energia dos elétrons no nível de Fermi, quando essa energia é igual ou maior a energia do LUMO da espécie na superfície do eletrodo, ocorre a redução da espécie. (BARD; FAULKNER, 2001; SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018).

Na voltametria, por exemplo, ao se variar o sobrepotencial aplicado no eletrodo serão observados picos de corrente ao se atingir um dado potencial, ou seja, o nível de Fermi do eletrodo atingiu um dado valor que é suficiente para que ocorra a reação. Outras variações no sistema podem alterar o sobrepotencial necessário para que a reação ocorra, por exemplo o meio em que a espécie está presente ou modificações na superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2001).

Quando tratamos de eletrodos na eletroquímica quântica, devemos considerar que a espécie que reage sai do seio da solução para a superfície do eletrodo, por difusão, migração ou convecção, que a partir de certa distância da superfície do eletrodo ocorre a reação. Essa distância está relacionada à população de espécies sobre a superfícies e a probabilidade de transferência de elétrons (SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018).

Todavia, o fluxo de carga que expressa a extensão da reação, está relacionado com a probabilidade de transferência de elétrons, população de espécies na superfície e o sobrepotencial aplicado, tornando-os fundamentais na compreensão da corrente e a cinética dos fenômenos observados nos experimentos (SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018).

Em princípio a ideia fundamental é tratar grãos de poeira como superfícies de eletrodos, onde a formação de moléculas fosse provocada pela transferência de elétrons, ocorrendo entre a interface da superfície e do gás que rodeia o grão. Porém, a maior diferença entre as duas situações é devido a condução bem mais limitada, além do próprio ambiente externo ser diferente de uma solução com eletrólitos e alta força iônica (CARUANA; HOLT, 2010).

Os grãos possuem suas superfícies altamente porosas, possuindo propriedades isolantes ou de semicondutores, devido a sua composição com Mg, Fe e Si. Alguns elementos são depletados na superfície enquanto outros são aderidos, formando óxidos e hidróxidos na superfície com os sítios OH-. As propriedades catalíticas de

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, leandro.vitor@gradu.iq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, pris-martinhon@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, sousa@iq.ufrj.br

cada grão se diferenciam devido a inúmeros fatores como: sítios, tamanho do grão, ambiente de formação, defeitos, composição e principalmente cargas sobre a superfície (CARUANA; HOLT, 2010; JONES; WILLIAMS; DULEY, 1983).

A formação de carga elétrica sobre a superfície do grão ocorre a partir de radiação Ultra Violeta (UV) incidente, que é um processo muito eficiente na formação de carga positiva a partir do processo de fotoemissão de elétrons. Essas cargas positivas são predominantemente H^+ sobre a superfície, essa espécie é capaz de migrar sobre a superfície e de se ligar a outras espécies presentes, como H, C, O, N e S. Quando formada essa ligação (H-X), tal espécie pode permanecer adsorvida na superfície do grão por tempo indeterminado até que ocorra outra reação redox e o produto evolua do grão (CARUANA; HOLT, 2010; JONES; WILLIAMS; DULEY, 1983).

Nesse sentido, os processos de formação de carga mudam o nível de Fermi dos elétrons na superfície do grão, tornando-o capaz de adsorver espécies e posteriormente formar moléculas, similarmente aos eletrodos, porém são processos de cinética muito lenta. Do ponto de vista da eletroquímica quântica, quando o grão for carregado positivamente, a ponto de que a banda de condução esteja com um valor abaixo (ou igual) da energia do HOMO do gás adsorvido sobre a superfície, irá ocorrer uma reação de oxidação. Os elétrons da espécie adsorvida serão transferidos para a superfície do grão, por exemplo espécies H sendo oxidadas a H^+ (CARUANA; HOLT, 2010).

Porém, a interface gás/sólido não é explicada de maneira concreta devido a fraca interação que ocorre na interface, principalmente na perspectiva da eletroquímica, onde o processo de transferência de elétrons ocorreria em um meio pouco condutor e de baixa força iônica (ELAHI; CARUANA, 2013).

O exemplo supracitado trata-se de um extremo quando comparado às técnicas eletroquímicas na interface líquido/sólido, que empregam a utilização de eletrólitos para melhorar o sinal analítico.

A voltametria em plasma de chama é uma técnica nova e seus princípios, de maneira geral, são os mesmos da voltametria convencional, onde se opera o potencial aplicado, se medindo a magnitude da corrente gerada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, sendo a corrente associada à extensão do processo de oxidação ou redução do par redox (ELAHI; CARUANA, 2013; TOKS FOWOWE, 2011). Na interface sólido/gás o plasma é responsável por tornar o meio gasoso mais condicionado à transferência de elétrons, onde o único propósito da utilização da chama é completar todo o circuito oferecendo um meio capaz de passar a corrente entre os eletrodos. (ELAHI; CARUANA, 2013; TOKS FOWOWE, 2011).

