

# Ânodos e cátodos

– Positivos ou negativos?

MARIA FILOMENA CAMÕES\*

O termo **eléctrodo** foi introduzido em 1834 por Michael Faraday para substituir o termo “pólo” até aí utilizado no contexto da acção da corrente eléctrica provocando decomposição electroquímica ou electrólise; pólo positivo ou pólo negativo, associados às ideias de atracção e de repulsão, respectivamente: “... o oxigénio e os ácidos são formados na extremidade negativa enquanto hidrogénio e metais se formam na extremidade positiva...”. O conceito de “eléctrodo” surgiu associado à superfície de metais em contacto com a substância que se decompunha, sendo **ânodo** o eléctrodo por onde entra a corrente vinda do circuito externo e **cátodo** aquele onde a corrente deixa o sistema para o circuito externo que os une. Electropositivos seriam as espécies químicas atraídas para o eléctrodo negativo e, vice-versa, electronegativas as que sofrem atracção do eléctrodo positivo. Numa solução de cloreto de chumbo, submetida a electrólise, o ião cloreto,  $\text{Cl}^-$ , dirige-se para o ânodo onde se oxida dando origem a cloro gasoso,  $\text{Cl}_2$ , que se liberta e o ião chumbo,  $\text{Pb}^{2+}$ , para o cátodo onde se reduz a metal chumbo,  $\text{Pb}$ , que se deposita; são por isso anião e catião, respectivamente. Os eléctrodos são locais em que a condução muda de metálica para iónica ou vice-versa. Uma reacção catódica, ou anódica, pode ocorrer quer num eléctrodo que é positivo relativamente a outro, quer negativo. Não é, portanto, recomendável, que se associe aos termos ânodo, ou cátodo, um determinado sinal.

Cada eléctrodo e a solução electrolítica em que mergulha é uma **semi-célula electroquímica**; as duas semi-células constituem uma **célula electroquímica**.

As células electroquímicas são de aplicação comum, quer no modo electrolítico acima referido – **células electrolíticas** – em que lhes é fornecida corrente eléctrica de fonte de alimentação externa para promover uma reacção química (ex. electrólise da água), quer no modo galvânico – **células galvânicas** (designação que deriva das experiências de Galvani com rãs, que o levaram a concluir que existiria uma forma de electricidade animal), em que se obtém corrente eléctrica para diversas utilizações (Ex: pilhas comerciais) a partir da reacção química espontânea nas soluções junto a cada um dos eléctrodos ligados entre si por um circuito externo (Fig.1).

Sendo os eléctrodos diferentes (ou iguais mergulhados em soluções com

diferentes concentrações de electrólito) cada um está a um potencial eléctrico diferente e a **diferença de potencial entre ambos é o potencial da célula**. Um dos eléctrodos estará a um potencial (de redução ou de oxidação) superior ao outro e a corrente vai fluindo no circuito metálico que os liga no circuito externo, com abaixamento do potencial mais alto e elevação do potencial mais baixo, até que ambos estão ao mesmo potencial, ou seja há entre ambos a diferença de potencial zero, e se atinge equilíbrio químico entre as espécies das duas semi-células.

Harmonizando critérios entre americanos e europeus, foi adoptada pela IUPAC, Assembleia Geral de 1959, em Estocolmo, a seguinte convenção:

**Por potencial de eléctrodo entende-se (quando nada for dito em contrário) o seu potencial de redução, sendo positivo o eléctrodo de potencial de redu-**

