



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação, caracterização e utilização de eletrodos de Óxidos de Níquel na eletrooxidação do Furfural”.

ANA CAROLINA RIBEIRO AGUIAR

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação, caracterização e utilização de eletrodos de Óxidos de Níquel na eletrooxidação do Furfural”.

ANA CAROLINA RIBEIRO AGUIAR

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

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO OLIVI

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006

Primeiramente a **DEUS**, porque com **ELE** nada é impossível...

Aos meus Pais, que me ensinaram o que é amor incondicional, dedico este trabalho.
E uma singela homenagem a quem sempre foi meu porto seguro...

Eu Agradeço

Eu agradeço

Eu agradeço a você

Muito obrigado por toda a beleza que você nos deu

Sua presença, eu reconheço

Foi a melhor recompensa

Que a vida nos ofereceu

Foi muito lindo

Você ter vindo

Sempre ajudando, sorrindo, dizendo

Que não tem de quê

Eu agradeço, eu agradeço

Você ter me virado do avesso

E ensinado a viver

Eu reconheço que não tem preço

Gente que gosta de gente assim feito você

(Vinicius de Moraes / Edu Lobo)

Obrigada!!!

Aos meus irmãos *Claudio e Paulo Henrique*
que mesmo com todas as diferenças são as
pessoas que mais se parecem comigo.
Obrigada pelo amor, carinho, apoio e torcida!!!
Amo Vocês!!!

Ao Prof. Dr. *Paulo Olivi*, pela paciência,
pela atenção, pelo incentivo sempre
e principalmente,
pela confiança e amizade.

Aos meus grandes amigos

Andréa, Bruno, Juliana, Marina:

O valor das coisas não está no tempo que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.

Por isso existem
momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e
pessoas incomparáveis.

(Fernando Pessoa)

Obrigada, a vocês, pessoas incomparáveis!

.

Agradecimentos...

...À Prof.^a Dra. **Adalgisa Rodrigues de Andrade** pela atenção, pelas sugestões e pela amizade.

...Ao Prof. Dr. **Herenilton Oliveira** pela ajuda nas horas precisas, pelos momentos de descontração e pela amizade.

...Ao Prof. Dr. **Julien C. F. Boodts** pelas importantes contribuições e discussões.

...À **minha madrinha e à minha afilhada** que nunca deixaram de acreditar em mim.

...À toda a **minha família** que, de longe ou de perto, nunca deixou faltar carinho e amor.

...Às minhas cunhadinhas, **Carol e Tai**, pelos momentos inesquecíveis em família.

...Aos meus queridos amigos: **Aline, Andréa, Bruno, Claudita, Chico, Fernanda, Gesline, Jamanta, Juliana, Marcela, Marina, Ricardo, Rodrigo, Silvio, Virgílio** pelas risadas, baladas, brigas e principalmente pelo apoio sempre.

...À todos os **amigos** novos e antigos da casa 13.

...À **Roberta**, à **Luíza**, ao **Carmona** e ao **Josimar** pela ajuda em todas as horas.

...Aos colegas do laboratório: **Carla, Carmona, Emerson, Helder, Josimar, Lúcia, Liliane, Márcia, Marlene, Roberta, Luíza e Sidnei**.

...Aos **funcionários** do Departamento de Química e da Secretaria da Pós Graduação.

...Ao **Gallo** do Instituto de Física USP-SC pelas medidas de MEV.

...Ao **Carlão** do departamento de física e matemática – FFCLRP e à **Elaine Paris** do Departamento de Química – UFSCAR pelas medidas de raio-x.

...À **Capes** pela bolsa e auxílios financeiros concedidos.

...Ao *Departamento de Química da FFCLRP* por fornecer condições para a realização deste trabalho.

...À todos os *funcionários* do Departamento de Química da FFCLRP.

...À todos que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	19
1 – INTRODUÇÃO	19
1.1 – ASPECTOS GERAIS	19
1.2 – ELETROCATÁLISE.....	22
1.3 – ELETRODOS CONSTITUÍDOS POR FILMES FINOS DE ÓXIDOS.....	24
1.4 – A ESTABILIDADE DOS ELETRODOS	26
1.5 – ÓXIDOS DE NÍQUEL	27
1.6 - METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS.....	33
1.7 – METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	36
1.7.1 – TÉCNICAS DE ANÁLISE <i>EX SITU</i>	36
1.7.1.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	36
1.7.1.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	37
1.7.2 – TÉCNICAS DE ANÁLISE <i>IN SITU</i>	38
1.7.2.1 – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{CA}).....	38
1.7.2.2 – VOLTAMETRIA CÍCLICA	38
1.8 – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)	40
CAPÍTULO II.....	43
2 – OBJETIVO	43
CAPÍTULO III	45
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1 – REAGENTES	45
3.2 – EQUIPAMENTOS	47
3.3 – CÉLULA ELETROQUÍMICA	48
3.4 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS.....	50
3.4.1 – PREPARAÇÃO DA RESINA PRECURSORA DE NÍQUEL PELO MÉTODO DE PECHINI.....	50
3.4.2 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE NÍQUEL PELO MÉTODO SOL-GEL	50
3.5 – SUBSTRATO DE TITÂNIO – PRÉ-TRATAMENTO	52
3.6 – DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO	53
3.7 – PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS POR ELETRODEPOSIÇÃO.....	55
3.8 – CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS.....	60

3.8.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
3.8.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	60
3.8.3 – MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	60
3.8.4 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA.....	61
3.8.5 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA NA PRESENÇA DE FURFURAL	61
3.9 – ELETROOXIDAÇÃO DO FURFURAL SOBRE OS ELETRODOS DE TRABALHO.....	62
CAPÍTULO IV	64
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	67
4.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS.....	71
4.3.1 – MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	71
4.3.2 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA.....	72
4.3.3 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA NA PRESENÇA DE FURFURAL	75
4.3.4 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA – COMPARAÇÃO.....	79
4.4 – ELETROOXIDAÇÃO DO FURFURAL SOBRE OS ELETRODOS DE TRABALHO.....	83
CAPÍTULO V	89
5 – CONCLUSÕES	89
CAPÍTULO VI	93
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

Índice de Figuras

Figura 1: Furfural - estado de oxidação intermediário entre o álcool furfurílico e o ácido furóico [3].....	20
Figura 2: Diagrama de Bode. As quatro fases envolvidas no processo redox dos eletrodos NOE [31].....	29
Figura 3: Instrumentação básica usada para CLAE [57]	41
Figura 4: Célula de vidro para uso eletroquímico (a) vista superficial (b) vista lateral.....	49
Figura 5: Placa de titânio utilizada como suporte para preparo dos eletrodos.....	52
Figura 6: Esquema do procedimento de preparação de eletrodos.	54
Figura 7: Representação do eletrodo de trabalho.	54
Figura 8: Micrografias do eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição. Ampliações: (a) 100 (b) 500 e (c) 2000 vezes.....	64
Figura 9: Micrografias do eletrodo preparado pelo método sol-gel à 400°C em atmosfera ambiente. Ampliações: (a) 100 (b) 500 e (c) 2000 vezes.....	65
Figura 10: Micrografias do eletrodo preparado pelo método de Pechini à 400°C em atmosfera ambiente. Ampliações: (a) 100 (b) 500 e (c) 2000 vezes.....	66
Figura 11: Difratoograma dos pós preparados pelo método de Pechini.	67
Figura 12: Difratoograma das placas preparadas pelo método de Pechini.	68
Figura 13: Difratoograma para as placas preparadas pelo método sol-gel	69
Figura 14: Difratoograma do eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição.....	70
Figura 15: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).....	73
Figura 16: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	74
Figura 17: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	75
Figura 18: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na presença de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).....	76

Figura 19: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na presença de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	76
Figura 20: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na presença de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	77
Figura 21: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após o contato com furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	78
Figura 22: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após o contato com furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	78
Figura 23: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após o contato com furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).	79
Figura 24: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25° ciclo, em diferentes condições.	80
Figura 25: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25° ciclo, em diferentes condições.	80
Figura 26: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25° ciclo, em diferentes condições.	81
Figura 27: Cronopotenciometria: Relação de potencial vs tempo na eletrólise do furfural para os eletrodos preparados por Pechini, sol-gel e eletrodeposição.	83
Figura 28: Cromatogramas registrados para a eletrooxidação do furfural com o eletrodo preparado pela metodologia de Pechini.	84
Figura 29: Cromatogramas registrados para a eletrooxidação do furfural com o eletrodo preparado pela metodologia de sol-gel.	84
Figura 30: Cromatogramas registrados para a eletrooxidação do furfural com o eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição.	85
Figura 31: Evolução da concentração de furfural na eletrooxidação sobre eletrodos de níquel em meio alcalino.	86

Figura 32: Evolução da concentração de ácido furóico na eletrooxidação sobre eletrodos de níquel em meio alcalino. 86

Índice de Tabelas

Tabela I: Modelos de transporte de H^+ nos eletrodos de níquel.....	30
Tabela II: Modelos de transporte de OH^- nos eletrodos de níquel.	31
Tabela III: Reagentes Utilizados.	45
Tabela IV: Condições experimentais utilizadas para preparação do eletrodo por eletrodeposição. - Casella [49].	55
Tabela V: Primeira etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Chamoulaud [1].	56
Tabela VI: Segunda etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Chamoulaud [1]....	56
Tabela VII: Primeira etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [60].	57
Tabela VIII: Segunda etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].	57
Tabela IX: Terceira etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].	58
Tabela X: Quarta etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].	58
Tabela XI: Quinta etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].	58
Tabela XII: Condições experimentais utilizadas na eletrooxidação do furfural.	62
Tabela XIII: Condições experimentais utilizadas nas análises de CLAE.	62
Tabela XIV – Tamanho médio das partículas determinadas pela equação de Scherrer através da medida da largura do pico a meia altura.....	70
Tabela XV – Valores de potenciais padrões para os óxidos de níquel.	71
Tabela XVI – Valores de potenciais padrões para os óxidos de níquel corrigidos para pH 11....	72
Tabela XVII – Valores de potenciais de circuito aberto para os eletrodos de trabalho.....	72

Resumo

No presente trabalho foram preparados eletrodos formados por filmes finos de níquel e óxido de níquel sobre um substrato de Ti. Estes eletrodos foram preparados pelas metodologias de decomposição térmica de precursores poliméricos; método sol-gel e eletrodeposição com a finalidade de investigar a influência da metodologia de preparação sobre sua atividade catalítica.

Foram avaliadas as variáveis relacionadas ao processo de preparação dos eletrodos como, por exemplo, a temperatura e a atmosfera de calcinação, além de diferentes métodos de eletrodeposição.

A caracterização dos eletrodos foi realizada por técnicas de difração de raios-x; microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica. Os resultados obtidos indicaram que as metodologias utilizadas proporcionaram a preparação de eletrodos com alta área superficial devido à formação de morfologias contendo trincas, fissuras e microrrachaduras. Por meio destas análises foi possível obter um quadro amplo do comportamento destes eletrodos.

Os eletrodos preparados pelas três metodologias foram utilizados no estudo da eletrooxidação do furfural, que foi realizado através de cronopotenciometria. Os produtos foram analisados por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) com intuito de analisar a eficiência dos eletrodos na eletrooxidação. Os resultados obtidos foram satisfatórios sendo que os eletrodos preparados pela metodologia de sol-gel apresentaram um maior rendimento na formação de ácido furóico.

Abstract

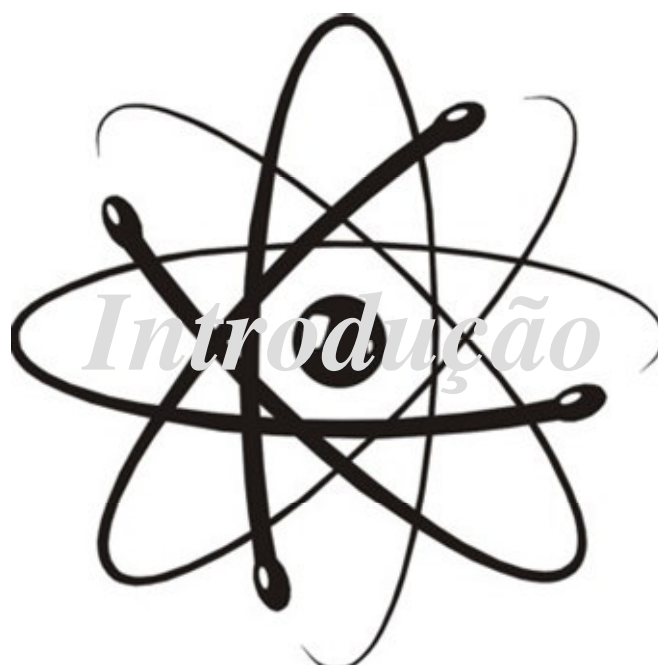
In the present work we prepared electrodes formed by thin nickel and nickel oxide films on a Titanium substrate. These electrodes were prepared by thermal decomposition of polymeric precursors, sol-gel method and electroplating aiming at investigate the influence of the preparation methodology on their catalytic activity.

The parameters related to the electrodes preparation process had been investigated. These parameters included temperature and atmosphere calcinations, beyond different methods of electroplating.

The electrodes characterization were carried out by x-ray diffraction, scanning electronic microscopy and cyclic voltammetry. The results indicate that the used methodologies provided the preparation of electrodes with high superficial area due to the formation of cracked and porous morphologies.

The electrodes prepared by the different methodologies were used in the furfural electrooxidation study, which was carried out by chronopotentiometry.

The products were analyzed by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) to verify the electrodes efficiency in the electrooxidation. The obtained results had been satisfactory and the electrodes prepared by sol-gel method present a higher efficiency for furoic acid formation.



CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

O furfural é um composto químico obtido de fontes renováveis (milho, aveia, trigo, cana de açúcar, etc.) que pode ser utilizado nas refinarias petroquímicas, como solvente na extração de dienos, para preparar resinas na produção de fibra de vidro, além de ser utilizado como precursor de álcool furfurílico e ácido furóico.

O grande desenvolvimento da cultura de cana de açúcar no Brasil propicia a produção do furfural, já que este pode ser facilmente extraído do bagaço da cana de açúcar por hidrólise. Esta hidrólise se torna viável já que permite extrair 98% do furfural encontrado no bagaço.

Os derivados do furfural, principalmente o álcool furfurílico e o ácido furóico, tem grande valor comercial pois são utilizados nas indústrias farmacêutica, de perfumaria, de polímeros, de fibras sintéticas, etc [1].

O furfural se apresenta em um estado de oxidação intermediário entre o álcool e o ácido e a obtenção dos derivados do furfural pode, portanto, ser realizada através de processos eletroquímicos.

A eletrooxidação de compostos orgânicos tem sido utilizada como uma alternativa nas reações de oxidação destes compostos. A oxidação é uma etapa importante em síntese orgânica e quando é realizada através de reação química geralmente necessita de agentes oxidantes perigosos, caros e poluentes. A oxidação por processo eletroquímico tem a vantagem de não haver a necessidade de agente oxidante e em muitos casos, não ser necessária a execução de etapas consecutivas.

O emprego de catalisadores para a transformação, economicamente viável, de produtos simples em outros de maior valor agregado, é uma busca freqüente nos mais diversos campos da química. Um problema enfrentado nas sínteses em escala industrial é a coexistência do catalisador e do produto final na mistura reacional, exigindo assim a inclusão de etapa de separação. Fixar o catalisador na superfície de um eletrodo é uma das vantagens da indústria eletroquímica, uma vez que diminui o número de etapas de separação [2].

Assim a eletrooxidação do furfural traz como vantagem a obtenção dos seus derivados, que possuem um valor comercial elevado, por um método limpo (não necessitando de grandes quantidades de agentes oxidantes que posteriormente se tornam resíduos) e eficiente.

Nas últimas décadas tem-se observado um aumento de interesse pelo furfural devido a aplicabilidade de seus produtos em diversas atividades industriais. O álcool furfurílico (usado na produção de resinas, de moldes para objetos metálicos, etc.) e o ácido furóico (usado como intermediário farmacêutico, fungicida, anti-inflamatório, etc.) são os derivados do furfural que mais despertam interesse.

Estando o furfural em um estado de oxidação intermediário entre o álcool furfurílico e o ácido furóico, pode-se promover uma eletrooxidação ou eletrorredução para a obtenção de seus derivados [3].

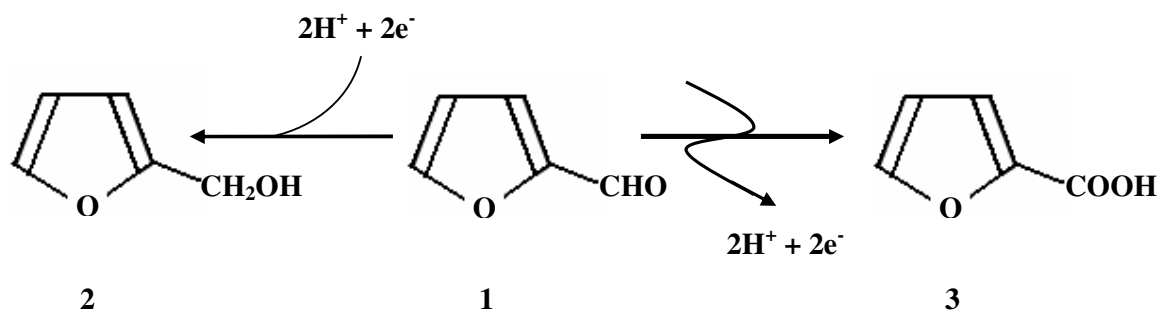


Figura 1: Furfural - estado de oxidação intermediário entre o álcool furfurílico e o ácido furóico [3].

A eletrooxidação de compostos orgânicos tem sido muito utilizada, além da sua aplicação em eletrossíntese orgânica, como uma alternativa na degradação de poluentes orgânicos já que se apresenta como uma forma eficiente e limpa de tratamento destes poluentes.

A eficiência eletrocatalítica para a oxidação de compostos orgânicos depende de fatores como o pH, o valor da densidade de corrente e principalmente da natureza do material do eletrodo.

O material do eletrodo é um importante parâmetro na eletrooxidação, já que o mecanismo e os produtos de algumas reações eletroquímicas dependem do material utilizado e em alguns casos dependem até do método de preparação do eletrodo.

A eletrooxidação de compostos orgânicos tem sido estudada principalmente sobre eletrodos de platina e filmes finos de óxidos com destaque para os filmes de rutênio, irídio e estanho [4-7].

A platina apresenta elevada atividade eletrocatalítica para as reações de eletrooxidação de diversas substâncias orgânicas. Porém, apresenta algumas desvantagens como custo elevado e desativação gradativa, devido à adsorção de intermediários formados durante a eletrooxidação da espécie orgânica [6].

O foco principal da pesquisa em eletrocatalise é descobrir materiais que possuam excelente estabilidade eletroquímica e mostrem atividade frente a reações eletroquímicas típicas, além de ser de baixo custo e disponíveis [8].

Um dos materiais que tem sido exaustivamente estudado devido às suas inúmeras aplicações é o óxido de níquel. As propriedades estruturais e eletroquímicas deste óxido permitem sua utilização em baterias, instrumentos eletrocrômicos, como catalisador eletroquímico, etc.

1.2 – ELETROCATÁLISE

A superfície eletródica pode atuar como um catalisador eficiente na transferência eletrônica nas reações de oxidação/redução, diminuindo o sobrepotencial necessário para que elas ocorram. O estudo da utilização das superfícies como catalisadores de reações redox compreende uma importante área da eletroquímica: a eletrocatalise [7].

A eletrocatalise é o fenômeno que ocorre quando em um mesmo sobrepotencial uma dada reação eletroquímica processa-se com velocidades diferentes dependendo do material do eletrodo.

No processo eletrocatalítico o eletrodo não é um simples doador ou receptor de elétrons, este participa efetivamente da reação provendo sítios para a adsorção e a transferência eletrônica [9].

A eletrocatalise é um assunto que desperta grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto aplicado. O conceito mais difundido a seu respeito é a dependência da velocidade da reação eletródica em função da natureza do material do eletrodo. Pesquisas fundamentais neste campo possuem o objetivo de encontrar novos materiais que apresentem maior efeito catalítico. Neste sentido os seguintes parâmetros devem ser avaliados:

- Consumo de energia: Um material é considerado como tendo maior atividade eletrocatalítica que outro, quando, em um dado valor de potencial, uma determinada reação procede mais rapidamente no primeiro que no segundo, ou quando uma reação de redução ou oxidação ocorre em um valor de potencial menor, ou seja, uma menor quantidade de energia é necessária para converter a mesma massa de substrato;
- Corrente efetiva: é a fração da carga total do processo que é gasta na formação do produto desejado. Um eletrodo é um bom catalisador quando temos máxima eficiência de corrente (ausência de reações paralelas);
- Rendimento: é a fração do material inicial que é convertida no produto desejado; É fundamental aliar a um bom material eletródico uma boa estabilidade mecânica.

A atividade eletrocatalítica de óxidos está relacionada com os estados de oxidação disponíveis nos metais de transição constituintes destes materiais e, além disso, irá depender da natureza do eletrodo, da sua estrutura cristalina e morfologia.

Uma tarefa difícil na ciência da eletrocatalise é encontrar base teórica para o desenvolvimento de novos materiais eletródicos. Sabe-se que, geralmente, fatores geométricos e eletrônicos governam a catalise nos óxidos [10].

Fatores geométricos ou morfológicos estão associados a mudanças na área superficial do material eletrodico devido a vários fatores como formação de soluções sólidas entre os constituintes do filme, segregação de um dos componentes, etc. Já os fatores eletrônicos são governados pela interação a nível atômico. Portanto para uma correta interpretação dos resultados observados experimentalmente é muito importante que se consiga separar os efeitos morfológicos dos eletrônicos [10].

