

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**ELETRODOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE A
PARTIR DE GLICERINA E SACAROSE**

Camila dos Santos Torres

Trabalho realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2014

Esta tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, e aprovada em sua forma final pela Coordenadoria do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea – Instituto Cerámica y Vidrio – CSIC – Espanha

Profa. Dra. Cláudia Trindade Oliveira – Universidade Feevale

Prof. Dr. Roberto Schroeder – Pontifícia Universidade Católica – PUC - RS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

A professora Célia de Fraga Malfatti pela orientação, disponibilidade, conselhos, observações na realização dos ensaios e estruturação desta tese.

Aos amigos do LAPEC Tiago Falcade, Matias Korb, Israel Savaris, Caroline Antunes, Giselle Oliveira e Jhuly Santos.

A todos os amigos do Instituto de Cerâmica y Vidrio.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Produção de energia	5
3.2 Hidrogênio.....	5
3.2.1 Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor.....	6
3.2.2 Produção de Hidrogênio por Gaseificação.....	6
3.2.3 Produção de Hidrogênio via Eletrólise	6
3.2.3.1 Resistências no Sistema da Eletrólise	8
3.2.3.2 Considerações termodinâmicas.....	9
3.2.3.3 Eletrólise em meio ácido e eletrólise em meio alcalino	10
3.2.3.4 Produção de hidrogênio por eletrólise a partir da biomassa	10
3.3 Glicerina.....	13
3.4 Sacarose.....	14
3.5 Reação de Desprendimento de Hidrogênio (HER)	15
3.5.1 Eletrodos para Produção de Hidrogênio	15
3.5.2 Eletrodos a Base de Níquel.....	17
3.6 Polímeros Condutores	19
3.6.1 Polianilina (PAni).....	21

3.6.1.1	Estrutura Química.....	21
3.6.1.2	Síntese da Polianilina.....	22
3.6.1.3	Estrutura e Morfologia.....	23
3.7	Revestimentos Compósitos de Níquel + Partículas.....	23
3.7.1	Mecanismos de incorporação de partículas.....	24
3.7.2	Influência das Partículas na Morfologia	26
3.8	Eletrodos para a produção de hidrogênio por eletrólise - Estado da Arte	28
3.9	Técnicas eletroquímicas de Caracterização	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Síntese da Polianilina	33
4.2	Caracterização da Polianilina	34
4.3	Preparação dos eletrodos	36
4.4	Caracterização dos eletrodos	38
4.4.1	Caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	38
4.4.2	Impedância eletroquímica.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Caracterização das partículas de PANi	40
5.2	Caracterização dos eletrodos	42
5.2.1	Caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodos	42
5.3	Comportamento eletroquímico – Meio Ácido	49
5.4	Comportamento eletroquímico – Meio Alcalino	51
5.5	Caracterização Química: Análise por Espectroscopia Raman	63
5.6	Caracterização Química: Espectroscopia de infravermelho	65
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática do sistema de eletrólise da água.	7
Figura 2: Esquema de resistências de um circuito elétrico no sistema de eletrólise.....	9
Figura 3: Esquema da PEM para reforma eletroquímica de biomassa e água para produzir hidrogênio. O glicerol como biomassa promove a conversão da água em hidrogênio e CO ₂	11
Figura 4: Os principais setores industriais da utilização da glicerina.	13
Figura 5: Diagrama do Tipo Volcano.	16
Figura 6: Classificação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica.	19
Figura 7: Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas.....	21
Figura 8: Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação em meio ácido HCl 1M.	22
Figura 9: Modelo proposto por Celis <i>et al.</i> para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos.....	26
Figura 10: Crescimento de compósitos metal + partículas com partículas de tamanho (a) pequeno e (b) grande.....	27
Figura 11: Reprodução esquemática da incorporação de partículas em uma matriz metálica (a) partícula condutora e (b) partícula inerte.....	27
Figura 12: Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.	31
Figura 13: Fluxograma das atividades da etapa experimental.....	33
Figura 14: Diagrama esquemático da síntese química da polianilina na forma sal de esmeraldina.....	34
Figura 15: Distribuição granulométrica das partículas de PANi.	41
Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura da PANi.	41
Figura 17: Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 532$ nm) da PANi-ES.	42
Figura 18: Micrografia da superfície dos eletrodos de (a) Níquel, (b) Ni-PAni e (c) grafite.....	43
Figura 19: Superfície da camada do eletrodo de Ni (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.....	45