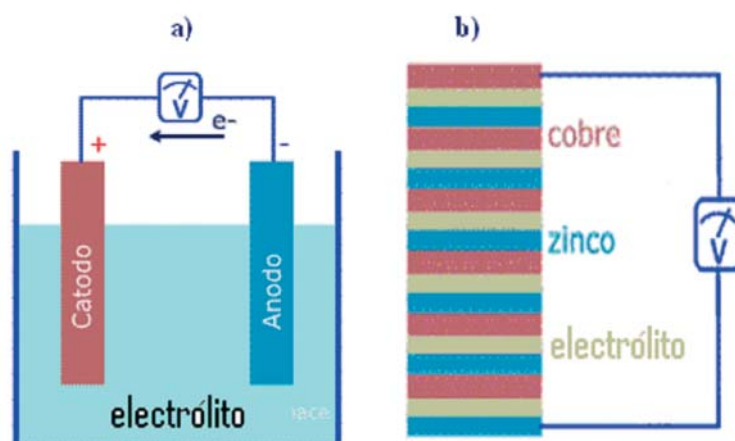
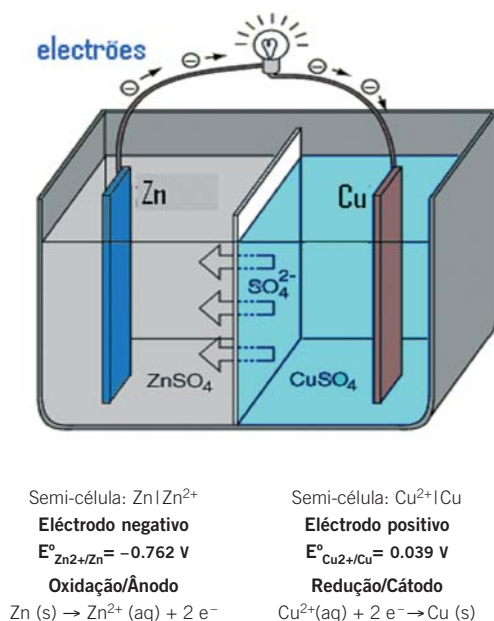


Figura 1 a) Célula galvânica;  $E_{\text{célula}}$  b) Pilha de células;  $E_{\text{pilha}} = \sum E_{\text{células}}$

\* CECUL – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (fcamoes@fc.ul.pt)



**Figura 2** Célula galvânica com eléctrodo de cobre mergulhado em solução de sulfato de cobre e eléctrodo de zinco mergulhado em solução de sulfato de zinco

**ção mais alto e negativo o eléctrodo de potencial de redução mais baixo.**

Numa célula galvânica o eléctrodo de potencial de redução mais alto, i.e. positivo, é aquele onde ocorre redução, sendo por isso um cátodo, captando electrões do circuito externo; no eléctrodo de potencial de redução mais baixo, negativo, ocorre oxidação e o eléctrodo é um ânodo, fornecendo electrões ao circuito externo. Tome-se como exemplo a célula constituída por um eléctrodo de cobre mergulhado em solução de sulfato de cobre e um eléctrodo de zinco mergulhado em solução de sulfato de

zinco. As duas soluções estabelecem contacto electrolítico entre si (junção lí-liquida) através de placa porosa interposta (Fig. 2).

O potencial da célula é o resultado da diferença entre os potenciais de redução dos dois eléctrodos, calculados de forma aproximada pela equação empírica de Nernst.

Por aplicação de corrente externa oposta, pode inverter-se o sentido da corrente, passando a célula galvânica a electrolítica. O fluxo de electrões no circuito externo é invertido, passando o eléctrodo de Cu a ânodo com oxidação de Cu a

$\text{Cu}^{2+}$  e cedência de electrões ao circuito externo, continuando a ser considerado o eléctrodo positivo; o eléctrodo de zinco passa a cátodo com captação de electrões do circuito externo e redução de  $\text{Zn}^{2+}$  a Zn, continuando a ser considerado o eléctrodo negativo (Fig. 3).

Exemplos de células galvânicas de importância comercial são as primárias (não recarregáveis), como a de Lécianché (Zn-MnO<sub>2</sub>, Fig. 4), e as secundárias (recarregáveis), por exemplo a da bateria dos automóveis (Pb-PbO<sub>2</sub>) quando está a fornecer corrente (Fig. 5).

Quando um bateria de automóvel fornece energia, a), está a descarregar, funcionando como uma pilha de células galvânicas. Os eléctrodos, um de chumbo, o outro de óxido de chumbo, mergulhados em ácido sulfúrico, vão-se transformando em sulfato de chumbo, com decréscimo da concentração de ácido sulfúrico. Para recarregar a bateria (Fig. 5 b), tem que se aplicar corrente exterior e as células funcionam como electrolíticas; o sulfato de chumbo vai receber electrões no cátodo regenerando chumbo, enquanto o ânodo vai dar de novo origem a óxido de chumbo.