Diversos materiais eletrodicos já foram utilizados como catalisadores de oxi-redução como: metais nobres, semicondutores, polímeros condutores, óxidos metálicos, entre outros. Quando o material do eletrodo não atua com eficiência como catalisador para determinada reação, a superfície eletrodica pode ser modificada com substâncias específicas que possibilitem a diminuição necessária da energia para a transferência de elétrons durante a reação [7].

Encontrar um material eletrodico de baixo custo, capaz de eletrooxidar eficientemente o substrato e com o mínimo de danos ambientais é um dos objetivos da pesquisa eletroquímica atualmente. Neste aspecto, procura-se preparar revestimentos relativamente finos que apresentem um alto poder catalítico, alta seletividade e resistência mecânica.

1.3 – ELETRODOS CONSTITUÍDOS POR FILMES FINOS DE ÓXIDOS

Entre 1900 e 1970, os ânodos de grafite foram largamente utilizados na indústria de cloro-soda. No entanto, seu tempo de vida útil era muito baixo devido à oxidação de carbono a dióxido de carbono e ao desgaste físico causado pela ação mecânica do intenso desprendimento de gás. Além de comprometerem o funcionamento da célula, esses fatores causavam a contaminação do meio reacional pelos produtos de degradação da grafite e resultavam no aumento da distância ânodo-cátodo tornando o consumo de energia maior em consequência do aumento da queda ôhmica na célula.

O baixo custo e a fácil disponibilidade fizeram com que os eletrodos de grafite, apesar dos problemas apresentados anteriormente, fossem satisfatórios para as exigências das indústrias. Porém, a busca por materiais que apresentassem estabilidade quando submetidos à intensa liberação de gás era contínua.

Em meados dos anos 60, Beer descobriu que os óxidos de metais nobres eram melhores catalisadores que os metais puros. E com isso, iniciou-se a investigação dos eletrodos revestidos por óxidos condutores e as seguintes vantagens em relação aos ânodos de grafite foram observadas: sobrepotencial anódico reduzido; excelentes propriedades catalíticas e mecânicas; resistência à corrosão; estabilidade dimensional; maior durabilidade; maior área eletroquimicamente ativa; menor custo de manutenção e consumo de energia [11].

Os ânodos utilizados na indústria possuem uma camada ativa depositada sobre substratos de titânio (Ti) e composta por uma mistura apropriada de dióxido de rutênio e dióxido de titânio ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$). Esses ânodos foram desenvolvidos por Vittorio de Nora e patenteados mundialmente pela Diamond Shamrock Technologies S. A. (Genebra, Suíça) com o nome comercial de DSA[®] (Dimensionally Stable Anodes), ou seja, Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs[®]) [11].

Os eletrodos óxidos constituíram um dos maiores avanços tecnológicos na história da eletroquímica. Estes eletrodos consistem de uma base metálica, na maioria das vezes Ti, sobre a qual um óxido ou uma mistura de óxidos é aplicada. Essa aplicação pode ser feita por pincelamento, pulverização, imersão, eletrodeposição, etc. No caso de preparação por aplicação de soluções precursoras, a formação do óxido é obtida por decomposição térmica da solução de sais precursores, sob temperatura e fluxo de O_2 adequado. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte é assegurada pela formação de uma camada de TiO_2 a partir do Ti metálico durante a calcinação da mistura precursora [11].

Contudo, as diferentes técnicas de formação de óxidos podem resultar em materiais com propriedades superficiais muito diferentes, pois a estrutura cristalina, morfologia e composição dos óxidos obtidos podem variar dependendo do processo de preparação. De um modo geral, temperaturas mais elevadas originam óxidos com maior cristalinidade.

Por razões práticas, os óxidos são comumente preparados pela decomposição de compostos precursores que contém o íon metálico desejado na presença de ar, oxigênio ou nitrogênio. Os precursores mais usados são aqueles que sofrem decomposição a baixas temperaturas, como carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, nitratos, cloretos, sulfatos e oxalatos, com o intuito de se minimizar a sinterização do óxido resultante que provocaria uma diminuição da área superficial.

A grande área superficial apresentada por eletrodos de óxidos preparados por decomposição térmica, numa temperatura de 350 a 500 °C, é devida à existência de inúmeras fendas, fissuras e microrrachaduras na camada de óxido, o que recebe o nome de morfologia de “barro-rachado”. O aspecto de “barro-rachado” surge como resultado de choque térmico e tensões mecânicas dentro da camada de óxido durante o estágio de decomposição térmica [12].

A atividade eletroquímica destes eletrodos depende das estruturas cristalina e eletrônica de seus componentes, bem como do grau da mistura entre os óxidos [13].

Os eletrodos de óxidos possuem várias aplicações dentre elas podemos citar:

- **Produção de Oxigênio:** A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é muito lenta e essencial para realizar a eletrólise da água. Em meio alcalino (KOH) o material eletrodico mais utilizado para essa reação é o níquel [14].
- **Supercapacitores:** O uso em supercapacitores para estocagem de energia é bastante amplo onde é fundamental preparar materiais que apresentem uma área elevada [15].
- **Medidores de pH:** Os óxidos respondem a mudanças de pH da solução e são bastante resistentes sob condições drásticas. Estas características possibilitam a construção de dispositivos industriais para medidas de pH [16].
- **Oxidação de moléculas orgânicas:** Encontram-se na literatura vários exemplos da utilização de eletrodos de óxidos tanto para fins eletrossintéticos como para degradação de materiais tóxicos [17, 18].

1.4 – A ESTABILIDADE DOS ELETRODOS

O tempo de operação dos eletrodos durante a eletrólise é um dos parâmetros mais importantes no que diz respeito às atividades industriais além de ser diretamente dependente das condições utilizadas na operação. Poucos materiais eletródicos podem suportar uma combinação de condições extremamente oxidantes e ambientes excessivamente ácidos ou básicos.

O tempo de vida do recobrimento de óxidos de rutênio e titânio, por exemplo, pode ser diminuído principalmente devido à passivação da base de titânio. A polarização da base metálica de titânio provoca a formação de um filme isolante de TiO_2 entre o substrato e a camada ativa. A penetração da solução ácida nas fendas e fissuras da estrutura de barro rachado também induz a passivação, já que este comportamento se dá em função das propriedades corrosivas do TiO_2 em meio ácido. Assim, a passivação conduz a uma diminuição das atividades electrocatalíticas e a um aumento na sobrevoltagem do eletrodo durante a eletrólise.

Neste sentido, outros tipos de óxidos têm sido estudados na tentativa de melhorar a estabilidade mecânica e aumentar o tempo de vida útil destes eletrodos.

O óxido de níquel tem recebido bastante atenção recentemente devido à inúmeras características que o tornam um material promissor para fins eletroquímicos.

1.5 – ÓXIDOS DE NÍQUEL

O foco principal da pesquisa em eletrocatalise é descobrir materiais que possuam excelente estabilidade eletroquímica e mostrem atividade frente a reações eletroquímicas típicas, além de ser de baixo custo e facilmente disponíveis. Neste sentido, vários tipos de óxidos têm sido estudados na tentativa de melhorar a estabilidade mecânica e aumentar o tempo de vida útil dos eletrodos [8].

O óxido de níquel tem recebido bastante atenção devido à sua alta estabilidade eletroquímica em soluções altamente alcalinas, excelente durabilidade, baixo custo e possibilidade de preparação por várias técnicas diferentes, características estas que o tornam um material promissor para fins eletroquímicos. Suas propriedades eletroquímicas e suas possíveis aplicações como eletrocatalisador em reações anódicas e catódicas em sínteses orgânicas, semicondutores, dispositivos eletrocromáticos, etc., chamam a atenção de inúmeros pesquisadores [19-23]

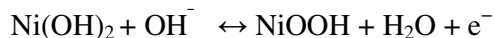
Exemplos de utilização deste óxido são encontrados em materiais antiferromagnéticos, eletrocromáticos e em sensores químicos e eletroquímicos [24]. A estabilidade química e térmica e a baixa toxicidade fazem dos eletrodos de óxido de níquel o material ideal para as aplicações citadas acima [25].

Devido às inúmeras aplicações dos eletrodos de óxido/hidróxido de níquel - também conhecidos como eletrodos NOE (Nickel Oxide Electrodes) – surgiu o interesse em entender seu mecanismo de ação eletroquímica e alguns estudos têm tentado propor um mecanismo para os processos redox destes eletrodos [26-28]. Dentre estes estudos podemos citar os trabalhos de Deabate [26], Delahaye-Vidal [27], Watanabe [28], Ohligschläger [29], French [25], entre outros.

Muitos tópicos relacionados aos processos redox dos eletrodos NOE são de difícil compreensão. Embora a estrutura do hidróxido de níquel seja hoje bem conhecida o mecanismo eletroquímico destes eletrodos ainda não está muito claro. Isto se deve a algumas características particulares dos eletrodos NOE:

- O tipo de eletrodo (filme fino, impregnado, pasta);
- A estrutura cristalina do óxido/hidróxido de níquel (α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂);
- O tamanho do cristal de hidróxido de níquel;
- O tipo de aditivo utilizado, quando houver (cobalto, cádmio, zinco);
- O tipo de eletrólito utilizado nos experimentos (NaOH, KOH e LiOH) [28].

As reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos eletrodos de óxido/hidróxido de níquel podem ser escritas simplesmente como:



Entretanto, os eletrodos de óxidos de níquel constituem um sistema bem mais complexo, como destacado em alguns trabalhos [25, 27, 29]. As relações entre os aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos dos eletrodos NOE são particularmente difíceis de avaliar devido a diversos fatores. Um desses fatores é a existência de quatro estruturas de óxido/hidróxido de níquel identificadas primeiramente por Bode [30] que podem estar presentes durante a ciclização do eletrodo (Figura 2).

Todas estas fases mostram um estado altamente dividido, fazendo com que sua caracterização, com análises usuais da química do estado sólido, seja de difícil execução. Além disso, materiais ciclados e não-ciclados podem apresentar características de textura e químicas bem diferentes [27].

Os materiais eletroquimicamente ativos nos eletrodos NOE são diferentes hidróxidos e oxihidróxidos nos quais a estrutura niquelar é capaz de intercalar água, cátions e íons hidróxido de um eletrólito alcalino.

De uma maneira simplificada as reações redox destes eletrodos são frequentemente descritas pelo diagrama de Bode (figura 2):

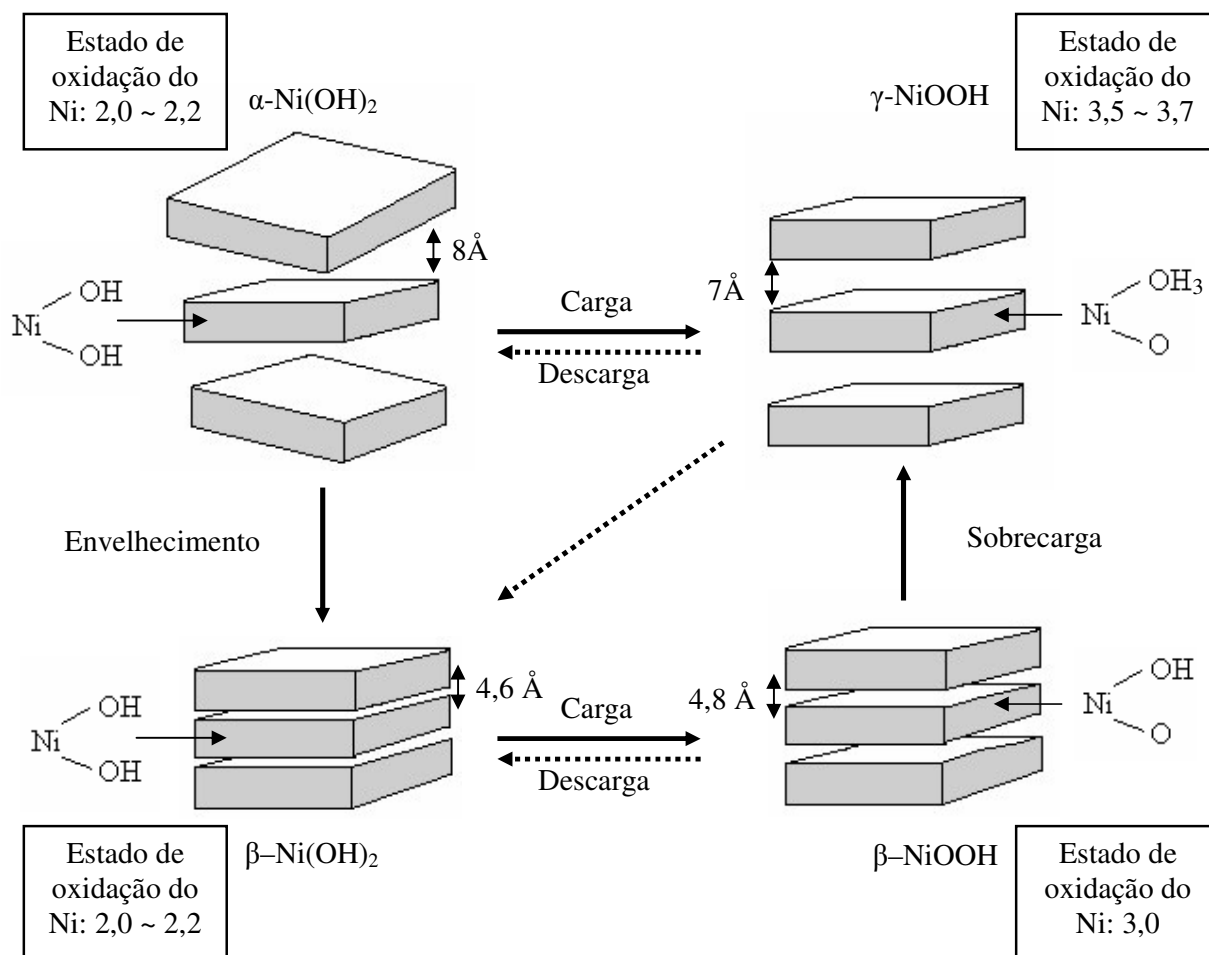


Figura 2: Diagrama de Bode. As quatro fases envolvidas no processo redox dos eletrodos NOE [31].

O diagrama da figura 2 descreve que o Ni(OH)_2 e o composto oxidado NiOOH podem coexistir em duas estruturas diferentes, as quais diferem em organização e distância entre camadas do NiO . O composto $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é muito desorganizado e possui uma distância entre camadas de 8 Å comparado com 4,6; 4,8 e 7 Å para os compostos mais organizados $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, $\beta\text{-NiOOH}$ e $\gamma\text{-NiOOH}$ respectivamente. Mas nenhuma destas estruturas parece realmente ser estável: o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ se converte em $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ durante as contínuas cargas/descargas e através de desidratação; ocorre também a conversão de $\beta\text{-NiOOH}$ à $\gamma\text{-NiOOH}$ durante a sobrecarga, causando danos à estrutura do eletrodo devido ao grande aumento na distância entre camadas que passa de 4,8 à 7 Å. Em princípio o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode ser ciclado reversivelmente à $\gamma\text{-NiOOH}$ sem causar deformidades mecânicas e com um maior

número de elétrons trocados se comparado com o ciclo β - β . Isto faz com que a ciclagem de α para γ seja a mais indicada para aplicações em baterias, contanto que o α -Ni(OH)₂ possa ser estabilizado [31].

Simplificadamente, as reações dos eletrodos NOE envolvem a oxidação do Ni(OH)₂ e a redução de NiOOH. Tanto o reagente quanto o produto são sólidos, assim a reação prossegue através de um mecanismo que não forma intermediários solúveis. Isto leva a complicações em compreender a reação total que ocorre neste tipo de eletrodo.

As reações eletródicas propostas por Bode [30] estabelecem a existência de duas formas de Ni(OH)₂. Dependendo do estado de carga e / ou do grau de hidratação, existem quatro fases diferentes do hidróxido de níquel como ilustrado na figura 2. Alterações entre estas fases possuem um papel importante no processo de carga e descarga do Ni(OH)₂. A manutenção da eletroneutralidade do filme durante os ciclos do eletrodo foi estudada exaustivamente produzindo muitas hipóteses a respeito do mecanismo e das espécies envolvidas.

Segundo Wehrens-Dijksma [31] alguns mecanismos têm sido propostos através de modelos de transporte de H⁺ e de OH⁻. Três modelos de transporte de H⁺ são frequentemente utilizados. Estes modelos diferem entre si na contribuição do cátion (M⁺) da solução, na hidratação destes íons e nos reagentes e reação dos produtos.

Tabela I: Modelos de transporte de H⁺ nos eletrodos de níquel.

Modelos de transporte de H⁺	
(a)	$\text{Ni(OH)}_2 + y\text{M}^+(\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons x/y(\text{M}_y\text{H}_z(\text{NiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_x + (2-z)\text{H}^+ + (2-z-y)\text{e}^-$
(b)	$\beta\text{-}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_w](\text{OH})_2 + a\text{M}^+ \rightleftharpoons 0,50\text{NiO}_2 + (0,50-a)\text{NiOOH} + a\text{NiOOM} + (1,50+a)\text{H}^+ + w\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{e}^-$
(c)	$\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

No mecanismo (a), Ni(OH)₂ não está hidratado, M⁺ está hidratado e o produto NiOOH contem tanto M⁺ quanto H₂O [32]. No mecanismo (b) [33], os reagentes são compostos por Ni(OH)₂ hidratado e M⁺ desidratado e o produto é uma mistura de NiOOH e NiOOM. No mecanismo (c), não é considerada qualquer contribuição de cátions ou da água [34].

Os mecanismos (a) e (b) são derivados de estudos da influência de cátions provenientes de soluções alcalinas (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ e Cs⁺) nas mudanças de frequência calculadas por Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo durante as reações redox. O mecanismo (a),

onde o y é o número de cátions e o x é o número de moléculas de água, é baseado no fato que a oxidação ocorre em duas etapas: inserção de cátions e desprotonação. Foi observado que a quantidade de cátions incorporados representa 1/7 da quantidade de Ni(OH)₂ e que o número de moléculas de água por cátion é de 3 para o lítio, 2 para o sódio e 1 para o potássio, rubídio e céσιο [32].

Para o mecanismo (b) foi observado que a mudança de frequência para os cátions leves é positiva e para os cátions pesados é negativa e se concluiu que uma pequena, mas significativa, quantidade de água é eliminada. Este mecanismo envolve ainda a oxidação do níquel a estados 4+ [33].

O mecanismo (c) foi sugerido devido a distância entre camadas do β-Ni(OH)₂ ser de apenas 4,6Å, o que é muito pequeno para intercalação de água e íons potássio.

A idéia de que o transporte de hidróxido ocorre antes do transporte de prótons é predominante para estes filmes e foi primeiramente proposta por Feuilade e Jacoud [35].

As diferenças entre os vários modelos de transporte de OH⁻ ocorre na relação entre o aumento de massa e a natureza do cátion (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) no eletrólito utilizado e se o composto oxidado e/ou reduzido está hidratado.

Tabela II: Modelos de transporte de OH⁻ nos eletrodos de níquel.

Modelos de transporte de OH⁻	
(d)	$\text{Ni(OH)}_2 + y\text{M(H}_2\text{O)}^{+x/y} + (2-z)\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}_y\text{H}_z(\text{NiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_x + (2-z)\text{H}_2\text{O} + (2-z-y)e^-$
(e)	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1+x} + e^- + (1-x)\text{H}_2\text{O}$
(f)	$\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{hyd}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}(\text{hyd}) + \text{H}_2\text{O} + e^-$
(g)	$\alpha\text{-[Ni(H}_2\text{O)}_w](\text{OH})_2 + a\text{M}^+ + (1,7+a)\text{OH}^- \rightleftharpoons 0,3\text{NiOOH} + 0,7\text{NiO}_2 + (1,7+w)\text{H}_2\text{O} + a\text{MOH} + 1,7e^-$
(h)	$\text{Ni}_{1-x}\text{H}_x(\text{OH})_2 \cdot 0,64\text{H}_2\text{O} + x\text{K}^+ + (x+y)\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{1-x}\text{K}_x\text{OOH}_{2-y} \cdot 0,64\text{H}_2\text{O} + (x+y)\text{H}_2\text{O} + ye^-$

Os mecanismos (d) [36], (e) [37] e (f) [37] assumem que o aumento da massa durante a oxidação é independente da natureza do cátion. Cordoba de Torresi et al [36] observaram uma queda na frequência em KOH (1,0 mol/L) e um grande aumento em LiOH (1,0mol/L). Isto foi atribuído a presença de íons hidratados como descrito pelo mecanismo (d). E se observou ainda que durante os ciclos a quantidade de cátions e água incorporados diminui.

Mo et al [37] propuseram um modelo no qual apenas íons hidróxidos e água participam da reação de transferência de carga (e). Um mecanismo separado foi proposto para o β -Ni(OH)₂, diferindo apenas na hidratação (mecanismo (f)). Foi sugerido que após longos períodos de ciclagem, a formação do γ -NiOOH (distância entre camadas de 7Å) deve ser favorecida, tornando possível para o cátion contribuir com o transporte iônico.

Em contraste com os mecanismos (d) e (f), os mecanismos (g) [33] e (h) [34] assumem que o aumento da massa é dependente do tamanho do cátion (Cs⁺, Rb⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺). Cheek and O'Grady [33] encontraram que no caso do α -Ni(OH)₂ a massa aumenta conforme o tamanho do cátion aumenta e que os cátions metálicos alcalinos estão inclusos na estrutura do eletrodo na oxidação.

Os mecanismos (g) e (b) foram propostos para o α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂, respectivamente e se observou que em filmes α -Ni(OH)₂ altamente carregados nota-se a presença de íons Ni^{IV} o que proporciona uma média de estado de oxidação de 3,7 e que o mecanismo do β -Ni(OH)₂ também envolve a oxidação ao estado +4 [33].