Figura 20: Superfície da camada do eletrodo de Ni-PAni (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.....	45
Figura 21: Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni: (a) por elétrons secundários e (b) imagem de mapeamento do elemento Ni.	46
Figura 22: Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni-PAni (a) por elétrons secundários e (b) imagem de mapeamento do elemento Ni.	46
Figura 23: Micrografia do corte transversal das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-PAni.	47
Figura 24: Micrografia em duas fases (a) sem tratamento e (b) com tratamento de imagem.	48
Figura 25: Curvas de polarização obtidas em H ₂ SO ₄ 0,5 M, pH 0. Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	49
Figura 26: Polarizações potenciodinâmicas dos eletrodos em H ₂ SO ₄ 0,5 M, pH 0. Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	50
Figura 27: Curvas de polarização obtidas em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de glicerina, (c) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose, (d) KOH 4M, (e) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de glicerina e (f) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose. Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	52
Figura 28: Polarizações potenciodinâmicas dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de glicerina, (c) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose, (d) KOH 4M, (e) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de glicerina e (f) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose. Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	55
Figura 29: Circuito elétrico equivalente proposto para a representação do sistema eletroquímico.....	58
Figura 30: Espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de Nyquist dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose, (c) KOH 4M, (d) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose.....	59
Figura 31: Espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de Bode dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose, (c) KOH 4M, (d) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose.....	60
Figura 32: Curvas de polarizações potenciodinâmicas corrigidas pelo fator R _f dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose, (c) KOH 4M e (d) KOH 4M com 1 mol L ⁻¹ de sacarose.....	62

Figura 33: Espectros Raman ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) da PANi-ES, Ni-PAni e Ni-PAni após a polarização.....	64
Figura 34: Espectros IR de (a) PANi e (b) Ni-PAni.	66
Figura 35: Espectros IR das soluções de KOH 4M, KOH4M após 1h de eletrólise e KOH 4M após 12h de eletrólise com o eletrodo de Ni-PAni.....	67
Figura 36: Espectros IR das soluções de KOH 4M com 1 mol L^{-1} de sacarose, KOH4M com 1 mol L^{-1} de sacarose após 1h de eletrólise e KOH 4M com 1 mol L^{-1} de sacarose após 12h de eletrólise com o eletrodo de Ni-PAni.	67
Figura 37: Espectros IR dos eletrodos de Ni-PAni após 1h e 12h de eletrólise em KOH 4M com.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sobrepotencial do hidrogênio de diferentes materiais de eletrodo.....	18
Tabela 2: Influência da quantidade de partículas incorporadas na resistência à corrosão em soluções de NaCl 3,5% de eletrorevestimentos compósitos Ni+PE.	24
Tabela 3: Condições de operação das diferentes eletrodeposições.	37
Tabela 4: Eletrólitos testados nos ensaios eletroquímicos para obtenção de H ₂	38
Tabela 5: Tamanho médio de partículas de PANi.....	40
Tabela 6: Medidas de rugosidade das superfícies das amostras de Ni, Ni-PAni e grafite.	44
Tabela 7: Composição da superfície dos eletrodos determinada por EDS.....	47
Tabela 8: Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	49
Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas em H ₂ SO ₄ 0,5 M.	51
Tabela 10: Parâmetros de corrosão obtidos por extrapolação de Tafel a partir das curvas de polarização em meio alcalino.	53
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas em meio alcalino.....	56
Tabela 12: Características eletroquímicas dos eletrodos em meio alcalino, obtidas por simulação dos a partir do circuito equivalente proposto.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