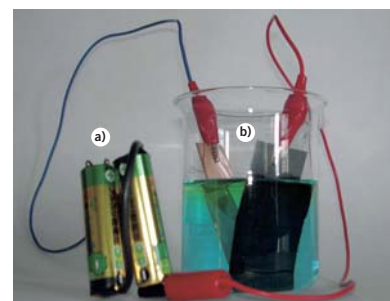
Seja a célula galvânica ou electrolítica, um determinado eléctrodo é sempre **positivo** (ou negativo) relativamente a outro; é positivo quando o seu **potencial de redução é superior** (negativo se inferior). Se trabalhar como **célula galvânica, é cátodo** (ou ânodo), com os electrões a fluírem no circuito ex-

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^\circ - \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{1}{[\text{Me}^{n+}]}$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^\circ - \frac{RT}{2F} 2,303 \lg \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2F} 2,303 \lg \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{(célula)}} = E_{\text{(cátodo)}} - E_{\text{(ânodo)}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2F} 2,303 \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



**Figura 3** Célula Electrolítica: a) Aplicação de corrente à célula promovendo oxidação do cobre e redução do zinco. b) Zn- negativo/cátodo/redução; recebe electrões do circuito externo; Cu - positivo/ânodo/oxidação; doação de electrões ao circuito externo

**Figura 4** Aspecto externo e esquema interno de pilha comercial

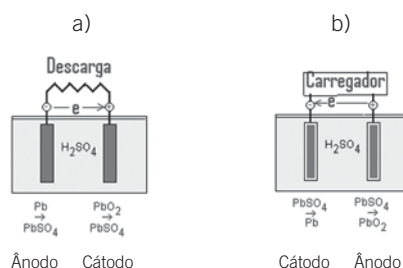


terno num sentido; se trabalhar como célula **electrolítica**, é **ânodo** (ou cátodo) com os electrões a fluírem no circuito externo em sentido oposto. O mesmo eléctrodo, mantém o sinal, apesar do sentido inverso da corrente e da reacção química oposta!

#### Referências

- 1 A. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
- 2 C.R. Dillard, D.E. Goldberg, *Chemistry – Reactions, Structure, and Properties*, Collier Macmillan International Editions, Londres, 1971.
- 3 A.M.O. Brett e C.M.A. Brett, *Electroquímica- Princípios, Métodos e Aplicações*, Oxford University Press-New York/AL-MEDINA, Coimbra, 1993.

**Figura 5** Esboço de bateria de automóvel em funcionamento como célula galvânica, a), e como célula electrolítica, b), ao receber carga



#### Funcionamento de bateria de automóvel

a) debitando corrente	b) recebendo carga
<p>Ânodo, negativo</p> $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ <p>Cátodo, positivo</p> $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4$	<p>Cátodo, negativo</p> $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ <p>Ânodo, positivo</p> $2\text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^-$

#### Actualidades Científicas

##### Catalisador de Ouro para Células de Combustível

Um catalisador constituído por nanocristais de ouro suportados em óxido de ferro (III) mostrou potencialidades para aumentar a eficiência de sistemas geradores de electricidade que combinam um *reforming* catalítico com uma célula de combustível.

Numa unidade de *reforming* catalítico, um combustível orgânico, metanol ou um hidrocarboneto, é convertido em hidrogénio, o qual é electroquimicamente oxidado pela célula de combustível para gerar electricidade e água. No processo de *reforming* é também produzido dióxido de carbono, água e monóxido de carbono, um gás que envenena o ânodo de

platina, tipicamente presente na célula de combustível.

Graham Hutchings, Professor de Química na Universidade de Cardiff, desenvolveu o catalisador de ouro e mostrou a sua eficiência na oxidação selectiva do CO, na presença de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, em condições reais experimentadas pelas células de combustível (Chemical Communications (2005) 27, 3385).

A oxidação do CO na presença de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em condições industriais relevantes sem que ocorra a oxidação do H<sub>2</sub> ou a regeneração do CO a partir do H<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub> pela reacção inversa de “Water-Gas Shift” é uma tarefa difícil. Até à data, apenas tinha sido conseguido usando um reactor de multi-etapas.

Os investigadores prepararam o catalisador Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por co-precipitação do Au<sup>3+</sup> e do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De seguida, o catalisador foi calcinado para reduzir o catião ouro, que catalisa a reacção inversa de “Water-Gas Shift”, a ouro metálico. A temperatura de calcinação tem uma influência crucial na actividade do catalisador para a oxidação selectiva do CO. Calcinando o catalisador duas vezes (a 400°C e a 550°C), obtém-se um catalisador que remove mais de 99.5% do CO na presença de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a 80°C, a temperatura típica de operação das células de combustível. (adaptado de Chemical & Engineering News (2005) 83 (23), 10).

Helder Gomes