O mecanismo (h) foi sugerido por Kim et al [34] e através da relação linear entre a massa e a carga anódica concluiu-se que as mudanças de massa não são causadas pela adsorção e sim pela intercalação.

Ohlrigschläger e colaboradores [29] realizaram um estudo com uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo para investigar as reações dos eletrodos NOE. As investigações mostraram que o α -Ni(OH)₂ contém frequentemente ânions provenientes do processo de deposição e sua oxidação a γ -NiOOH é acompanhada por uma intercalação reversível de OH⁻ e M⁺ (M = Li, Na, K) entre as camadas de Ni(OH)₂.

Os processos propostos em eletrólitos alcalinos incluem várias combinações de incorporação/expulsão de H⁺, OH⁻ e cátions hidratados, como também transferências de solventes entre o filme eletroativo e o seio da solução de eletrólito [25, 29].

1.6 - METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

As técnicas de preparação dos eletrodos visam obter as melhores combinações possíveis dos seguintes pré-requisitos:

- Suporte metálico barato e que apresente boa condutividade elétrica;
- Espessura da camada ativa mais fina possível para que o custo do eletrodo seja baixo e que o efeito de uma camada com propriedades elétricas menos favoráveis seja mínimo;
- Maneira fácil e rápida de construir o eletrodo;
- Alta estabilidade mecânica da camada ativa;
- Alta capacidade catalítica dos óxidos ou da mistura de óxidos.

Assim, a metodologia de preparação dos eletrodos é um fator extremamente importante para se obter óxidos com as características e propriedades desejadas. Existem várias metodologias de preparação que podem ser utilizadas para se obter eletrodos de filmes finos de óxidos e dentre elas podemos citar:

- Decomposição térmica de cloretos;
- Método sol-gel;
- Eletrodeposição;
- Decomposição térmica de precursores poliméricos (Pechini e Adams).

A metodologia mais empregada para a preparação dos eletrodos de filmes finos é a de decomposição térmica de cloretos precursores, adotada desde 1969. Esta metodologia consiste na deposição de camadas finas da solução do cloreto precursor e em sucessivas calcinações em temperaturas elevadas ($T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) e fluxo de O_2 adequado [38]. Facilidade de preparação, disponibilidade e baixo custo são as grandes vantagens observadas. Entretanto, evidências de envenenamentos na camada de óxido por cloretos remanescentes ou perdas de material volátil durante o processo de calcinação são freqüentemente relatados, evidenciando uma dificuldade de controlar com eficiência a estequiometria do filme [39].

Várias modificações introduzidas posteriormente, tanto na forma de aplicação do precursor (método spray-pirólise, deposição de vapor [21, 40]) quanto mudanças dos precursores (Método Pechini e Adams [41], Sol-gel [42]), visam produzir materiais que respondam às características desejadas.

Dentre os diferentes métodos de preparação, a decomposição de precursores poliméricos [43, 44] baseada na metodologia apresentada por Pechini e Adams [41] tem se

mostrado um método alternativo promissor. Este método foi inicialmente desenvolvido para a obtenção de pós cerâmicos e mais tarde adaptado para a obtenção de filmes finos e baseia-se na habilidade dos ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos em formar quelatos com diversos cátions metálicos. Estes quelatos são adicionados, sob aquecimento, a um álcool polihidroxilado dando origem a um poliéster. Após esta reação forma-se uma rede polimérica, na qual os cátions metálicos ficam homoganeamente distribuídos e fortemente incorporados.

Com a formação do polímero, antes do processo de calcinação, dificulta-se a evaporação e conseqüente perda de materiais voláteis. O método Pechini permite a obtenção de filmes uniformes, com superfícies homogêneas, além do bom controle da estequiometria do filme. Estas características fazem deste, um método promissor para a obtenção de revestimentos cerâmicos com um elevado tempo de vida útil, os quais podem ser utilizados em eletrocatalise.

O processo sol-gel [42, 45, 46] para a preparação de filmes finos de óxidos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores orgânicos ou inorgânicos. Uma das grandes vantagens de utilizar os precursores orgânicos é sua natureza sintética, capaz de gerar soluções de alta pureza. O processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade, o que fornece uma boa homogeneização em um curto espaço de tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes implica em uma considerável homogeneidade quando sóis e géis são formados. Além do que, se uma homogeneidade satisfatória já é alcançada no estágio inicial de mistura, então temperaturas mais baixas serão utilizadas na preparação dos precursores o que proporciona uma economia de energia e menores perdas de solvente por evaporação. A vantagem do processo sol-gel é a de produzir filmes homogêneos e de estequiometria controlada.

Outra metodologia de preparação de eletrodos de óxidos é a eletrodeposição que surgiu como uma rota tecnológica e economicamente viável para a produção de recobrimentos de várias espessuras [47, 48]. Esta metodologia vem recebendo bastante atenção da comunidade científica porque, além de ser de baixo custo ainda é capaz de promover depósitos em grandes áreas. A eletrodeposição apresenta importantes fenômenos de superfície tais como: adsorção ordenada, nucleação e crescimento, transição de fase e formação de agregados (clusters). Os princípios fundamentais do processo de eletrodeposição são bem conhecidos. A eletrodeposição de metais e suas ligas está se tornando um método atrativo para se obter novos materiais em vários campos tecnológicos como os campos da eletrônica, da tecnologia espacial, da indústria automotiva, de armazenamento de energia, de dispositivos eletrocromáticos, além, é claro, da eletroanalítica e eletrocatalise [49].

A estrutura final adquirida pelo metal eletrodepositado é controlada por alguns parâmetros tais como: a composição do substrato, o potencial, a concentração do metal, íon ou complexo na solução, a densidade de corrente e o tempo de deposição [49]. O mecanismo de deposição é essencial para monitorar e melhorar a estrutura da superfície eletródica durante a adsorção e redução de reagentes.

A metodologia de preparo do filme de óxido desempenha um papel crucial nas propriedades eletroquímicas do eletrodo. Como exemplo podemos citar o trabalho de Oliveira-Souza e colaboradores [50] que prepararam eletrodos de IrO_2 através de três métodos diferentes: decomposição de cloreto, sol-gel e Pechini e observaram que os eletrodos apresentaram morfologias, comportamento eletroquímico e tempo de vida útil diferentes, sendo estas diferenças bastante significativas.

1.7 – METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

A caracterização do eletrodo é importante porque tanto o material eletródico quanto a metodologia de preparação utilizada (precursores, tempo e temperatura de calcinação, espessura da camada de óxido, solvente, atmosfera de calcinação, técnica de aplicação, etc.) influenciam nas características do eletrodo.

A caracterização da amostra pode revelar, por exemplo, se a camada de óxido é compacta ou porosa, o tamanho dos grãos e a composição. As informações morfológicas, em conjunto com a caracterização eletroquímica permitem a proposição qualitativa do mecanismo através dos quais as reações eletroquímicas estão ocorrendo, além de fornecer informações necessárias para o desenvolvimento de novos materiais.

Atualmente, os eletrodos de óxidos têm sido caracterizados por diversas técnicas físico-químicas (*ex situ*) e eletroquímicas (*in situ*). Há uma grande variedade de técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas para elucidar os processos que ocorrem em superfícies eletródicas. Mas, em alguns casos, essas técnicas são insuficientes para que uma interpretação coerente possa ser feita. Isto porque, não é possível verificarmos o que está ocorrendo, a nível microscópico ou molecular, na superfície do eletrodo. Por esta razão, tem-se recorrido a técnicas de microscopia e espectroscopia.

1.7.1 – TÉCNICAS DE ANÁLISE *EX SITU*

Há muitos anos, as técnicas microscópicas *ex situ* têm sido empregadas para examinar superfícies e são, atualmente, muito empregadas, pois complementam as informações obtidas por técnicas eletroquímicas.

1.7.1.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é, atualmente, uma ferramenta largamente utilizada para examinar a morfologia das superfícies eletródicas sob condições a vácuo. Equipamentos modernos podem trabalhar com vácuo variável e permitem a análise de materiais biológicos sem a necessidade de preparações complexas. É geralmente utilizada para análises de amostras espessas, pois seu foco atinge elevada profundidade, resultando em imagens com aparência tridimensional.

Um microscópio eletrônico de varredura é constituído, basicamente, de uma coluna óptico-eletrônica (fonte de elétrons), uma câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem (tubo de raio catódico).

As imagens na MEV são construídas ponto a ponto de modo similar à formação de uma imagem de televisão. A amostra é bombardeada por um feixe de elétrons focado de alta energia, causando a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, os quais são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido de um lado ao outro sobre a área da superfície da amostra, enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro, geometricamente similar, do feixe de elétrons [51, 52].

O microscópio eletrônico de varredura tem a capacidade de fornecer informações morfológicas, topográficas, químicas, cristalográficas, elétricas e magnéticas dependendo do tipo de sistema de detecção utilizado [53].

A interpretação de imagens em MEV é direta, pois é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra. As características morfológicas dos eletrodos preparados por decomposição térmica apresentam, em sua grande maioria, um grande número de fissuras e microrrachaduras geralmente descritos na literatura como morfologia de “barro rachado”. Com a modificação dos precursores pode-se observar superfícies lisas, compactas ou com formação globular.

1.7.1.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O difratograma de raio-x fornece informação sobre a estrutura cristalina do óxido.

O equipamento básico de difração de raio-x é constituído de uma fonte de raios-x que emite a radiação sobre a amostra. A difração ocorre quando o feixe de raios-x interage com átomos ou íons da estrutura cristalina, com distância interatômica da ordem do comprimento de onda dos raios incidentes. A condição de difração construtiva é que a diferença de caminho, entre as distâncias interatômicas, permite a passagem de um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente. O resultado destas difrações construtivas pela estrutura cristalina gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, correspondentes as diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra com seus correspondentes índices de Miller (hkl). Assim, torna-se possível determinar a estrutura

cristalina do óxido obtido através de comparações com tabelas de padrões que relacionam distância interatômica e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido desejado [10, 54].

1.7.2 – TÉCNICAS DE ANÁLISE *IN SITU*

A análise *in situ* consiste na caracterização dos eletrodos quando imersos em solução adequada. Este tipo de análise é importante, pois após o contato do eletrodo com a solução algumas características relacionadas ao eletrodo podem ser alteradas devido ao efeito de hidratação dos sítios ativos que ocorre na superfície eletródica e/ou rearranjo dos átomos. A caracterização eletroquímica por meio de voltametria cíclica tem um papel determinante nos estudos de eletrodos de óxidos.

1.7.2.1 – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{ca})

As medidas de potencial em circuito aberto, E_{ca} , fornecem informações sobre as propriedades eletroquímicas da superfície eletródica. Para eletrodos de óxidos metálicos, o valor do potencial medido em circuito aberto indica tanto o par redox que domina o equilíbrio eletroquímico da superfície, quanto às características devido à decomposição térmica do óxido, uma vez que o valor do E_{ca} varia de acordo com a temperatura e condição de preparação.

1.7.2.2 – VOLTAMETRIA CÍCLICA

A caracterização eletroquímica é fundamental no estudo dos eletrodos de óxidos condutores e pode ser realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica. A voltametria cíclica é uma técnica poderosa e indispensável na caracterização dos eletrodos de óxidos por possibilitar uma análise *in situ* da superfície.

Esta técnica permite estudar o efeito da composição dos óxidos na superfície do eletrodo em relação à natureza dos processos de oxidação/redução. O comportamento eletroquímico da camada de óxido obtido através da voltametria cíclica está relacionado com as condições superficiais do eletrodo.

Nesta técnica, aplica-se uma varredura de potencial de forma triangular, gerando uma resposta de corrente característica do eletrodo em estudo. Através da comparação entre os picos anódico e catódico, como distância entre eles e a razão entre as suas áreas, pode-se afirmar se o óxido sofre processo de oxi-redução reversível ou não.

Os voltamogramas cíclicos são geralmente registrados entre os potenciais da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) em meio de eletrólito de suporte inerte.

A voltametria cíclica é largamente utilizada como análise qualitativa dos processos que ocorrem na interface eletrodo-solução. Utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção / dessorção; saber em quantas etapas esses processos ocorrem; além de distinguir processos reversíveis e irreversíveis.

Por meio dos voltamogramas cíclicos é possível obter informações como: mudanças de estado de oxidação do material eletródico; área eletroquimicamente ativa, potenciais em que a RDO e a RDH se iniciam; potenciais de oxidação de compostos orgânicos; e adsorção do composto orgânico, intermediários ou produtos na superfície do eletrodo pela diminuição dos valores de corrente de pico [55, 56].

1.8 – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) configura-se como um método capaz de efetuar a separação, identificação e quantificação de componentes em uma mistura. Para se obter resultados satisfatórios com a CLAE é muito importante conhecer suas vantagens e limitações, além de componentes e critérios de escolha entre as opções de equipamentos disponíveis.

A CLAE utiliza instrumentos que podem ser totalmente automatizados, empregando pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sob alta pressão. Esta técnica tem a capacidade de realizar separações e análises de amostras em escala de tempo de poucos minutos com alta resolução, eficiência e sensibilidade [57].

A separação cromatográfica está baseada na migração diferencial dos componentes de uma mistura; que ocorre devido às diferentes interações entre duas fases imiscíveis, a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE). Durante a passagem da FM sobre a FE, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases de modo que cada um dos componentes da mistura fica seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais desses componentes [9].

A CLAE nasceu essencialmente como uma técnica de separação, mas como os recursos disponíveis atualmente, passou a ser largamente utilizada como técnica analítica qualitativa e quantitativa [57].

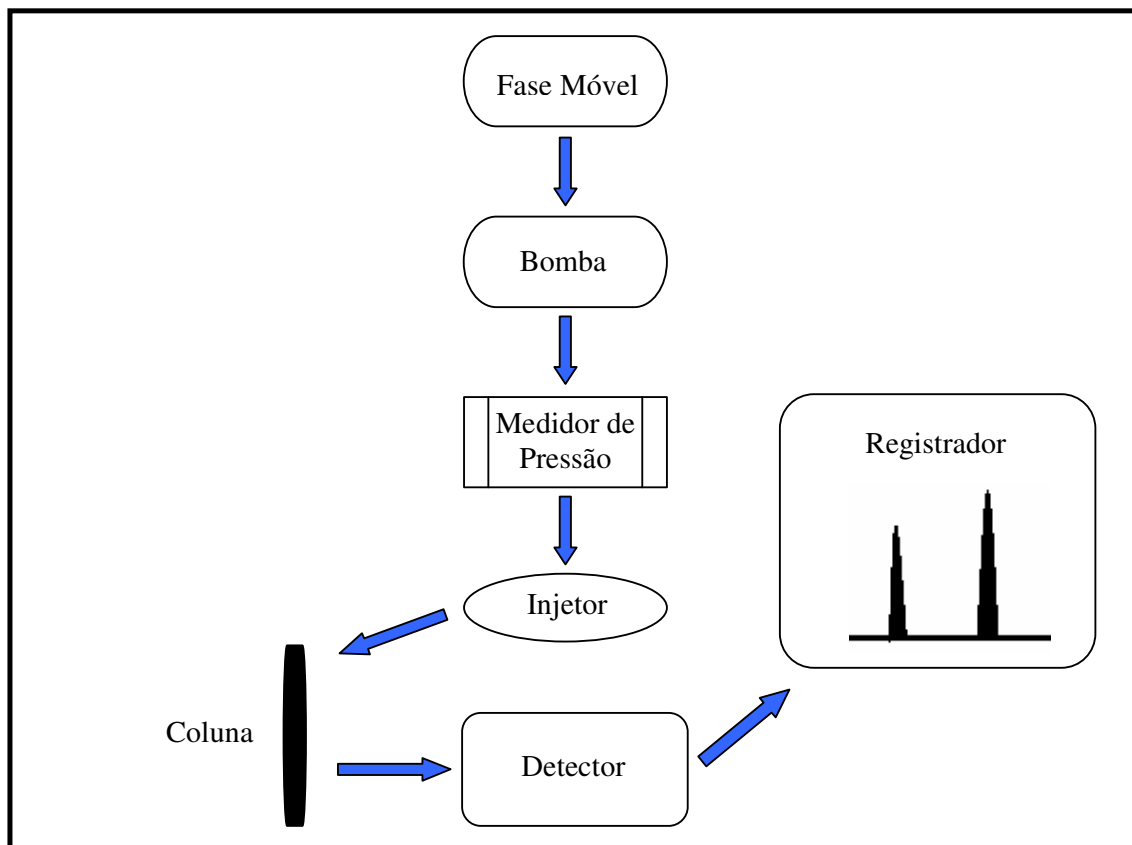
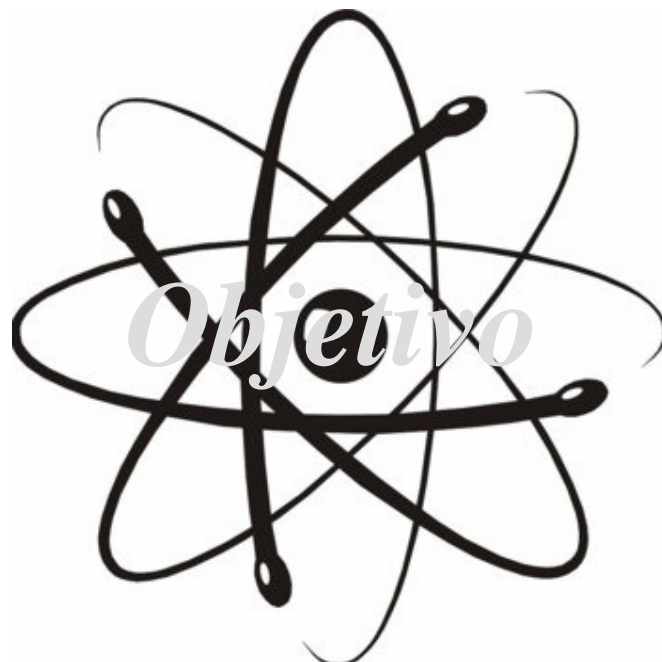


Figura 3: Instrumentação básica usada para CLAE [57]

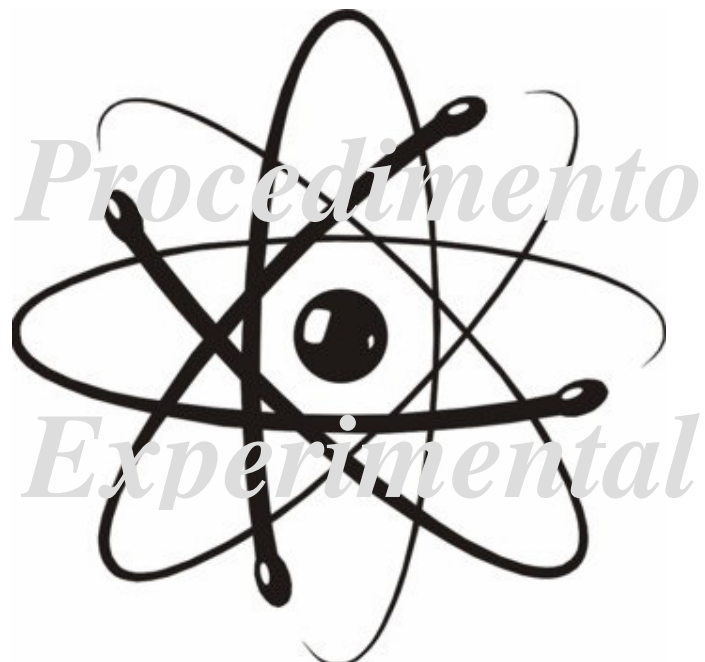


CAPÍTULO II

2 – OBJETIVO

O presente estudo tem por objetivo investigar a influência do método de preparação nas propriedades eletrocatalíticas do eletrodo de óxido de níquel. Para tanto serão comparados os resultados obtidos para os eletrodos preparados pelas metodologias de Pechini, sol-gel e eletrodeposição.

Essa comparação será feita através de estudo das propriedades eletroquímicas, estruturais e morfológicas dos eletrodos. Além disso será utilizada a reação de eletrooxidação do furfural como reação modelo para a avaliação desta influência. Esta reação foi escolhida como reação modelo já que o furfural fornece apenas como possíveis produtos o álcool furfurílico e o ácido furóico, o que facilita a identificação dos mesmos.



CAPÍTULO III

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – REAGENTES

Os reagentes utilizados na preparação das soluções precursoras, das soluções eletrolíticas e os gases utilizados nos experimentos são apresentados na tabela III.

Tabela III: Reagentes Utilizados.