Nesta técnica apenas processos de redução são observados, os processos de oxidação correspondentes não são medidos (somente corrente negativa). Após a formação de espécies reduzidas, carregadas negativamente, sobre uma superfície polarizada negativamente, ocorre uma forte migração dos íons formados pela repulsão de cargas. Por isso é muito improvável que uma espécie reduzida permaneça adsorvida sobre a superfície do eletrodo, gerando um processo de renovação do ambiente químico sobre a superfície do eletrodo (ELAHI; CARUANA, 2013).

Do ponto de vista de uma análise experimental para fundamentar um modelo, o Plasma eletroquímico é uma ferramenta com grande potencial. Possibilitando o estudo de reações da interface gás/sólido e correlação com processos cinéticos que ocorrem no ISM, através da fotocatalise em grãos de poeira. É possível levantar essa hipótese, visto que os ambientes químicos nas nuvens de poeira no ISM e no plasma possuem certas características similares. Como a atmosfera redutora presente nas duas situações, onde nas nuvens moleculares há abundância de hidrogênio molecular e no plasma eletroquímico as espécies reduzidas sofrem uma forte migração para longe do eletrodo. (CARUANA; HOLT, 2010; ELAHI; CARUANA, 2013; JONES; WILLIAMS; DULEY, 1983).

A cinética reacional na interface gás/sólido ocorre em tão baixa intensidade que o

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, leandro.vitor@gradu.iq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, pris-martinhon@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, sousa@iq.ufrj.br

sinal medido é próximo ao do ruído, e devido à baixa taxa de reação pode se especular que os processos de transferência de carga ocorreriam através de transições proibidas, de maneira que o sinal não seria muito intenso. Todavia, em uma situação experimental hipotética utilizando o plasma eletroquímico, seria possível construir um eletrodo que simulasse a superfície média dos grãos, aplicando modelos teóricos da eletroquímica quântica nos voltamogramas (SAKATA; OHTAKE; AZUMA, 2018).

É importante ressaltar que muitos conceitos de cinética, termodinâmica, química quântica, química inorgânica, catálise e espectroscopia eram previamente conhecidos antes de se iniciar essa revisão, e serviram de base para o aprofundamento da discussão aqui realizada.

Considerações Finais

A revisão realizada conectou conceitos da eletroquímica quântica e da astroeletroquímica. A partir dela percebeu-se o potencial que havia nos trabalhos relacionados a abundância química e os grãos de poeira no ISM. A princípio com conhecimentos prévios levantamos a possibilidade de abordar as reações que ocorrem na superfície do grão de poeira a partir de um tratamento quântico.

Apesar de todas as dificuldades de um período remoto, as discussões realizadas via *internet* foram pertinentes para a evolução desse estudo. Os conhecimentos prévios individuais deram um perfil único para cada ponto de vista debatido. Aprender quando engajado pelos seus disparadores afetivos torna o processo de estudar muito mais enriquecedor que a motivação de uma simples prova, tornando toda a metodologia de ensino trabalho importantíssimo, principalmente construindo uma ótica crítica que somente um real pesquisador pode desenvolver.

Referências

- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. Atkins' **Physical chemistry** 8th edition Chemistry, 2009.
- BACCARO, A.; GUTZ, I. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2nd Ed. [s.l: s.n.].
- CARUANA, D. J.; HOLT, K. B. Astroelectrochemistry: the role of redox reactions in cosmic dust chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 13, p. 3072, 2010.
- ELAHI, A.; CARUANA, D. J. Plasma electrochemistry: voltammetry in a flame plasma electrolyte. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 1108–1114, 2013.
- JONES, A. P.; WILLIAMS, D. A.; DULEY, W. W. Chemical effects of irregular interstellar oxide grains. **Astrophysics and Space Science**, v. 96, n. 1, p. 141–152, 1983.
- MORAES, R.; GALIAZZI, M. DO C. Análise textual discursiva: processo reconstrutivo de múltiplas faces. **Ciência & Educação**, v. 12, n. 1, p. 117–128, abr. 2006.
- SAKATA, T.; OHTAKE, T.; AZUMA, M. Quantum Electrochemistry: New Aspects in Electrochemistry and Electrocatalysis. **Electrochemistry**, v. 86, n. 4, p. 158–174, 5 jul. 2018.
- TOKS FOWOWE. **Development of a 3-electrode system for Gas Phase Dynamic Electrochemistry**. London: [s.n.].

PALAVRAS-CHAVE: Análise Textual Discursiva, Plasma eletroquímica, Voltametria

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, leandro.vitor@gradu.iq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, pris-martinhon@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, sousa@iq.ufrj.br