Reagente	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)	Procedência
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210,14	99,5-100,5	Merck
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	62,07	AR [®]	Mallinckrodt
Nitrato de Níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,70	99	Aldrich
Cloreto de Níquel	$NiCl_2$	237,70	98	Synth
Etóxido de sódio	$NaOC_2H_5$	68,04	96	Acros
Etanol	C_2H_6O	46,07	99,5	Synth
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	17,03	mín 25	Merck
Álcool Isopropílico	C_3H_8O	60,10	99,98	Aldrich
Ácido Acético	$C_2H_4O_2$	60,05	99,7	Synth
Ácido Oxálico	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07	99,5-102,5	Synth
Água Purificada	H_2O	18	18,2MΩcm	Mili-Q
Ácido Clorídrico	HCl	36,46	mín. 37	Merck
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	408	99	Merck
Gás Oxigênio	O_2	16	Industrial	White Martins
Gás Nitrogênio	N_2	28	Industrial	White Martins
Sal Sódico de EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8Na_2$	372,24	99	Merck
Sulfato de Níquel	$NiSO_4$	262,85	P.A.	Acros
Sulfato de Sódio	Na_2SO_4	142,04	P.A.	Reagen
Ácido Bórico	H_3BO_3	61,84	P.A.	Reagen
Acetato de Sódio	CH_3COONa	82,03	P.A.	Cinéticaquímica
Hidróxido de Lítio	$LiOH$	41,94	99	Merck
Reagente	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)	Procedência

Acetonitrila	CH ₃ CN	41,05	P.A	Mallinckrodt
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,09	99,5	J T Baker
Álcool Furfurílico	C ₅ H ₆ O ₂	98,10	99	Acros
Ácido Furóico	C ₅ H ₄ O ₃	112,08	98	Acros
Hidróxido de Potássio	KOH	56,11	P.A.	Merck
Monohidrogeno				
Fosfato de Potássio	K ₂ HPO ₄	174,18	99,5	USB tm

3.2 – EQUIPAMENTOS

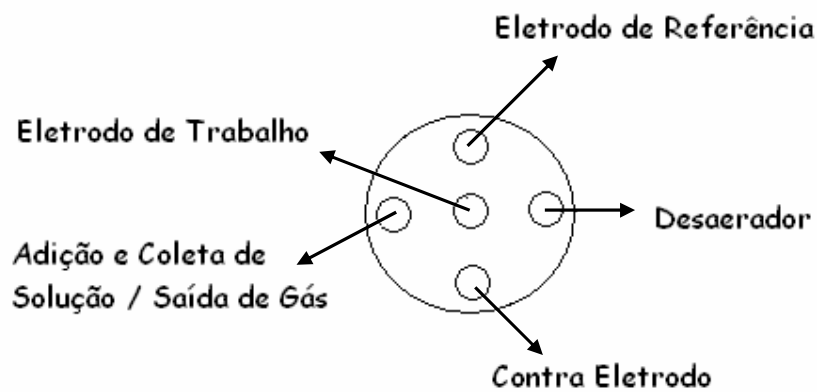
- **MUFLA:** Mufla EDG equipamento EDG COM 3P acoplado a um termopar do tipo “K” Níquel-Cromo / Níquel-Alumínio com junção de referência a 0°C.
- **DIFRAÇÃO DE RAIOS-X:** Equipamento SIEMENS D5005 com ânodo de cobre (radiação Cu K α = 1,54056 nm) e monocromador de grafite e base de dados JCPDS de 1997.
- **CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA:** Potenciostato / Galvanostato da EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A acoplado a um microcomputador.
- **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:** Microscópio eletrônico de varredura da Zeiss DSM 940 acoplado a um microanalisador de raios-x Link Analytical QX 2000. (Instituto de Física de São Carlos / USP)
- **CLAE:** Equipamento Shimadzu contendo os seguintes módulos: sistema controlador SCL – 10A VP; bomba LC – 10AT VP; forno CTO – 10AS VP e um detector UV SPD – 10A VP. Os cromatogramas foram registrados e integrados pelo software Class VP da Shimadzu.

3.3 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

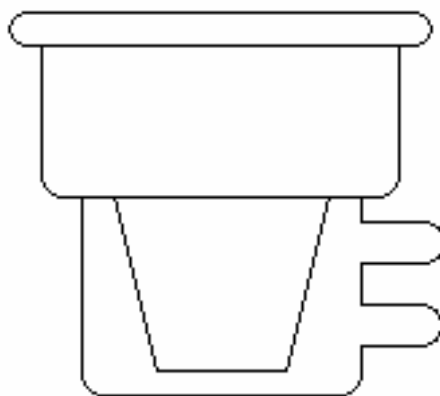
A figura 4 mostra uma representação esquemática da célula eletrolítica utilizada nos estudos eletroquímicos de caracterização por voltametria cíclica e potencial de circuito aberto.

Esta célula, confeccionada em vidro pirex, possui um único compartimento com capacidade para aproximadamente 100mL. São distribuídos, nesta célula, um desaerador, um eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho, como pode ser observado na figura 4 (vista superficial).

O eletrodo auxiliar utilizado foi um fio espiralado de platina platinizada em uma camisa separada por placa de vidro sinterizado. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) em um capilar de Lugin. Este eletrodo é constituído de um fio de platina platinizada num tubo de vidro, de modo que fique isolado do resto da solução. Esta parte do eletrodo é preenchida, então, com solução de eletrólito suporte e colocada na célula, que já contém a mesma solução. Em seguida, aplica-se uma corrente catódica de 10mA durante aproximadamente 70 segundos. O gás H_2 formado fica preso no invólucro de vidro, obtendo-se assim o ERH. A produção do H_2 foi efetuada a cada troca de solução, já que sua obtenção é rápida e fácil e o potencial do eletrodo de referência é de fundamental importância nas determinações eletroquímicas.



(a)



(b)

Figura 4: Célula de vidro para uso eletroquímico (a) vista superficial (b) vista lateral.

3.4 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

3.4.1 – PREPARAÇÃO DA RESINA PRECURSORA DE NÍQUEL PELO MÉTODO DE PECHINI

A resina precursora de níquel foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol em quantidades de 50%-50% em massa, a 65°C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90°C para que o nitrato de níquel fosse adicionado em uma proporção com o ácido cítrico de 1:3 em mol. Ao ocorrer a completa dissolução do nitrato de níquel tem-se a resina precursora de níquel.

3.4.2 – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE NÍQUEL PELO MÉTODO SOL-GEL

Foram realizadas duas tentativas para a preparação da solução precursora de níquel por sol-gel.

Na primeira tentativa se utilizou a metodologia descrita por Lin e colaboradores [58] e o procedimento foi realizado da seguinte maneira:

Em um balão de três bocas, sob atmosfera de nitrogênio, foram adicionados cloreto de níquel e etóxido de sódio na proporção de 1:2 em mol, além de etanol desidratado como solvente. O sistema foi montado com condensador de refluxo e agitador magnético. A mistura foi aquecida e refluxada por três horas e depois resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, sob agitação, foi adicionado hidróxido de amônio (0,2mol/L), gota a gota, para formar o hidrogel, a agitação foi mantida durante a noite. Para remover o cloreto de sódio do hidrogel, lavou-se o gel com etanol 50% em volume em água destilada e filtrou-se sob vácuo. Em seguida a lavagem foi realizada com 100% de etanol desidratado.

Através desta metodologia de preparação se obteve um pó verde que não pode ser pincelado sobre os suportes de titânio e por isso foi necessário utilizar outra metodologia de preparação para a solução precursora preparada por sol-gel.

Na segunda tentativa de preparação da solução precursora de níquel por sol-gel se utilizou a metodologia descrita por Mattos-Costa e colaboradores [59] onde o procedimento descrito para obtenção de soluções de rutênio e irídio foi adaptado para a obtenção de uma solução precursora de níquel. O procedimento utilizado está descrito a seguir:

Foi dissolvido nitrato de níquel (10 mM-concentração total) em uma solução contendo isopropanol e ácido acético glacial em uma proporção de 3:2 em volume. A mistura foi levada ao ultrassom por 30 minutos para a completa dissolução e homogeneização para se obter um sol mais estável.

Neste caso se obteve uma solução que em seguida foi pincelada sobre os suportes de titânio.

3.5 – SUBSTRATO DE TITÂNIO – PRÉ-TRATAMENTO

Os suportes utilizados para o preparo dos eletrodos foram placas de titânio metálico, com 2 cm² de área, previamente jateadas com granalha de aço (Figura 5). O processo de jateamento dos suportes tem como finalidade aumentar sua rugosidade, possibilitando, assim, maior aderência da camada de óxido ao suporte metálico e maior área superficial.

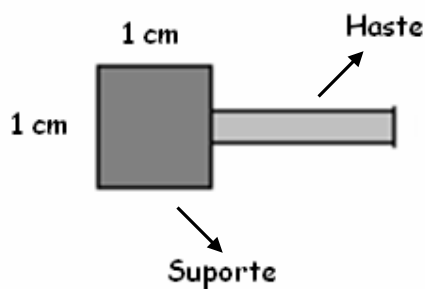


Figura 5: Placa de titânio utilizada como suporte para preparo dos eletrodos.

Após o jateamento, os suportes de titânio foram lavados com água e estocados em frasco contendo isopropanol, onde permaneceram por pelo menos dois dias para eliminação de gordura.

A partir de então, promoveu-se o seguinte pré-tratamento:

- Enxágüe com água deionizada para eliminação do isopropanol;
- Imersão em água destilada, em ebulição, durante 30 minutos para remoção de eventuais impurezas;
- Imersão em isopropanol e ultrasonificação por 30 minutos para remoção de impurezas orgânicas;
- Enxágüe com água destilada; imersão em solução de HCl (Merck) 20% por 5 minutos para remoção de partículas de ferro provenientes do jateamento;
- Enxágüe com água destilada; imersão em ácido oxálico (Synth) 10% em ebulição, durante 20 minutos, para remoção da fina película de TiO₂ que se forma sobre o titânio metálico;
- Enxágüe com água destilada, secagem com corrente de ar quente e pesagem.

Imediatamente após a pesagem dos suportes a deposição do óxido foi iniciada.

3.6 – DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO

A massa de óxidos depositada sobre o suporte de titânio foi calculada de modo a se obter um filme de espessura nominal de 2 μm , considerando o volume da camada e a densidade do óxido, através da seguinte relação:

$$m = E \times A \times \rho \quad (\text{equação 1})$$

onde: E é a espessura do filme;

A é a área do suporte;

ρ é a densidade do óxido.

Sendo a espessura nominal dos eletrodos de 2 μm e a placa de titânio de 1cm x 1 cm, o volume total do óxido (volume = área x espessura) depositado será de 4 x 10⁻⁴ cm³ considerando que ambos os lados do suporte foram revestidos pelos óxidos.

Os valor de densidade do óxido utilizado foi de $\rho(\text{NiO}) = 6,670 \text{ g cm}^{-3}$

Logo após o procedimento de limpeza dos suportes descrito anteriormente, iniciou-se a deposição das misturas precursoras. Esta deposição foi realizada por meio de pincelamento das devidas soluções nos suportes. O solvente foi evaporado através de uma corrente de ar quente (80 °C) e, assim, os suportes de titânio foram levados à mufla a 140°C por 5 minutos e em seguida a mufla a 300 °C por 5 minutos sob fluxo contínuo de gás de 5 dm³ min⁻¹ (o gás utilizado foi variado entre O₂, N₂ e ar para se observar a influência deste na calcinação e formação do óxido) (Figura 6). O pincelamento e a calcinação foram repetidos até que a massa teórica desejada fosse alcançada, sendo necessárias de 10 a 20 pinceladas por eletrodo. Uma vez atingida a massa necessária, realizou-se a calcinação a 300 °C, durante 30 minutos e em seguida a 400°C durante 1 hora para formação dos óxidos.

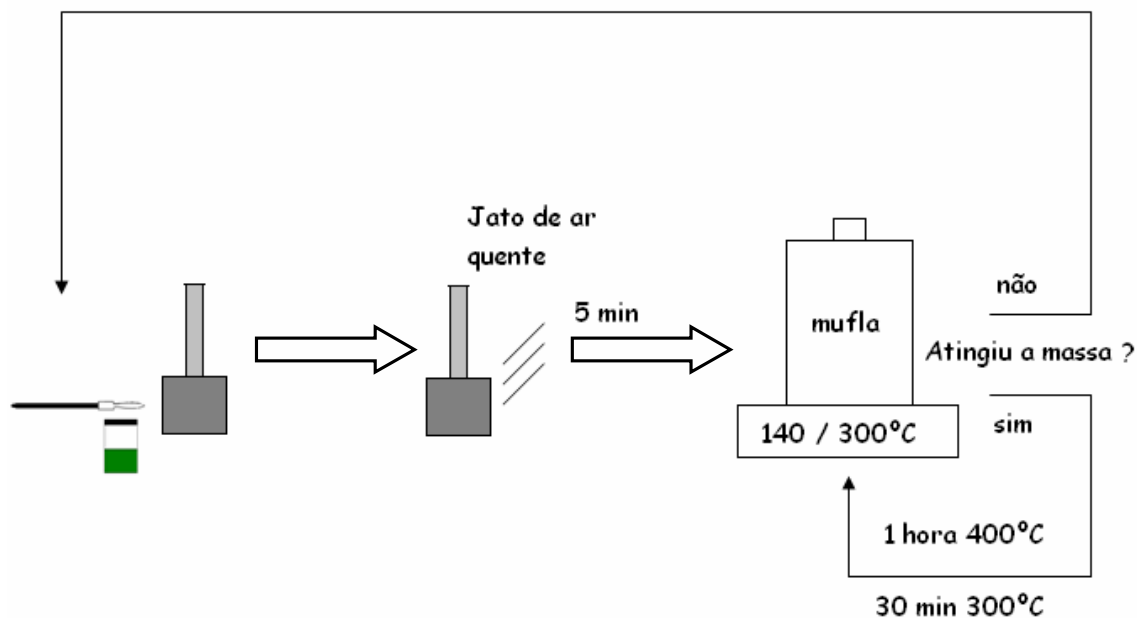


Figura 6: Esquema do procedimento de preparação de eletrodos.

Uma vez depositada a camada ativa de óxidos procedeu-se à montagem dos eletrodos. O contato elétrico foi feito por meio de solda do fio de cobre em torno da haste do suporte previamente lixada. Na ponta oposta do fio, soldou-se um fio grosso e lixado de cobre com a função de promover e facilitar o contato elétrico do eletrodo com o potenciostato. Este sistema foi colocado num tubo de vidro Pyrex[®] (diâmetro interno de 4mm, externo de 6mm e comprimento 15cm) vedado com cola de silicone, de acordo com a seguinte representação.

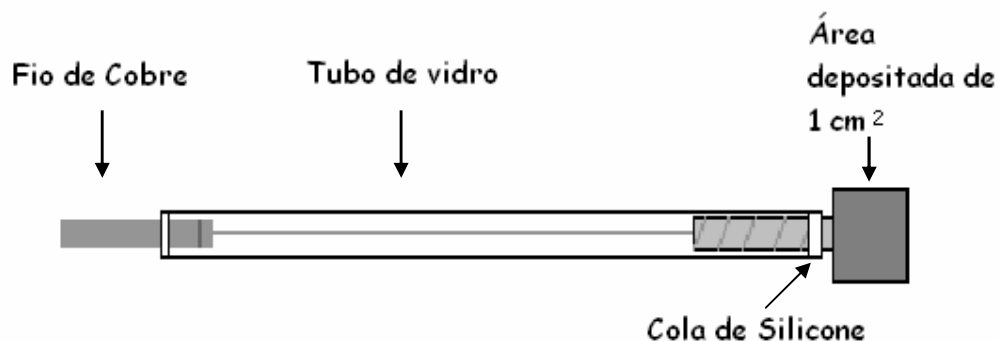


Figura 7: Representação do eletrodo de trabalho.

Os eletrodos ficaram secando por 24 horas antes de serem utilizados.

3.7 – PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS POR ELETRODEPOSIÇÃO

Para os eletrodos preparados por eletrodeposição foi investigado o procedimento de preparação sendo que se promoveu tentativas de preparação dos eletrodos por três procedimentos diferentes.

O primeiro procedimento utilizado consistiu de uma eletrodeposição de níquel e formação de óxido de níquel sobre substrato de titânio em meio alcalino usando um complexante estável (EDTA) que foi descrita por Casella e colaboradores [49]. As condições experimentais utilizadas se encontram na tabela IV.

Tabela IV: Condições experimentais utilizadas para preparação do eletrodo por eletrodeposição. - Innocenzo G. Casella [49].

Método Utilizado	Intervalo de Potencial	Velocidade de Varredura	Solução	Volume de Solução	Temperatura
Voltametria Cíclica	0,25 - 1,4 V	50mV.s ⁻¹	NaOH (0,1M) NiNO ₃ (5mM) C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ (5mM)	50mL	Ambiente

As soluções foram colocadas em uma célula eletrolítica padrão, como descrita no item 3.3. Para evitar a precipitação do níquel na forma de hidróxido, o sal de EDTA foi primeiro dissolvido na solução de hidróxido de sódio e em seguida foi adicionado o nitrato de níquel.

Foram realizadas várias tentativas de promover a eletrodeposição com 30, 50 e 100 ciclos para a preparação do eletrodo por este procedimento, mas a deposição era insuficiente e os eletrodos preparados não forneceram resposta na caracterização eletroquímica. Por isso foi necessário recorrer a outra metodologia de preparação.

Na segunda tentativa de preparar os eletrodos por eletrodeposição utilizou-se o procedimento descrito por Chamoulaud e colaboradores [1] que consiste de duas etapas de preparação:

Tabela V: Primeira etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Chamoulaud [1].

Método Utilizado	Corrente	Solução	Volume de Solução	Temperatura
Cronopotenciometria	0,19A	NiSO ₄ (0,5M) Na ₂ SO ₄ (1M) H ₃ BO ₃ (sat)	100mL	Ambiente

A primeira etapa deste procedimento é descrita como sendo a etapa de nucleação referente à deposição eletroquímica de níquel sobre o titânio. Inicialmente aplicou-se uma corrente de 0,19A por dois minutos seguido de dois minutos onde o circuito foi aberto. Este procedimento foi repetido cinco vezes, ou seja, a deposição foi realizada sob corrente pulsada por vinte minutos.

Tabela VI: Segunda etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Chamoulaud [1].

Método Utilizado	Corrente	Solução	Volume de Solução	Temperatura
Cronopotenciometria	0,19A	NiSO ₄ (0,2M) CH ₃ COONa (0,2M) LiOH (0,1M)	100mL	60°C

A segunda etapa deste procedimento é descrita como sendo referente à geração das camadas de NiOOH. Nesta etapa, sob condições de corrente pulsada, promoveu-se a aplicação de 0,19A por um minuto (oito pulsos com intervalo de um minuto entre eles) e nova aplicação de 0,19A por dois minutos (quatro pulsos com intervalo de dois minutos entre eles). Ao final deste procedimento aplicou-se 0,19A por uma hora.

Os eletrodos preparados por este procedimento também não forneceram resposta na caracterização eletroquímica e foi necessário recorrer a um terceiro procedimento para a preparação dos eletrodos por eletrodeposição.

Na terceira tentativa de preparar os eletrodos por eletrodeposição utilizou-se o procedimento descrito por Vaze e colaboradores [60] que consiste de cinco etapas de preparação:

Tabela VII: Primeira etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [60].

Método Utilizado	Potencial	Solução	Volume de Solução	Tempo	Temperatura
Cronoamperometria	-1,07V	NiSO ₄ (1M) NiCl ₂ (0,2M) H ₃ BO ₃ (0,6M)	100mL	4 horas	Ambiente

A primeira etapa consiste na aplicação de um potencial de -1,07V por quatro horas em temperatura ambiente. Já na segunda etapa, uma camada de óxido de níquel foi formada alternando a polaridade da corrente em pulsos aplicados, sendo quatro pulsos de um minuto (com intervalo de um minuto entre eles) seguidos de dois pulsos de dois minutos (com intervalo de dois minutos entre eles) [60].

Tabela VIII: Segunda etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].

Método Utilizado	Corrente	Solução	Volume de Solução	Temperatura
Cronopotenciometria	6,25A.m ⁻²	NiSO ₄ (0,1M) CH ₃ COONa (0,1M) LiOH (0,005M)	100mL	33°C

Da terceira etapa em diante se faz o procedimento de ativação do eletrodo da seguinte maneira:

- Terceira etapa: aplicou-se uma densidade de corrente de 7,81Am⁻² por trinta minutos.
- Quarta etapa: mesmo procedimento da terceira etapa, mas a ativação foi feita por uma hora.
- Quinta etapa: após a ativação por uma hora o eletrólito usado foi trocado por nova solução e a ativação foi feita por mais uma hora [61].

Tabela IX: Terceira etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].

Método Utilizado	Corrente	Solução	Volume de Solução	Tempo	Temperatura
Cronopotenciometria	7,81A.m ⁻²	NiSO ₄ (0,1M) CH ₃ COONa (0,1M) LiOH (0,005M)	100mL	30 minutos	33°C

Tabela X: Quarta etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].

Método Utilizado	Corrente	Solução	Volume de Solução	Tempo	Temperatura
Cronopotenciometria	7,81A.m ⁻²	NiSO ₄ (0,1M) CH ₃ COONa (0,1M) LiOH (0,005M)	100mL	1 hora	33°C

Tabela XI: Quinta etapa de preparação do eletrodo por eletrodeposição – Vaze [61].

Método Utilizado	Corrente	Solução	Volume de Solução	Tempo	Temperatura
Cronopotenciometria	7,81A.m ⁻²	NiSO ₄ (0,1M) CH ₃ COONa (0,1M) LiOH (0,005M)	100mL	1 hora	33°C

Os eletrodos preparados por este procedimento apresentaram resposta eletroquímica satisfatória e foram utilizados no presente estudo.

Neste procedimento de preparação de eletrodos de níquel por eletrodeposição se utiliza na primeira etapa uma solução de ácido bórico. A utilização deste ácido na preparação de eletrodos de óxido de níquel foi estudada por Supicová e colaboradores [62]. Foi observado que a presença do ácido bórico, além de ter a função de manter o pH estável, previne a passivação da superfície durante a redução do níquel, desloca o pico de redução para potenciais mais negativos e aumenta sua altura. Assim uma concentração adequada de ácido bórico realça o processo de nucleação do níquel e melhora a sua deposição.

Além do ácido bórico também se utiliza hidróxido de lítio durante o procedimento de preparação dos eletrodos. A utilização deste hidróxido foi estudada por Vaze e colaboradores

[60] que concluíram que sua utilização aumenta em até 43% a eficiência do eletrodo, principalmente após longos períodos de uso. Além disso foi observado que há perda da área superficial ativa devido à cristalização do óxido de níquel no eletrodo. Esta perda pode ser minimizada pela adição de hidróxido de lítio que previne a cristalização do óxido de níquel. Porém, também foi observado influência da concentração de hidróxido nas propriedades de estabilidade e aderência da camada de óxido de níquel e notou-se que grandes concentrações de hidróxido são normalmente prejudiciais ao recobrimento [60].

3.8 – CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

3.8.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para as análises de MEV os filmes preparados sobre o substrato de titânio foram colocados no suporte de alumínio apropriado para a análise e o contato elétrico foi feito com cola condutora de prata. Foram utilizadas ampliações de 100, 500 e 2000 vezes para a obtenção das micrografias.

3.8.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os óxidos de níquel foram caracterizados por difração de raios-x de três maneiras diferentes:

- Primeiro, analisou-se o pó obtido na calcinação da resina precursora preparada por Pechini. A resina foi calcinada a 300 e a 400°C com fluxo de gás (O_2 , N_2 e ar) de $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, a fim de investigar a influência dos gases na formação dos óxidos.
- Depois preparou-se filmes, com as soluções precursoras preparadas por Pechini e sol-gel, suportados em chapas de titânio, que foram calcinados à 300 e à 400°C com fluxo de gás (O_2 , N_2 e ar) de $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, com o objetivo de analisar a estrutura do óxido formado.
- Analisou-se a estrutura do óxido formado por eletrodeposição o qual foi analisado sem passar por tratamento térmico.

As amostras preparadas por Pechini e sol-gel, tanto em pó quanto suportados em chapas de titânio, foram caracterizados estruturalmente sendo que as medidas foram feitas no intervalo de 2θ de 20° à 70°. A amostra preparada por eletrodeposição foi analisada no intervalo de 2θ de 20° à 80°.

3.8.3 – MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

As medidas de potencial de circuito aberto dão indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos.

Essas medidas foram obtidas a partir de eletrodos recém preparados (sem qualquer contato prévio com a solução). Após, a desaeração da solução por gás nitrogênio e da imersão do eletrodo em solução de eletrólito de suporte (NaOH-1mol/L), o valor do potencial de circuito aberto foi obtido após o tempo de estabilização de 1 hora.

3.8.4 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA

A caracterização voltamétrica dos eletrodos de trabalho foi realizada em meio básico (NaOH-1mol/L) a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Através dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes intervalos de potencial os limites anódico e catódico foram estabelecidos, os quais são representados, respectivamente, pelas reações de desprendimento de oxigênio (RDO) e de desprendimento de hidrogênio (RDH). Deste modo, foi definido o intervalo de potencial no qual se observam apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox no estado sólido.

Os voltamogramas foram registrados no intervalo $-0,4$ a $0,6 \text{ V vs. ERH}$ para os eletrodo preparados pelo método de Pechini, no intervalo de $0,4$ a $1,8 \text{ V vs. ERH}$ para os eletrodos preparados pelo método sol-gel e no intervalo de $1,2$ a $1,6 \text{ V vs. ERH}$ para os eletrodos preparados por eletrodeposição.

3.8.5 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA NA PRESENÇA DE FURFURAL

Foram registrados os voltamogramas dos eletrodos de óxido de níquel, preparados pelos três métodos descritos anteriormente, na presença de furfural. Estes foram registrados em meio básico (NaOH) a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , nos intervalos de $-0,4$ a $0,6 \text{ V vs. ERH}$ para o eletrodo preparado pelo método de Pechini, de $0,4$ a $1,8 \text{ V vs. ERH}$ para os eletrodos preparados pelo método sol-gel e de $1,2$ a $1,6 \text{ V vs. ERH}$ para os eletrodos preparados por eletrodeposição.

3.9 – ELETROOXIDAÇÃO DO FURFURAL SOBRE OS ELETRODOS DE TRABALHO

Com intuito de verificar se os eletrodos de trabalho preparados pelos métodos Pechini, sol-gel e eletrodeposição promoviam eficientemente a eletrooxidação do furfural à ácido furóico foram realizadas eletrólises em meio alcalino. As condições experimentais utilizadas se encontram na tabela XII:

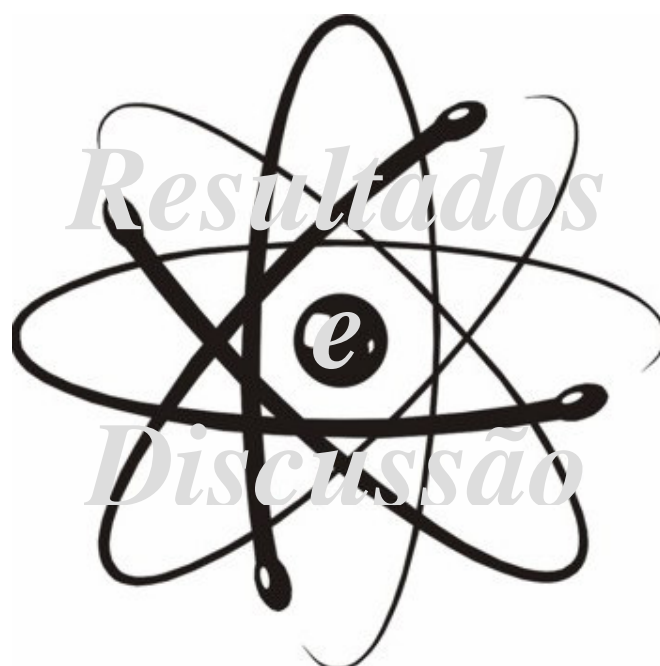
Tabela XII: Condições experimentais utilizadas na eletrooxidação do furfural.

Método Utilizado	Corrente	Volume de Solução	Eletrólito Suporte	pH	Temperatura
Cronopotenciometria	10 mA	50mL	KOH / K ₂ HPO ₄ (1M)	12,5	Ambiente

No decorrer da reação foram sendo coletadas amostras a cada 1 hora para acompanhar o consumo do furfural e a produção do ácido furóico. Estas amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e as condições utilizadas nas análises são apresentadas na tabela XIII:

Tabela XIII: Condições experimentais utilizadas nas análises de CLAE.

Coluna	Fase Móvel	Fluxo	Temperatura	Detector
C 18	Água / Acetonitrila (85 / 15)	0,6mL / min	30°C	UV à 210 nm



CAPÍTULO IV

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de MEV propiciou o exame da microestrutura dos filmes o que permitiu avaliar a morfologia dos eletrodos. A morfologia de uma camada de óxido é altamente dependente do procedimento de preparação, das propriedades físico-químicas dos óxidos e da natureza dos precursores [63].

A figura 8 mostra as micrografias do eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição.

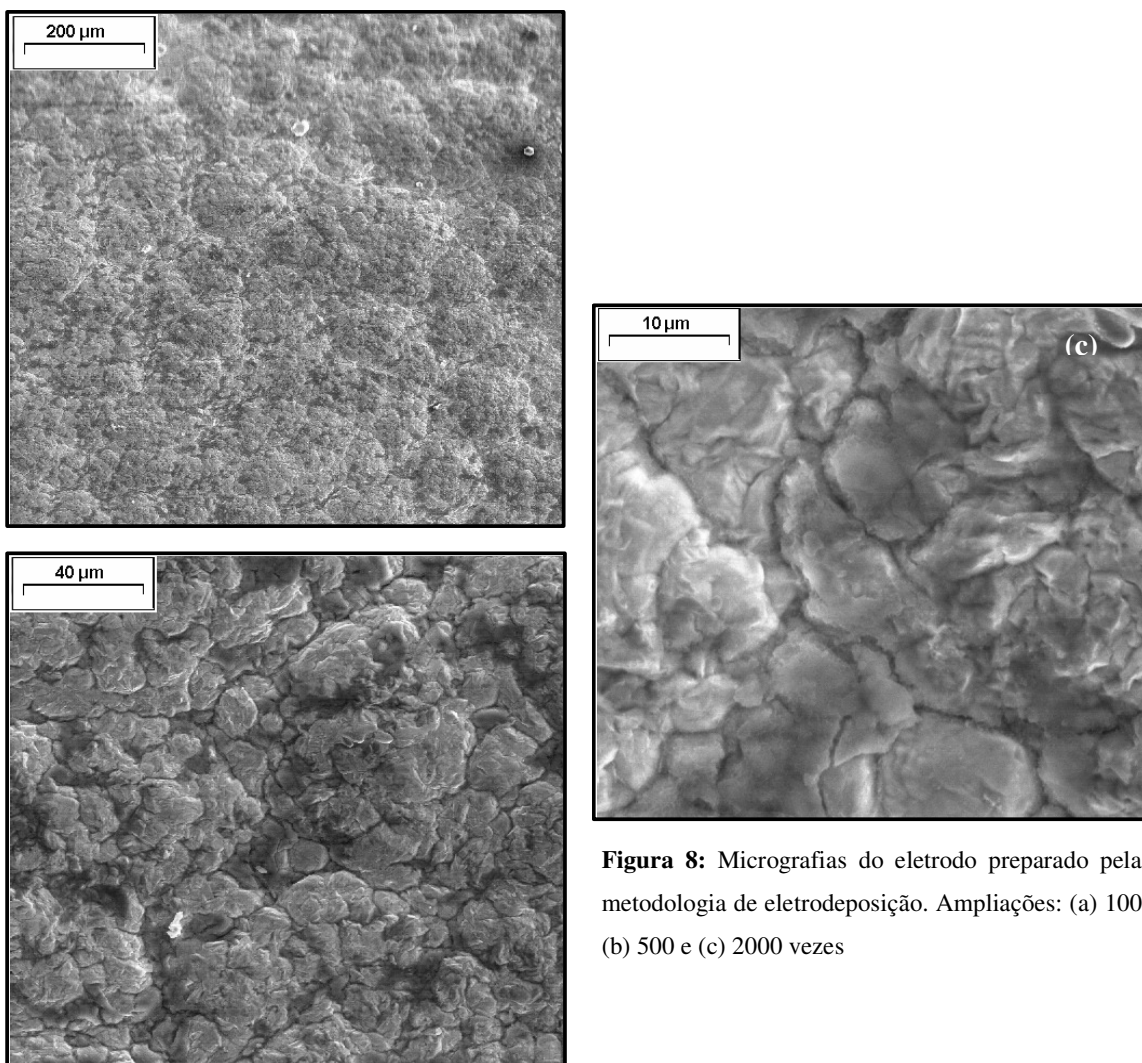


Figura 8: Micrografias do eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição. Ampliações: (a) 100 (b) 500 e (c) 2000 vezes

Observa-se, pela figura 8, que o eletrodo preparado por eletrodeposição possui uma estrutura homogênea apresentando distribuição uniforme por toda a superfície. Observa-se a formação de grânulos de diferentes tamanhos depositados uns sobre os outros para formar uma estrutura com grânulos irregulares (apresentam tamanho variável) e com presença de trincas. É coerente a observação de uma superfície que não se enquadra na morfologia de barro-rachado já que este método de preparação não utiliza tratamento térmico.

Para o eletrodo preparado pela metodologia sol-gel se observa na figura 9 a presença da morfologia de “barro-rachado”, característica dos eletrodos de óxidos obtidos por decomposição térmica, com a presença de fissuras e rachaduras em algumas regiões, mas com uma microestrutura mais compacta. Neste caso também se observa uma distribuição uniforme do óxido sobre toda a superfície do eletrodo.

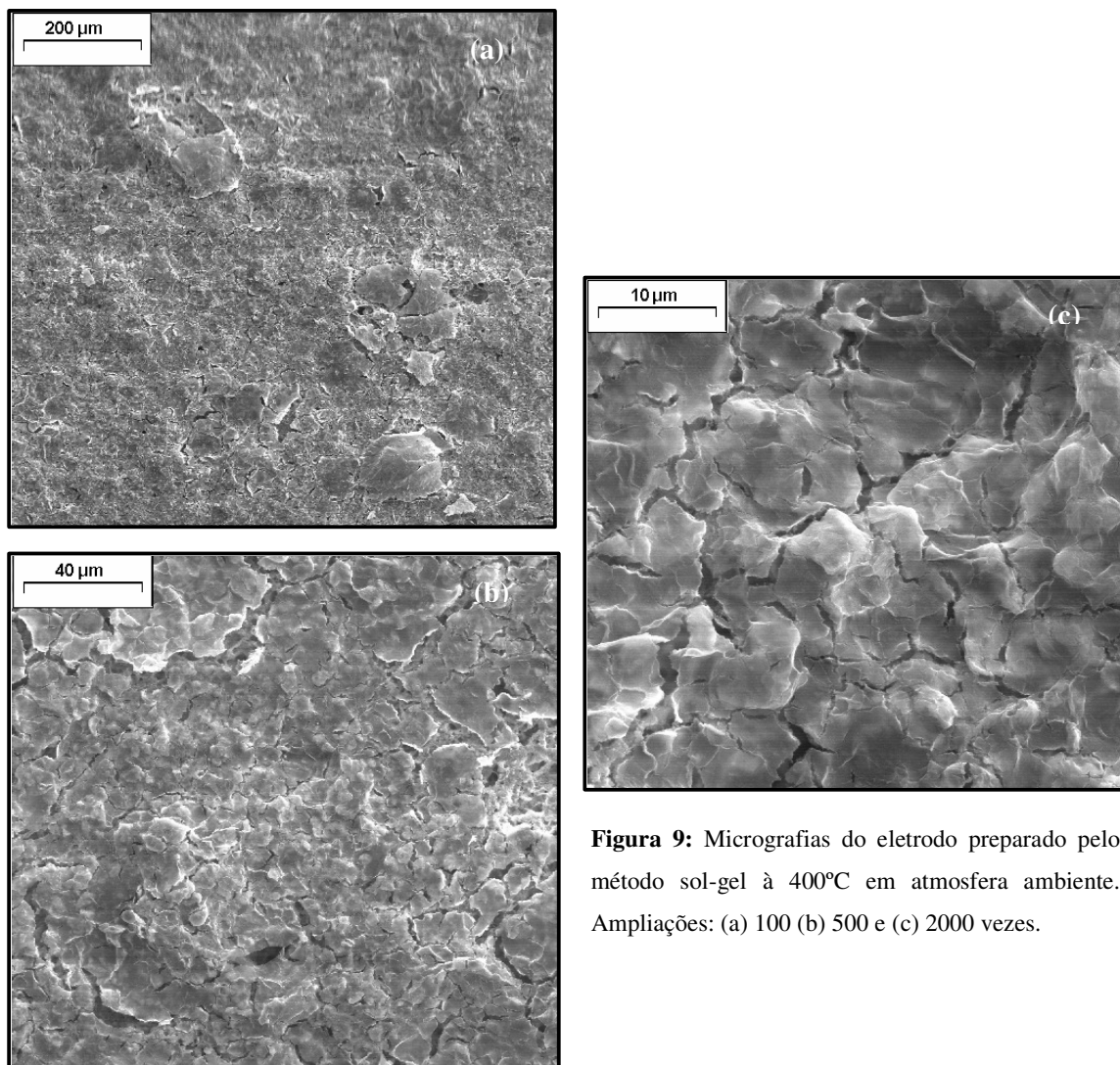


Figura 9: Micrografias do eletrodo preparado pelo método sol-gel à 400°C em atmosfera ambiente. Ampliações: (a) 100 (b) 500 e (c) 2000 vezes.

Já para o eletrodo preparado pela metodologia de Pechini se observa também, na figura 10, a estrutura típica da morfologia “barro-rachado”, com a presença de fissuras, microrrachaduras e placas de óxido isoladas. Neste caso as fissuras e microrrachaduras se apresentam bem maiores que nas micrografias dos eletrodos preparados por eletrodeposição e Sol-gel, o que proporciona uma maior área de contato entre eletrodo-solução de trabalho para os eletrodos preparados pela metodologia Pechini.

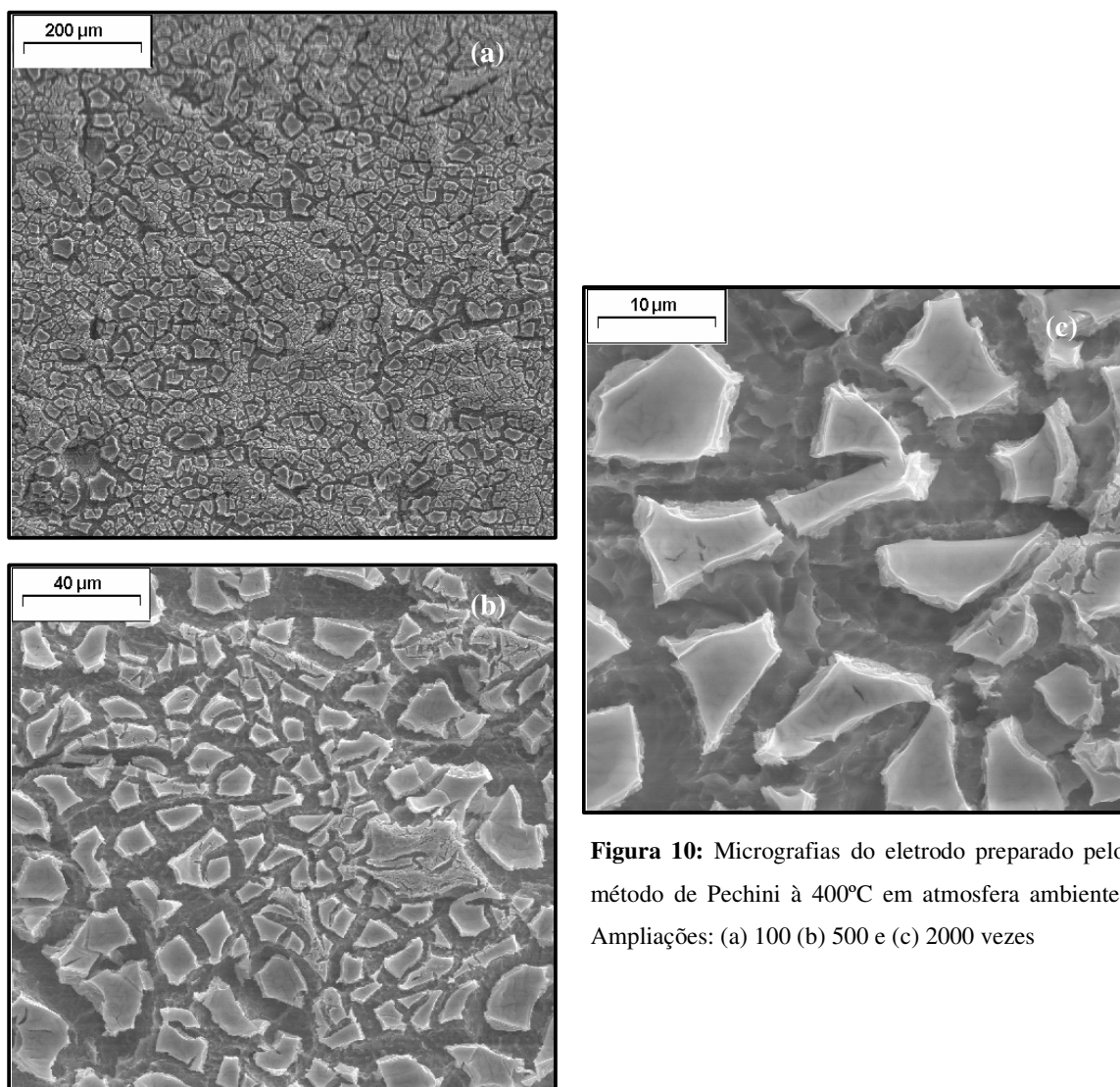


Figura 10: Micrografias do eletrodo preparado pelo método de Pechini à 400°C em atmosfera ambiente. Ampliações: (a) 100 (b) 500 e (c) 2000 vezes

4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A fim de investigar a influência dos gases e o tempo de calcinação na formação dos óxidos, a resina preparada pelo método pechini foi analisada na forma de pó. A figura 11 mostra os difratogramas obtidos para as calcinações realizadas em ar à 400°C, em O₂ à 300 e 400°C e em N₂ à 300 e 400°C e observa-se a presença dos picos característicos de óxido de níquel (NiO) e níquel metálico (Ni) para todas as atmosferas estudadas.

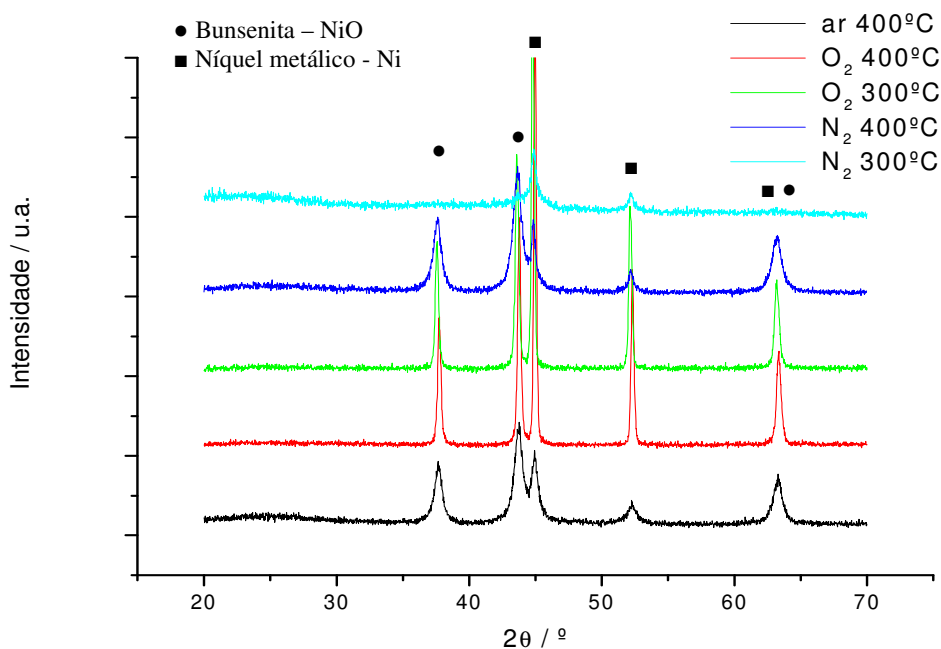


Figura 11: Difratograma dos pós preparados pelo método de Pechini.

A calcinação realizada a 300°C sob atmosfera de nitrogênio leva a formação de níquel metálico e não pode ser observado a formação do óxido de níquel. Entretanto, quando calcinado a mesma temperatura, mas sob atmosfera de oxigênio, observa-se tanto a formação de níquel metálico como a de óxido de níquel. O mesmo comportamento foi observado nas outras condições de calcinação, inclusive quando calcinado a 400°C sob atmosfera de nitrogênio, ou seja, mesmo nestas condições há a formação do óxido juntamente com o níquel metálico.

Analisando o difratograma, observa-se que a intensidade, tanto de níquel metálico quanto de óxido de níquel, não sofre variações bruscas com a variação da atmosfera o que nos permite realizar a calcinação da resina em atmosfera ambiente. A formação do óxido de níquel em atmosfera ambiente proporciona uma economia na preparação destes eletrodos uma

vez que a maioria dos eletrodos de filmes finos de óxidos são preparados sob fluxo de oxigênio.

Com o intuito de verificar a formação do óxido de níquel e de níquel metálico nos filmes finos promoveu-se a calcinação das soluções precursoras preparadas pelos métodos Pechini e sol-gel sobre placas de titânio. O resultado obtido neste caso (figuras 12 e 13) mostra apenas a presença dos picos de óxido do níquel.

Este resultado nos leva a acreditar que a formação do níquel metálico nas amostras de pó se dá na camada interior, ou seja, a camada externa do pó, que está em contato direto com a atmosfera, é facilmente oxidada levando a formação do óxido de níquel. A camada interna fica “protegida” e sua oxidação é dificultada. No caso das placas, como a espessura da camada depositada é de apenas $2\mu\text{m}$ e, devido à porosidade, toda solução precursora fica exposta à atmosfera levando à formação de óxido de níquel. Para verificar se isto realmente ocorria, promoveu-se a calcinação da resina preparada pelo método de Pechini a 400°C em atmosfera ambiente, sendo que a cada 15 minutos foi feita a homogeneização da amostra. Em seguida essa amostra foi analisada por difração de raios-x. O difratograma mostrou apenas os picos de óxido de níquel o que confirma a formação do níquel metálico na camada interior do pó.

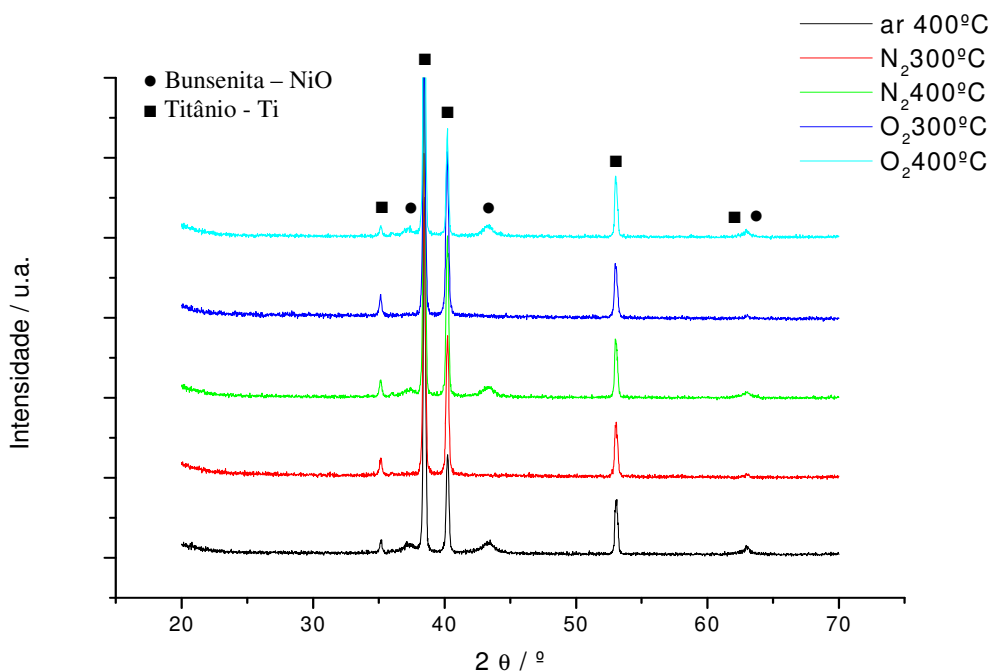


Figura 12: Difratograma das placas preparadas pelo método de Pechini.

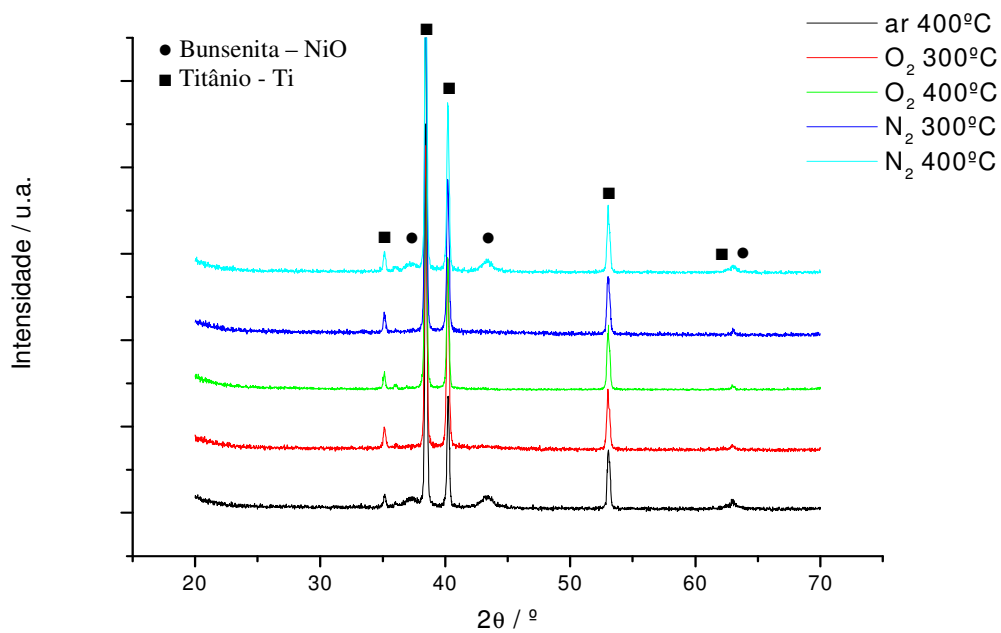


Figura 13: Difratoograma para as placas preparadas pelo método sol-gel

Já para o eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição observa-se apenas o pico de níquel metálico (estrutura cúbica) como mostrado na figura 14. Isto porém não descarta a possibilidade de haver uma camada fina de óxido de níquel sobre a camada de níquel metálico já que nas etapas de ativação se promove a oxidação do eletrodo. Este fato pode ser realçado pelas medidas de potencial de circuito aberto que mostram um potencial referente ao óxido de níquel.

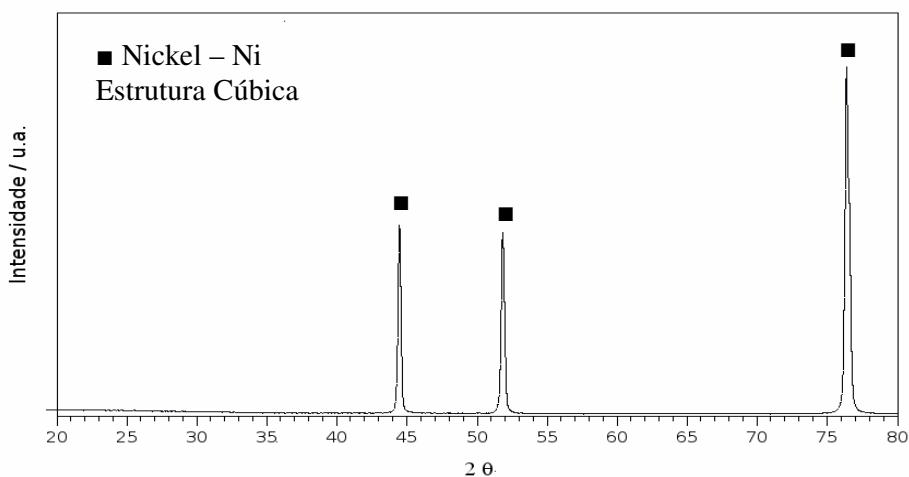


Figura 14: Difratoograma do eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição

Foram calculados os valores de tamanho de partícula, estimados pela equação de Scherrer [64] e se observou que estes valores variam de 9,9 a 54,7nm. Os resultados do tamanho médio de cristalitos são apresentados na tabela XIV.

Tabela XIV – Tamanho médio das partículas determinadas pela equação de Scherrer através da medida da largura do pico a meia altura.

Tamanho médio das partículas (nm)					
Condições de Calcinação	Pechini pó NiO	Pechini pó Ni metálico	Pechini placa NiO	sol-gel placa NiO	eletrodeposição Ni metálico
ar 400°C	13,0	11,8	11,1	10,8	-
O ₂ 400°C	27,1	23,9	13,0	29,1	-
O ₂ 300°C	26,2	21,2	54,7	29,1	-
N ₂ 400°C	12,5	11,9	9,9	10,8	-
N ₂ 300°C	18,8	20,5	18,3	44,3	-
-	-	-	-	-	29,1

4.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

4.3.1 – MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

As medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) dão indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos.

Essas medidas foram obtidas a partir de eletrodos recém preparados (sem qualquer contato prévio com a solução). Após a desaeração da solução por gás nitrogênio, a imersão do eletrodo em solução de eletrólito de suporte (NaOH) e com tempo de estabilização de uma hora, o valor do potencial de circuito aberto foi obtido.

A seguir estão listados os equilíbrios dos pares redox dos óxidos na superfície e os valores de potenciais padrões propostos para os óxidos de níquel, de acordo com Pourbaix [65]:

Tabela XV – Valores de potenciais padrões para os óxidos de níquel.

$Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H^+ + 2e^-$	a*. $E_0 = (0,110 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$ b. $E_0 = (0,116 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$
$3NiO + H_2O \rightleftharpoons Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$	a. $E_0 = (0,897 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$ b. $E_0 = (0,876 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$
$2NiO + H_2O \rightleftharpoons Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$	a. $E_0 = (1,032 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$ b. $E_0 = (1,020 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$
$2Ni_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons 3Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = (1,305 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$
$Ni_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NiO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = (1,434 - 0,0591 \text{ pH}) \text{ V vs. ERH}$

*Onde as notações a e b se referem ao estado do óxido de níquel, sendo que *a* designa o óxido de níquel hidratado ou o hidróxido de níquel e *b* designa o óxido de níquel.

Para que os valores de E_{ca} obtidos, experimentalmente, pudessem ser comparados com os valores de Pourbaix foi preciso considerar o valor de pH, que foi mantido em 11. Desta forma, os valores de potenciais padrões que descrevem os equilíbrios acima passam a ser:

Tabela XVI – Valores de potenciais padrões para os óxidos de níquel corrigidos para pH 11.

<i>Ni / NiO</i>	a. $E_0 = -0,54$ V vs. ERH b. $E_0 = -0,53$ V vs. ERH
NiO / Ni ₃ O ₄	a. $E_0 = 0,24$ V vs. ERH b. $E_0 = 0,22$ V vs. ERH
NiO / Ni ₂ O ₃	a. $E_0 = 0,38$ V vs. ERH b. $E_0 = 0,36$ V vs. ERH
Ni ₃ O ₄ / Ni ₂ O ₃	$E_0 = 0,65$ V vs. ERH
Ni ₂ O ₃ / NiO ₂	$E_0 = 0,78$ V vs. ERH

Na tabela XVII são apresentados os valores de potenciais de circuito aberto obtidos para os eletrodos preparados pelas três metodologias utilizadas.

Comparando os valores da literatura com os valores experimentais obtidos verificou-se que os valores de potencial em circuito aberto para os eletrodos preparados pelas três metodologias encontram-se próximos ao potencial padrão do par redox Ni²⁺/Ni^{2,67+} que é de 0,22 V vs. ERH.

Desta forma, quando os eletrodos recém preparados são imersos em solução verificamos a existência de uma mistura de óxidos com predominância do Ni²⁺. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-x onde se observa a presença dos picos característicos do NiO.

Assim, é possível atribuir ao par Ni²⁺/Ni^{2,67+} as transições redox superficiais destes eletrodos.

Tabela XVII – Valores de potenciais de circuito aberto para os eletrodos de trabalho.

Pechini	0,14
sol-gel	0,08
eletrodeposição	0,09

4.3.2 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA

A caracterização voltamétrica dos eletrodos de trabalho foi realizada em meio básico (NaOH) a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, através dos voltamogramas cíclicos registrados no intervalo de -0,4 a 0,6 V vs. ERH para os eletrodo preparados pelo método de

Pechini, no intervalo de 0,4 a 1,8 V vs.ERH para os eletrodos preparados pelo método sol-gel e no intervalo de 1,2 a 1,6 V vs. ERH para os eletrodos preparados por eletrodeposição.

A figura 15 apresenta os voltamogramas para o eletrodo de óxido de níquel preparado por Pechini no intervalo de potencial entre -0,4 a 0,6 V, onde se observa dois picos anódicos e dois picos catódicos que se tornam menos definidos conforme o eletrodo é ciclado.

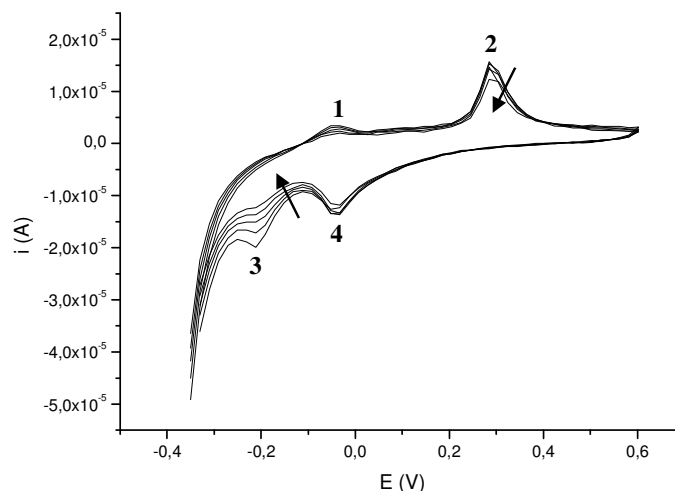


Figura 15: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

Pela figura 15 se observa que após 25 ciclos a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ os picos anódicos e catódicos se tornam menos definidos, além do que o par de picos que se encontra na região entre -0,2 e 0,0V (picos 1 e 3) desaparece, o que indica que pode estar ocorrendo uma transformação irreversível na estrutura do óxido. O par de picos citado acima é descrito na literatura como sendo referente à transição $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ e o desaparecimento dos picos pode estar relacionado a formação de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [66]. O par de picos principal encontrado na figura 15 e designado pelos números 2 e 4, localizado nos valores de potencial de 0,0 e 0,3V, é descrito na literatura como sendo o par referente à transformação eletroquímica de NiO para Ni_2O_3 , ou seja, relativo à transição $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [8]. Para potenciais acima de 0,6V nenhum pico é observado até a região da RDO, que ocorre a potenciais acima de 1,6V.

Na figura 16 observa-se o voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado por sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 a 1,8 V. Este voltamograma apresenta um par de picos pouco definido que se intensifica no decorrer dos ciclos. O aumento destes picos pode indicar

que o eletrodo está sofrendo um aumento da área eletroquimicamente ativa conforme vai sendo ciclado. Isto pode ocorrer devido a maior hidratação do óxido com o passar do tempo ou ainda devido a uma mudança estrutural entre α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂ conforme proposto por Wehrens-Dijksma [31]. Após 25 ciclos a diferença entre os ciclos tende a diminuir gradativamente mostrando uma tendência a estabilização.

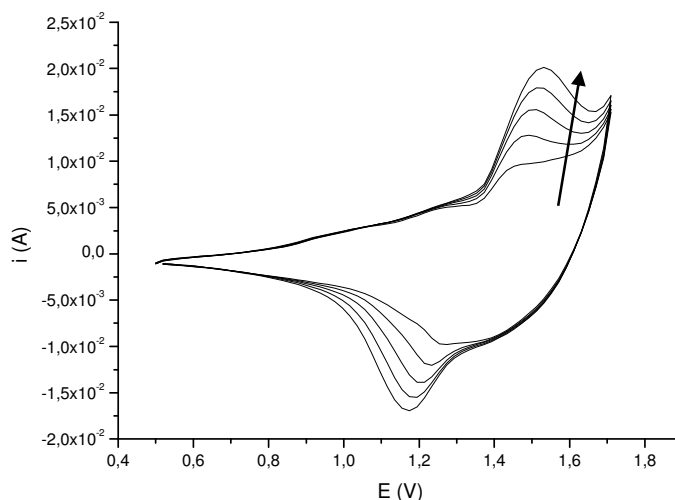


Figura 16: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

A figura 17 apresenta o voltamograma para o eletrodo de níquel preparado por eletrodeposição. Para este eletrodo se observa um pico anódico e um pico catódico bem definidos que aumentam no decorrer dos ciclos. Assim como no eletrodo preparado por sol-gel, esse aumento pode indicar que o eletrodo está sofrendo um aumento da área eletroquimicamente ativa conforme é ciclado ou uma mudança estrutural.

Esses picos devem ser referentes à transição $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, como descrito por Casella e colaboradores [49] onde se observa os picos referentes a esta transição em valores de potencial maiores que 1V vs ERH. Esta transição deve ocorrer devido a transformação de α -Ni(OH)₂ à γ -NiOOH já que, como observado por Wehrens-Dijksma [31], sendo pequena a diferença entre os potenciais de oxidação e redução, estes picos não podem ser referentes a uma estrutura β -Ni(OH)₂.

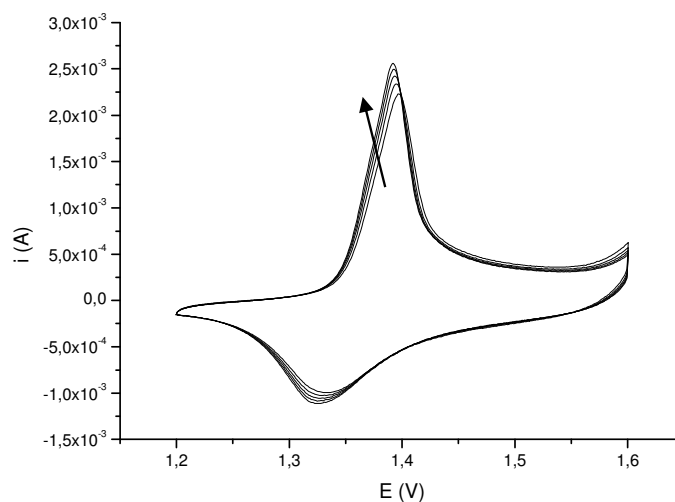


Figura 17: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

4.3.3 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA NA PRESENÇA DE FURFURAL

Foram registrados os voltamogramas dos eletrodos de óxido de níquel, preparados pelos três métodos descritos anteriormente, na presença de furfural. Estes foram registrados em meio básico (NaOH) a uma velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, nos intervalos de -0,4 a 0,6 V vs. ERH para os eletrodo preparados pelo método de Pechini, de 0,4 a 1,8 V vs.ERH para os eletrodos preparados pelo método sol-gel e de 1,2 a 1,6 V vs. ERH para os eletrodos preparados por eletrodeposição. A concentração de furfural utilizada foi de 0,1mol/L.

O voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini apresenta na sua ciclicização, na presença de furfural, uma diminuição dos picos observados sendo que neste caso são observados apenas os picos no intervalo de potencial de 0,0 e 0,3V (figura 18) referentes aos picos 2 e 4 da figura 15. Para os voltamogramas obtidos para os eletrodos preparados por sol-gel (figura 19) e por eletrodeposição (figura 20) se observa a ocorrência do mesmo comportamento, com os picos diminuindo no decorrer dos ciclos, porém nestes casos são observados os mesmos picos observados na caracterização com eletrólito suporte.

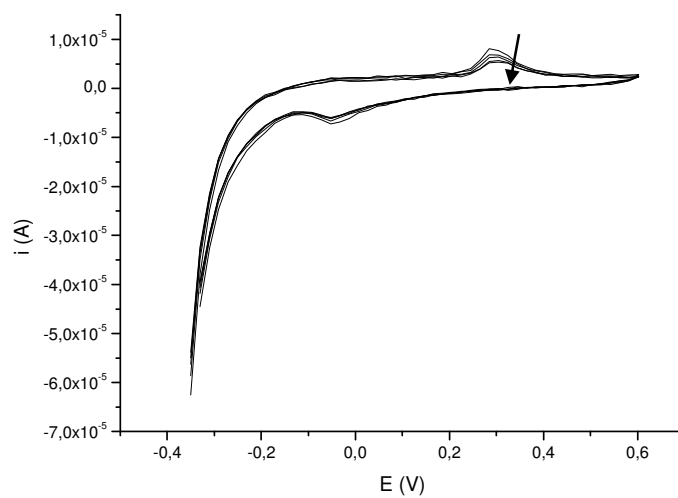


Figura 18: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na presença de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

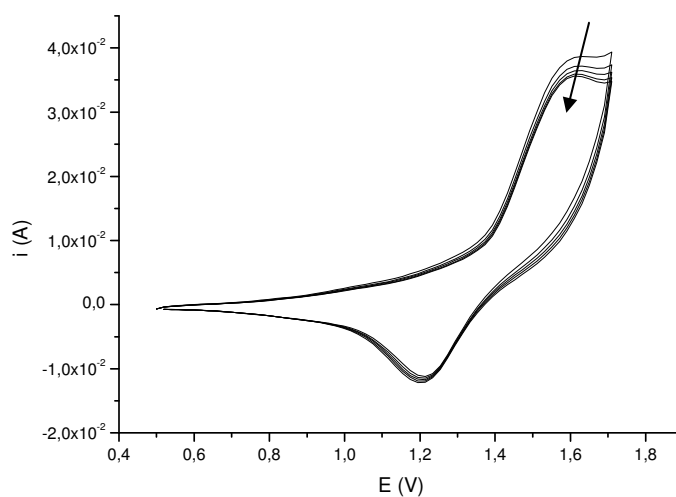


Figura 19: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na presença de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

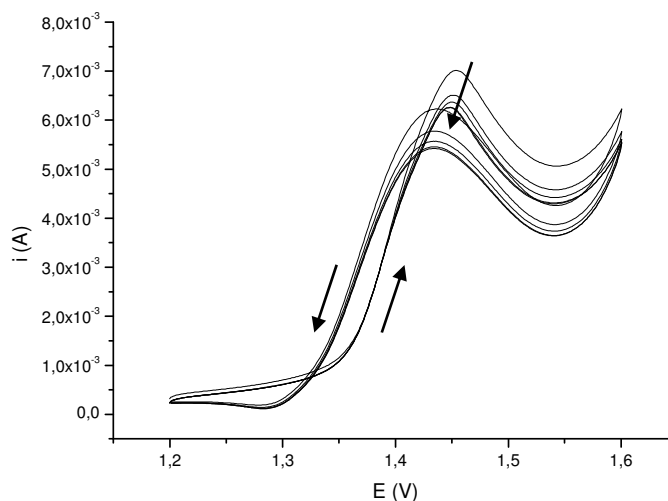


Figura 20: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na presença de $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de furfural, 25 ciclos (5° , 10° , 15° , 20° e 25° ciclos).

Pelo voltamograma registrado para o eletrodo preparado por eletrodeposição na presença de furfural se observa que nos mesmos valores de potencial onde ocorrem a transições dos eletrodos está ocorrendo um processo relacionado à oxidação do furfural, porém a atribuição dos processos relacionados a estes picos necessita de estudos utilizando técnicas que permitam a identificação de espécies adsorvidas ou de produtos formados “in situ”.

Após o registro dos voltamogramas na presença de furfural foi realizado novamente o registro dos voltamogramas em eletrólito suporte, nas mesmas condições utilizadas anteriormente. Os voltamogramas obtidos são mostrados nas figuras 21 para o eletrodo preparado por Pechini, figura 22 para o eletrodo preparado por sol-gel e figura 23 para o eletrodo preparado por eletrodeposição.

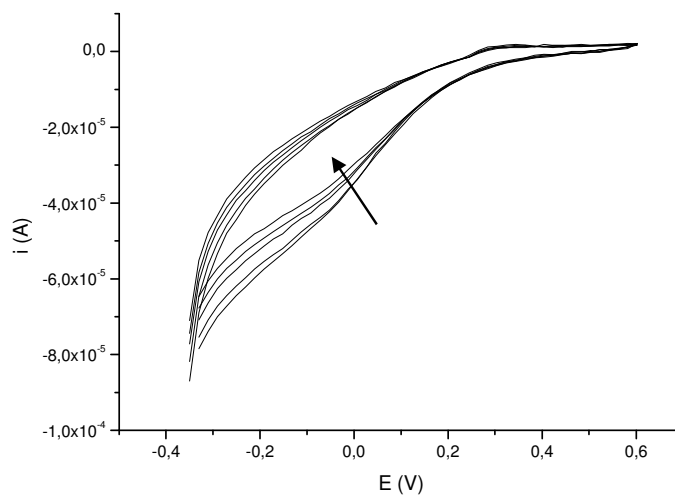


Figura 21: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após o contato com furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

Na figura 21 se observa o mesmo comportamento observado anteriormente para este eletrodo onde no decorrer dos ciclos há uma diminuição dos picos; porém neste caso os picos não se apresentam tão bem definidos como no voltamograma anterior ao contato com furfural.

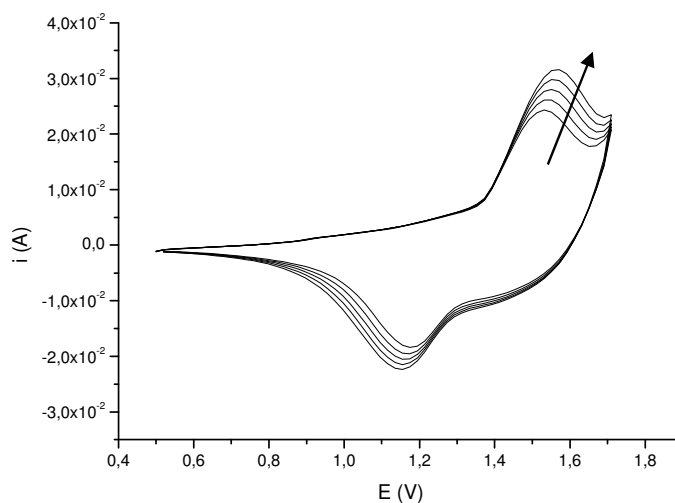


Figura 22: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após o contato com furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

O voltamograma registrado para o eletrodo preparado por sol-gel apresenta um par de picos bem definido mas este sofre um aumento de corrente de pico com relação ao comportamento observado antes do contato com o composto orgânico.

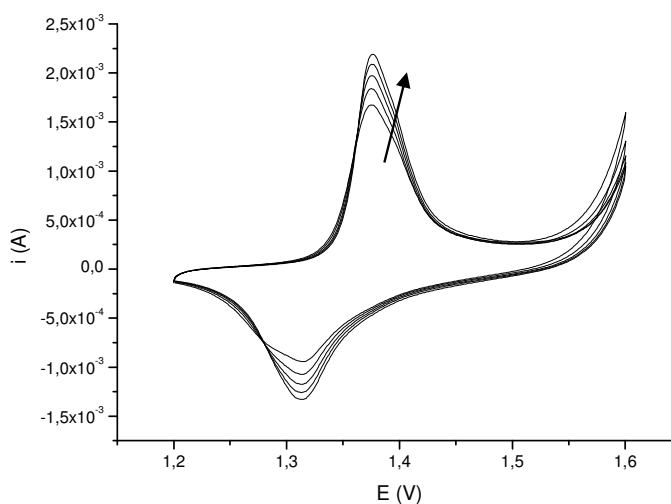


Figura 23: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, solução de NaOH 1M, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, após o contato com furfural, 25 ciclos (5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos).

Para o eletrodo de níquel preparado por eletrodeposição se observa um pico anódico e um pico catódico bem definidos que apresentam o mesmo comportamento observado anteriormente com o aumento dos picos no decorrer dos ciclos.

4.3.4 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA – COMPARAÇÃO

Para que se possa avaliar por completo o comportamento eletroquímico dos eletrodos, foram construídos gráficos com os voltamogramas registrados na presença de eletrólito suporte, na presença de furfural, após o contato com o furfural e após a eletrólise do furfural.

Na figura 24 observamos os voltamogramas registrados para o eletrodo preparado por Pechini.

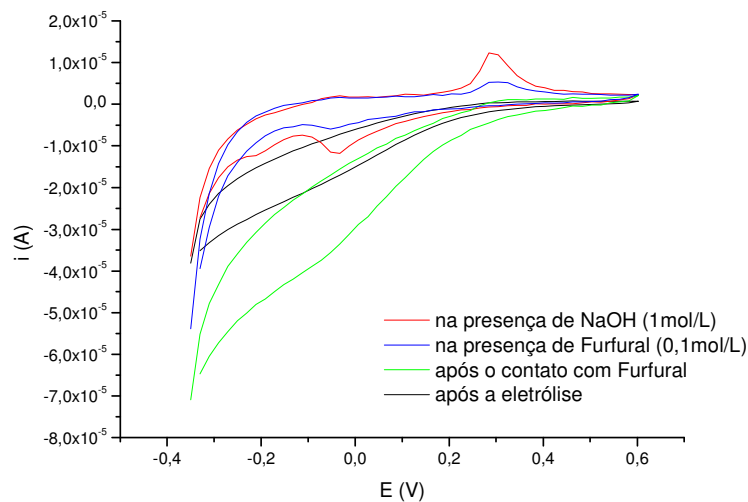


Figura 24: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de Pechini e Adams no intervalo de potencial de -0,4 à 0,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25º ciclo, em diferentes condições.

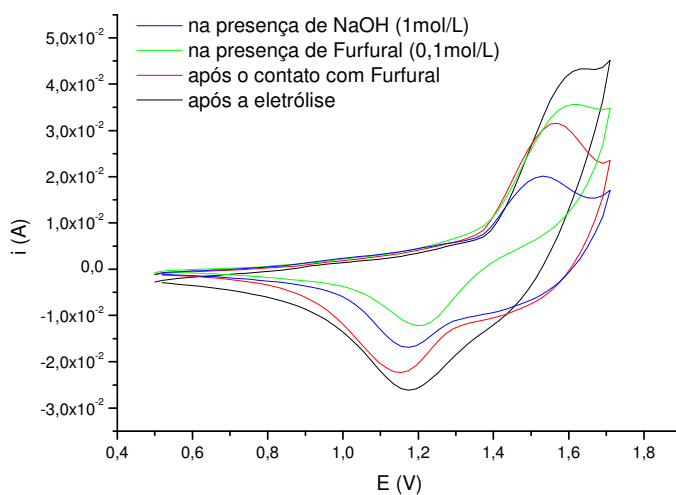


Figura 25: Voltamograma do eletrodo de óxido de níquel preparado pela metodologia de sol-gel no intervalo de potencial de 0,4 à 1,8V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25º ciclo, em diferentes condições.

A figura 25 apresenta os voltamogramas registrados para o eletrodo preparado pela metodologia de sol-gel e a figura 26 apresenta os voltamogramas registrados para o eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição.

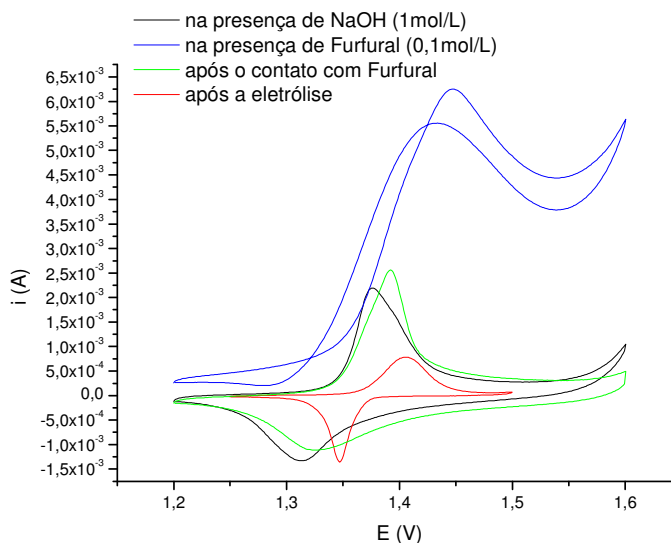


Figura 26: Voltamograma do eletrodo de níquel preparado pela metodologia de eletrodeposição no intervalo de potencial de 1,2 à 1,6V, $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 25º ciclo, em diferentes condições.

Comparando-se os resultados vemos diferenças marcantes entre os comportamentos dos eletrodos na presença de furfural. Os eletrodos preparados pelo método de Pechini não apresentam picos de oxidação no intervalo de potencial investigado mas os picos referentes aos processos de oxi-redução do eletrodo apresentam modificações após a ciclização do eletrodo na presença de furfural.

Os eletrodos preparados pelo método sol-gel não apresentam picos adicionais referentes à oxidação do furfural. Entretanto uma variação de corrente de pico com a adição do furfural é observada e os voltamogramas obtidos após a oxidação do furfural mostram-se distintos dos observados anteriormente.

Os comportamentos observados para os eletrodos preparados pelos métodos de Pechini e sol-gel têm em comum o fato de que as suas respostas voltamétricas são modificadas após a oxidação do furfural. Este fato pode indicar que a eletrooxidação do furfural sobre estes eletrodos deve envolver a participação da superfície catalisando o processo. Esta participação leva a uma modificação do filme de óxido o que resultaria na modificação das respostas voltamétricas.

Os eletrodos preparados por eletrodeposição apresentam por sua vez um comportamento distinto uma vez que o pico de oxidação sofre um aumento considerável e aparece um pico anódico durante a varredura negativa de potenciais. Após os experimentos de

voltametria cíclica na presença de furfural, os voltamogramas apresentam o mesmo comportamento que apresentaram antes dos experimentos na presença da substância orgânica. Isto indica que estes eletrodos apresentam uma estrutura mais estável nestas condições.

Entretanto, após os experimentos de eletrólise, observa-se um comportamento diferente, ou seja, há uma diminuição drástica dos picos de oxi-redução do óxido de níquel. Os potenciais atingidos durante a eletrolise são para estes eletrodos demasiadamente altos e devem estar provocando um desgaste do filme. O mecanismo deste desgaste não foi investigado neste trabalho e pode ser um interessante objeto para estudos futuros.

4.4 – ELETROOXIDAÇÃO DO FURFURAL SOBRE OS ELETRODOS DE TRABALHO

Com intuito de verificar se os eletrodos de trabalho preparados pelos métodos Pechini, sol-gel e eletrodeposição promoviam eficientemente a eletrooxidação do furfural a ácido furóico foram realizadas eletrólises em meio alcalino. Estas eletrólises foram realizadas por cronopotenciometria e os resultados de potencial vs tempo encontram-se na figura 27.

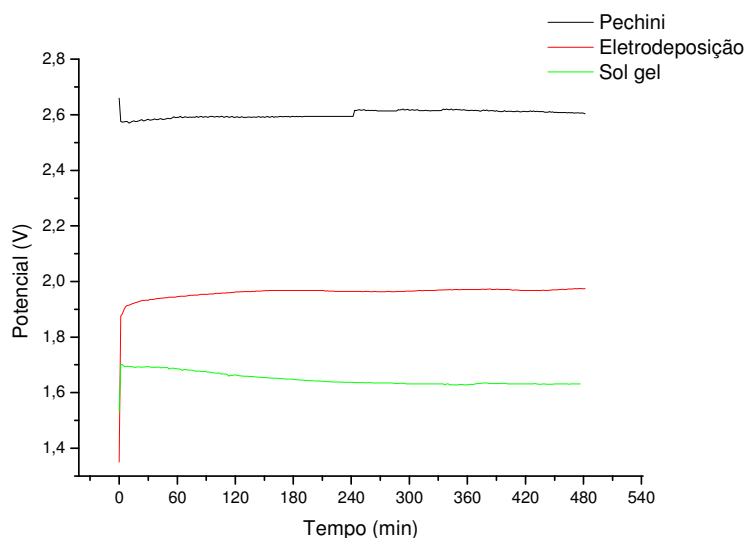


Figura 27: Cronopotenciometria: Relação de potencial vs tempo na eletrólise do furfural para os eletrodos preparados por Pechini, sol-gel e eletrodeposição.

Como podemos observar o valor de potencial se mantém praticamente constante durante toda a eletrólise para as três metodologias utilizadas, sendo que para o eletrodo preparado por sol-gel o valor de potencial se mantém em torno de 1,7V; para o eletrodo preparado por eletrodeposição o valor de potencial se mantém em torno de 1,9V e para o eletrodo preparado por Pechini o valor de potencial se mantém em torno de 2,6V.

O alto valor de potencial durante a cronopotenciometria para o eletrodo preparado pelo método Pechini pode ser atribuído à morfologia do eletrodo, já que este eletrodo apresenta trincas e rachaduras maiores que os outros eletrodos, o que faz com que a influência do óxido de titânio (TiO_2) formado entre a placa e o óxido de níquel seja maior provocando um aumento do potencial durante a cronopotenciometria.

No decorrer da eletrólise foram coletadas amostras a cada 1 hora para acompanhar o consumo do furfural e a produção do ácido furóico. Estas amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os resultados são apresentados a seguir: (figuras 28, 29 e 30)

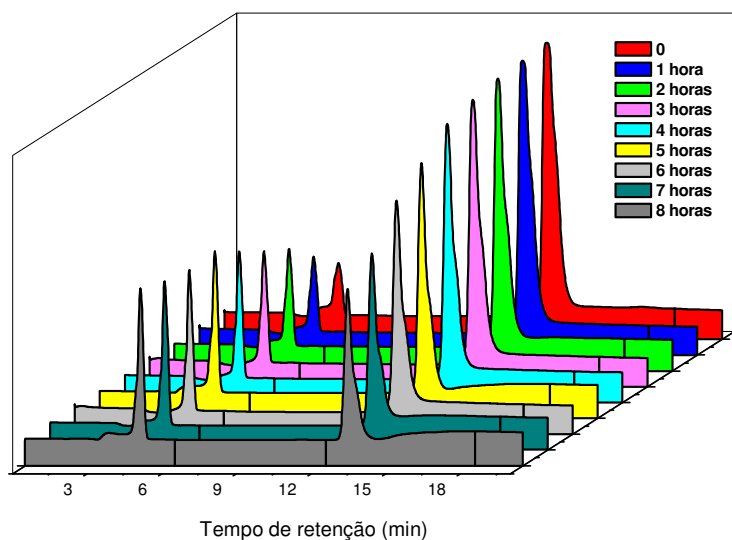


Figura 28: Cromatogramas registrados para a eletrooxidação do furfural com o eletrodo preparado pela metodologia de Pechini.

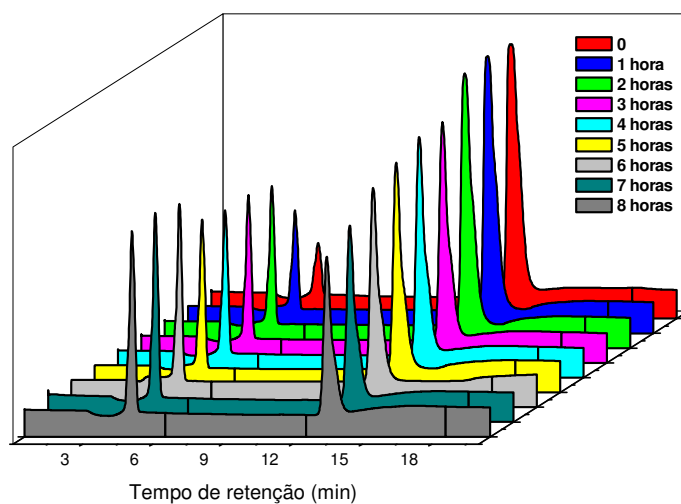


Figura 29: Cromatogramas registrados para a eletrooxidação do furfural com o eletrodo preparado pela metodologia de sol-gel.

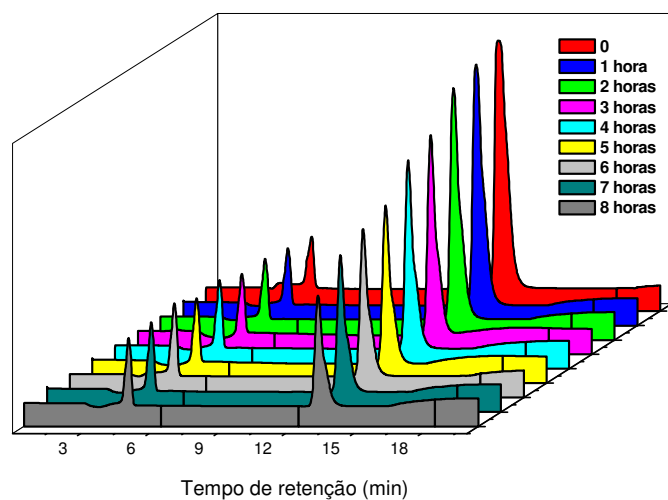


Figura 30: Cromatogramas registrados para a eletrooxidação do furfural com o eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição.

Analisando os cromatogramas observamos que o único produto formado é o ácido furóico que apresenta um pico em um tempo de retenção igual a 4,6 minutos. O outro pico observado em 12,97 minutos é referente ao furfural.

Pelos cromatogramas e pelos gráficos de concentração por tempo (figuras 31 e 32) nota-se que a concentração do furfural decresce no decorrer da eletrólise e a concentração de ácido furóico aumenta. O rendimento com relação ao consumo de furfural permaneceu em torno de 60% para os eletrodos preparados pelas três metodologias e as variações mais evidentes foram encontradas para o eletrodo preparado pela metodologia de sol-gel.

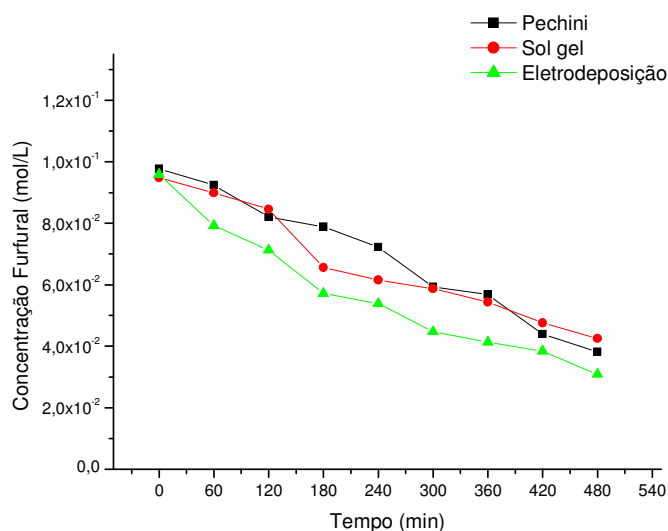


Figura 31: Evolução da concentração de furfural na eletrooxidação sobre eletrodos de níquel em meio alcalino.

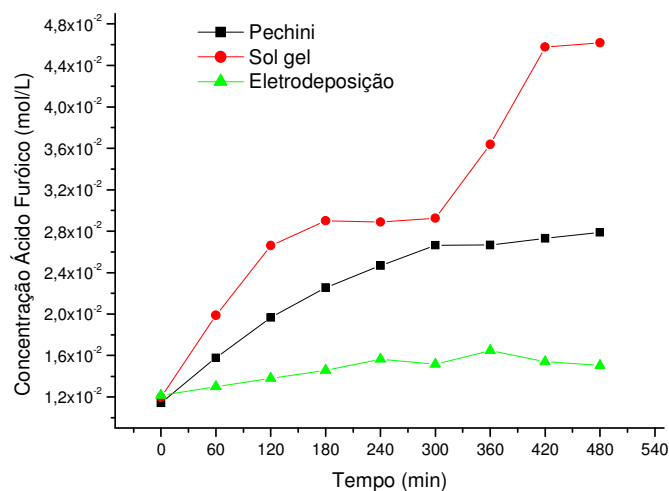


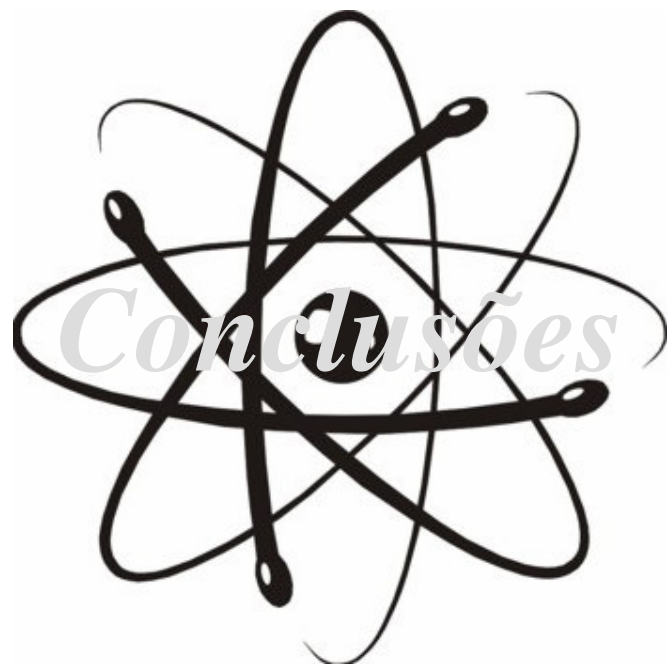
Figura 32: Evolução da concentração de ácido furóico na eletrooxidação sobre eletrodos de níquel em meio alcalino.

Através dos gráficos de concentração vs tempo foram calculados os valores de rendimento para a reação de oxidação do furfural para os três eletrodos estudados e se observou que o eletrodo preparado pela metodologia de sol-gel apresentou um rendimento de 88%; o eletrodo preparado pela metodologia de Pechini apresentou um rendimento de 47% e o eletrodo preparado pela metodologia de eletrodeposição apresentou um rendimento de 23%. Estes rendimentos porém, não são exatos pois durante a eletrólise se fez necessária a adição de eletrólito suporte no compartimento do contra eletrodo. Isto ocorreu devido a formação de

gás neste compartimento e com o aumento da pressão houve a passagem desta solução para a célula aumentando assim o volume e diluindo a solução de trabalho.

Neste caso pode-se dizer que a queda na concentração de furfural está sendo superestimada e o aumento na concentração do ácido furóico esta sendo subestimado devido ao efeito da diluição. Assim, devem-se considerar estes resultados como sendo qualitativos e não quantitativos. De qualquer forma, pode-se dizer que os rendimentos reais devem ser superiores aos obtidos.

Futuros ensaios utilizando uma célula com geometria diferente deverão permitir uma comparação mais exata entre as eficiências dos diferentes eletrodos.



CAPÍTULO V

5 – CONCLUSÕES

As análises de raio-x mostraram que, dependendo da metodologia de preparação dos eletrodos, os precursores utilizados levam a formação de NiO ou uma mistura de NiO e níquel metálico. Observa-se a formação de óxido de níquel nos eletrodos preparados por sol-gel e Pechini e de níquel metálico nos eletrodos preparados por eletrodeposição. A temperatura de calcinação, para os eletrodos preparados por sol-gel e Pechini, não influencia na estrutura do óxido formado, apenas na sua cristalinidade.

O eletrodo preparado por eletrodeposição possui uma morfologia homogênea apresentando distribuição uniforme por toda a superfície. A formação da camada de níquel se dá com formação de grânulos de diferentes tamanhos depositados uns sobre os outros para formar uma estrutura com grânulos irregulares (apresentam tamanho variável) e com presença de trincas.

Os eletrodos preparados pelas metodologias sol-gel e Pechini apresentam morfologia de “barro-rachado”, característica dos eletrodos de óxidos obtidos por decomposição térmica, com a presença de fissuras e rachaduras em algumas regiões. A microestrutura dos eletrodos preparados por sol-gel apresenta uma superfície mais compacta. Neste caso também se observa uma distribuição uniforme do óxido sobre toda a superfície do eletrodo.

Já os eletrodos preparados pela metodologia de Pechini apresentam fissuras, microrrachaduras e placas de óxido isoladas. Neste caso as fissuras e microrrachaduras se apresentam bem maiores que nas micrografias dos eletrodos preparados pelo método sol-gel, o que proporciona uma maior área de contato entre eletrodo-solução de trabalho para os eletrodos preparados pela metodologia Pechini.

Com relação ao comportamento eletroquímico dos eletrodos preparados por eletrodeposição pode-se dizer que são observadas transições $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, além do que este eletrodo apresenta um aumento dos picos conforme é ciclado o que indica um aumento na área eletroquimicamente ativa.

Em relação ao comportamento eletroquímico do eletrodo de óxido de níquel preparado pelo método de Pechini, pode-se dizer que são observadas transições $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, além do que a presença dos picos anódico e catódico na região entre -0,2 e 0,0V pode corresponder a

transição α -Ni(OH)₂/Ni e a diminuição destes picos conforme se cicla o eletrodo pode indicar a formação de β -Ni(OH)₂.

Já para o eletrodo preparado por sol-gel pode-se dizer que são observadas transições Ni²⁺/Ni³⁺, e que o voltamograma apresenta um par de picos pouco definido que aumentam no decorrer dos ciclos.

Comparando-se os resultados da caracterização eletroquímica dos eletrodos de trabalho vemos diferenças marcantes entre os comportamentos dos eletrodos na presença de furfural. Os eletrodos preparados pelo método de Pechini não apresentam picos de oxidação no intervalo de potencial investigado mas os picos referentes aos processos de oxi-redução do eletrodo apresentam modificações após a ciclização do eletrodo na presença de furfural.

Os eletrodos preparados pelo método sol-gel não apresentam picos adicionais referentes à oxidação do furfural. Entretanto uma variação de corrente de pico com a adição do furfural é observada e os voltamogramas obtidos após a oxidação do furfural mostram-se distintos dos observados anteriormente.

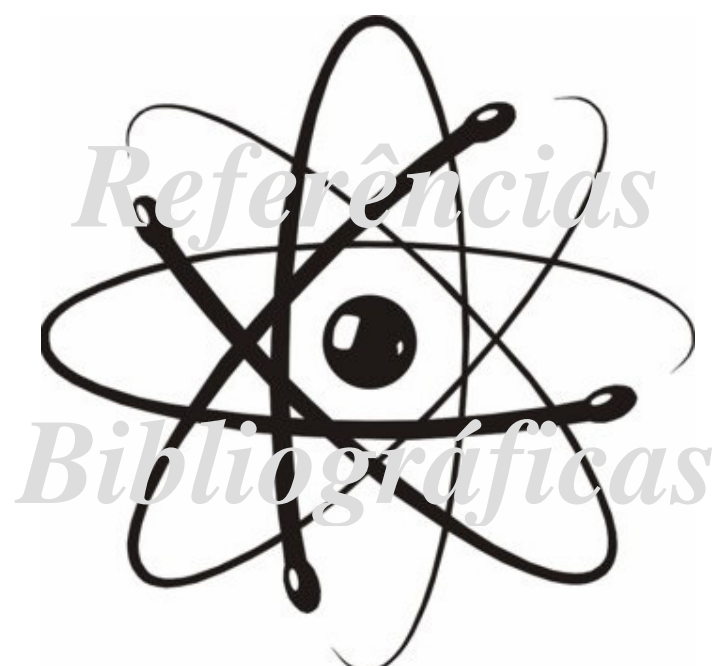
A modificação das respostas voltamétricas destes eletrodos indica que a eletrooxidação do furfural sobre eles deve envolver a participação da superfície catalisando o processo e levando a uma modificação do filme de óxido. Os eletrodos preparados por eletrodeposição apresentam por sua vez um comportamento distinto uma vez que após os experimentos de voltametria cíclica na presença de furfural, os voltamogramas apresentam o mesmo comportamento que apresentaram antes. Isto indica que estes eletrodos apresentam uma estrutura mais estável nestas condições.

Através das eletrólises realizadas por cronopotenciometria pode-se avaliar que o eletrodo preparado por Pechini sofre maior influência da camada de TiO₂ formada entre a placa e o óxido devido a sua morfologia que permite maior contato entre solução-Ti.

As eletrólises mostraram que os eletrodos preparados pelos métodos Pechini, sol-gel e eletrodeposição promovem a eletrooxidação do furfural à ácido furóico. Todos os eletrodos apresentaram um comportamento linear com relação ao decréscimo de furfural sendo que o consumo deste permaneceu em torno de 60% para os três eletrodos. Já com relação à produção de ácido furóico o eletrodo que apresentou maior rendimento foi o eletrodo preparado por sol-gel com 88% de rendimento, enquanto o eletrodo preparado pela metodologia de Pechini e Adams apresenta rendimento de 47% e o eletrodo preparado por eletrodeposição apresenta 23% de rendimento.

Com isso podemos dizer que a metodologia de preparação dos eletrodos influencia nas características morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos.

Nas condições utilizadas o eletrodo preparado pelo método sol-gel é o que apresenta maior eficiência para a eletrooxidação do furfural. Além de ser um método de fácil preparação, os eletrodos preparados por sol-gel apresentam capacidade catalítica e estabilidade mecânica da camada de óxido.



CAPÍTULO VI

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAMOULAUD, G.; FLONER, D.; MOINET, C.; LAMY, C.; BELGSIR, E. M. Biomass conversion II: simultaneous electrosyntheses of furoic acid and furfuryl alcohol on modified graphite felt electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2757-2760, 2001.
2. FIDELIS, C. H. V.; DONATE, P. M., ANDRADE, A. R. Eletrooxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO₂. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 43-46, 2001.
3. PARPOT, P.; BETTENCOURT, A. P.; CHAMOULAUD, G.; KOKOH, K. B.; BELGSIR, E. M. Electrochemical investigations of the oxidation-reduction of furfural in aqueous medium. Application to electrosynthesis. *Electrochimica Acta*, v. 49, p.397-403, 2004.
4. COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21. p. 703-708, 1991.
5. BURKE, L. D.; MURPHY, O. J. The electrochemical behaviour of RuO₂-based mixed—oxide anodes in base. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 109, n. 1-3, p. 199-212, 1980.
6. TAKEUCHI, R. M. “Preparação, caracterização e utilização de eletrodos de Sn_(1-2x)Ru_xIr_xO₂ no estudo da reação de eletrooxidação da benzoquinona.” 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.
7. PROFETI, L. P. R. “Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina, rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação de pequenas moléculas orgânicas”. 2004. 145 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.
8. KIBRIA. M. F.; MRIDHA, M. SH. “Electrochemical studies of the nickel electrode for the oxygen evolution reaction”. *Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, p. 179–182, 1996.
9. FORTI, J. C. “Aplicação de eletrodos de óxidos ativados em eletrooxidação orgânica: oxidação de formaldeído, acetaldeído e ácido oxálico”. 2005. 110 f. Tese (Doutorado

- em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.
10. RIBEIRO, J.; “Estudo da substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 em eletrodos binários de óxido de rutênio: preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica.” 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.
 11. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2377–2385, 2000.
 12. LASSALI, T. A. F.; BULHÕES, L. O. S.; ABEID, L. M. C.; BOODTS, J. F. C. Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn. *Journal of Electrochemical Society*, v. 144, n. 10, p. 3348-3354, 1997.
 13. TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 2, p.225-241, 1991.
 14. COUPER, A. M.; PLETCHER, D. WALSH, F. V. Electrode materials for electrosynthesis. *Chemical Review*, v. 90, p. 837-865, 1990.
 15. TRASATTI, S.; KURZWEIL, P. Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores. Potential user for platinum metals. *Platinum Metals Review*, v. 38, n. 2, p. 46-56, 1994.
 16. KINOSHITA, E.; INGMAN, F.; EDWALL, G., GLAB, S. An examination of the Palladium-Palladium oxide system and its utility for pH-sensing electrode. *Electrochimica Acta*, v. 31, n. 1, p. 29-38, 1986.
 17. FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry*, v. 5, p. 71-91, 1997.
 18. COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal of Chemical Physics*, v. 93, n. 4, p. 673-679, 1996.
 19. BEDEN, B.; BEWICK, A. The anodic layer on nickel in alkaline solution: an investigation using in situ spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 33, n.11, p. 1695-1698, 1988.

-
20. GRDEN, M.; KLIMEK, K.; CZERWINSKI, A.; A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 8, p. 390-397, 2004.
 21. PATIL, P. S.; KADAM, L. D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. *Applied Surface Science*, v. 199, p. 211-221, 2002.
 22. TESSIER, C.; HAUMESSER, P. H.; BERNARD, P. ; DELMAS, C. The structure of Ni(OH)₂: From the ideal material to the electrochemically active one. *Journal of Electrochemical Society*, v. 146, n.6, p. 2059-2067, 1999.
 23. AVENDAÑO, E.; AZENS, A.; ISIDORSSON, J.; KARMHAG, R.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin films. *Solid State Ionics*, v. 165, p. 169-173, 2003.
 24. HOTOVÝ, I.; HURAN, J.; JANIK, J.; KOBZEV, A. P. "Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering". *Vacuum*, v. 51, n. 2, p. 157-160, 1998.
 25. FRENCH, H. M.; HENDERSON, M. J.; HILLMAN, A. R.; VIEIL, E. "Ion and solvent transfer discrimination at a nickel hydroxide film exposed to LiOH by combined electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and probe beam deflection (PBD) techniques". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 500, p. 192-207, 2001.
 26. DEABATE, S.; HENN, F. "Structural modifications and electrochemical behaviour of the $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ redox couple upon galvanostatic charging / discharging cycling". *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 2823-2835, 2005.
 27. DELAHAYE-VIDAL, A.; BEAUDOIN, B.; SAC-EPÉE, N.; TEKAIA-ELHISISSEN, K.; AUDEMER, A.; FIGLARZ, M. "Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode". *Solid State Ionics*, v. 84, p. 239-248, 1996.
 28. WATANABE, K.; KUMAGAI, N. "Electrochemical and thermodynamic studies of nickel electrodes in alkaline electrolytes". *Journal of Power Sources*, v. 66, p. 121-127, 1997.
 29. OHLIGSCHLÄGER, T.; SCHWITZGEBEL, G. "EQCM contributions to the reactions of the nickel oxide electrode". *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.3, p. 5290-5296, 2001.
 30. BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. "Zur Kenntnis der nickelhydroxidelektrode-I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat". *Electrochimica Acta*, v. 11, p. 1079, 1966.

31. WEHRENS-DIJKSMA, M.; NOTTEN, P. H. L. Electrochemical quartz microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 3609-3621, 2006.
32. BERNARD P.; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TAKENOUTIJ, H.; LEONARDI, J.; BLANCHARD, P. Ac quartz crystal microbalance applied to the studies of the nickel hydroxide behaviour in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, v. 36, p. 743-746, 1991.
33. CHEEK, G. T.; O'GRADY, W. E. Redox behavior of the nickel oxide electrode system: quartz crystal microbalance studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 421, p. 173-177, 1997.
34. KIM, M. S.; KIM, K. B. A Study on the Phase Transformation of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Electrochemical Society*, v. 145, p. 507-511, 1998
35. FEUILLADE, G.; JACOUD, R. Transferts ioniques durant l'oxydation anodique d'un hydroxyde de nickel. *Electrochimica Acta*, v.14, p. 1297-1311, 1969.
36. CORDOBA DE TORRESI, S. I.; PROVAZI, K.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Effect of Additives in the Stabilization of the α Phase of Ni(OH)₂ Electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, p. A1179-A1184, 2001.
37. MO, Y.; HWANG, E.; SCHERSON, D. A. *In Situ* Quartz Crystal Microbalance Studies of Nickel Hydrous Oxide Films in Alkaline Electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*, v. 143, p. 37-43, 1996.
38. TRASATTI, S.; LODI, G. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides. Part A e B.* Elsevier, Amsterdam, ed. S. Trasatti, 1981.
39. COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21. p. 136-142, 1991.
40. HOTOVÝ, I.; HURAN, J.; SPIESS, L.; LIDAY, J.; SITTER, H.; HASCIK, S. "The influence of process parameters and annealing temperature on the physical properties of sputtered NiO thin films. *Vacuum*, v. 69, p. 237-242, 2003.
41. PECHINI, M. P.; ADAMS, N. US Patent, 3330697, 1967.
42. GARCIA-MIQUEL, J. L.; ZHANG, Q.; ALLEN, S. J.; ROUGIER, A.; BLYR, A.; DAVIES, H. O.; JONES, A. C.; LEEDHAM, T. J.; WILLIAMS, P. A.; IMPEY, S. A. Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications. *Thin Solid Films*, 424 (2003), p.165-170.

-
43. FORTI, J. C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R. "Characterisation of DSA[®]-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor". *Electrochimica Acta*, v. 47, p.913–920, 2001.
 44. OLIVI, P.; PEREIRA, E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; BULHÕES, L. O. S. "Preparation and characterization of a dip-coated SnO_2 film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices". *Journal of Electrochemical Society*, v. 140, n. 5, p. L81–L82, 1993.
 45. KOROSEC, R. C.; BOKOVEC, P.; PIHLAR, B.; VUK, A. S.; OREL, B.; DRAZIC, G. Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiO_x films made via the sol-gel route. *Solid State Ionics*, v. 165, p. 191-200, 2003.
 46. SEREBRENNIKOVA, I.; BIRSS, V. I. Optimization of the preparation conditions of sol-gel derived Ni-Co oxide films. *Journal of Electrochemical Society*, v. 147, n.10, p. 3614-3620, 2000.
 47. NAPLOSZEK-BILNIK, I.; BUDNIOK, A.; LOSIEWICZ, B. PAJAK, L.; LAGIEWKA, E. "Electrodeposition of composite Ni-based coatings with addition of Ti or / and Al particles". *Thin Solid Films*, v. 474, p. 146–153, 2005.
 48. KALU, E. E., NWOGA, T. T., SRINIVASAN, V.; WEIDNER, J. W. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*, v. 92, p.163-167, 2001.
 49. CASELLA, I. G.; SPERA, R. "Electrochemical deposition of nickel and nickel-thallium composite oxides films from EDTA alkaline solutions". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, p. 55–62, 2005.
 50. OLIVEIRA-SOUZA, A.; SILVA, M. A. S.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; LIMA-NETO, P. "Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO_2 -coated electrodes". *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 4467, 2000.
 51. BINDELL, J. B. Scanning Electron Microscopy. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR, C. A.; WILSON, S., ed. *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*. Greenwich. Manning, v. 1, 1992.
 52. KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO, W. J. *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*. A. B. M. São Paulo, 1994.

-
53. ALONSO-VANTE, N. Electroquímica y electrocatálisis – Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos *in situ* y *ex situ*. Vol. Iib. Buenos Aires: e-libro.net, 2003.
 54. FERREIRA, E. S. “Filmes finos de brometo de tálio (TlBr) produzidos por spray pyrolysis. 2005. 89 f. Dissertação (Mestrado em Física aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.
 55. BARD, A. J.; FAULKNER, L.R. Electrochemical methods 1^a ed. New York. Quinn – Woodbine, Inc.1944.
 56. BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. Eletroquímica. Princípios, métodos e aplicações. 1^a ed. New York. Oxford University Press, p.277-309, 1993.
 57. COLLINS, C. H.; BRAGA G. L.; BONATO P. S. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas: Unicamp, p. 183-238, 1997.
 58. LIN, C.; AL-MUHTASEB, S. A.; RITTER, J. A. Thermal treatment of sol-gel derived nickel oxide xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 28, p.133-41, 2003.
 59. MATTOS-COSTA, F. I.; LIMA-NETO, P.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Characterization of surfaces modified by sol-gel derived $Ru_xIr_{1-x}O_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochimica Acta*, v. 44, p.1515-1523, 1998.
 60. VAZE, A. S.; SAWANT, S. B.; PAGARKAR, V. G. “Electrochemical oxidation of isobutanol to isobutyric acid at nickel oxide electrode: improvement of the anode stability”. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, p. 584–588, 1997.
 61. VAZE, A. S.; SAWANT, S. B.; PAGARKAR, V. G. “Electrochemical oxidation of isobutanol to isobutyric acid in a flow cell”. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 279–283, 1995.
 62. SUPICOVÁ, M.; ROZIK, R.; TRNKOVÁ, L.; ORINÁKOVÁ, R.; GÁLOVÁ, M. “Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni”. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Publicado on line: 20 de Maio de 2005.
 63. LASSALI, T. A. F.; BULHÕES, L. O. S.; ABEID, L. M. C.; BOODTS, J. F. C. Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, n.10, p.3348-354, 1997.
 64. AZÁROFF, L. V. Elements of x-ray crystallography. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968, 610 p.

65. POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution. Pergamon Press, N. Y. 1966.
66. CHANG HU, C.; CHIN WEN, T. Effects of the nickel oxide on the hydrogen evolution and para-nitroaniline reduction at Ni-deposited graphite electrodes in NaOH. *Electrochimica Acta*, v. 43, n.12-13, p. 1747-1756, 1998.