E^0 : Potencial de equilíbrio eletroquímico

EB: esmeraldina base

ECS: Eletrodo de referência de calomelano saturado

EDS: Espectrometria Dispersiva de Energia (*Energy Dispersive Spectrometer*)

ES: sal de esmeraldina

HER: Reação de desprendimento de hidrogênio

i_0 : densidade de corrente de troca

IR: espectroscopia de absorção no infravermelho

LB: leucoesmeraldina base

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Ni-PAni: níquel e polianilina

PA: Poliamida

PAni: Polianilina

PAni-EB: Polianilina base de esmeraldina

PAni-ES: Polianilina Sal de esmeraldina

PB: pernigralina base

PCIs: Polímeros intrinsecamente condutores

PET: Politereftalato de etileno

PPy: Polipirrol

PU: Poliuretano

PVDF: Poli(fluoreto de vinilideno)

RESUMO

A produção de hidrogênio, através da eletrólise da água, terá um papel muito importante em países que possuem grande potencial para produção de energia elétrica renovável, como é o caso do Brasil. Além disso, o interesse associado ao uso do hidrogênio não está apenas relacionado com o fato de que seja um combustível alternativo, e depende do processo renovável, mas também está relacionado com o emprego do mesmo como uma importante matéria-prima em processos industriais, como por exemplo, refino do petróleo e produção de amônia. A eletrólise da água apresenta-se como uma excelente alternativa para a produção de hidrogênio, pois é um método tecnicamente testado, de fácil transferência tecnológica e boa eficiência (>70%). No entanto, o alto consumo de energia associado ao processo restringe sua aplicação em larga escala. A fim de tornar essa técnica mais eficiente e econômica, a seleção de materiais para eletrodos de baixo custo com boa atividade eletrocatalítica são necessários. Atualmente, os materiais empregados para elaboração de eletrodos com baixo custo têm sido à base de níquel e suas ligas ou ainda compósitos de níquel. Este trabalho propõe o desenvolvimento de eletrodos de níquel ativos, eficientes, estáveis e baratos, para produção de hidrogênio a partir do processo de eletrólise em meio aquoso, prevendo o desenvolvimento do sistema para uso de subprodutos de processos industriais (glicerina e sacarose) como fonte de hidrogênio. A utilização de glicerina e sacarose na produção de hidrogênio vem sendo vista como um combustível alternativo e ecológico, já que permite aproveitar materiais que seriam descartados ou teriam uma utilização menos nobre. Para isso foram elaborados eletrodos de Ni e Ni-PAni por eletrodeposição. A polianilina é um polímero de interesse científico devido a suas propriedades elétricas sendo obtida facilmente através de síntese química. Avaliou-se a composição química, a morfologia e o comportamento eletroquímico dos eletrodos obtidos. Os resultados mostraram que os eletrodos desenvolvidos de Ni-PAni apresentaram um comportamento mais eficiente para a HER em meio ácido, alcalino, alcalino com glicerina e alcalino com sacarose quando comparados ao eletrodo de Ni. Contudo, a alta atividade eletrocatalítica do eletrodo de Ni-PAni foi atribuída, principalmente ao aumento do número de sítios ativos para o H_{ads} devido à maior área superficial desses eletrodos. Também se observou a diminuição da taxa de corrosão do eletrodo de Ni-PAni em meio ácido comparativamente ao níquel puro.

ABSTRACT

The production of hydrogen by water electrolysis is very important in countries that have great potential for renewable energy role, as the case of Brazil. Moreover, the interest associated with the use of hydrogen is not only related to the fact that it is an alternative and renewable fuel depending on the process, but also relates to the use thereof as an important raw material in industrial processes such as petroleum refining and ammonia production. The water electrolysis presents itself as an excellent alternative for hydrogen production because it is a technically tested method of easy technology transfer and good efficiency (>70%). However, the high energy consumption associated with the process restricts its application in large scale. In order to make this technique more efficient and economical, material electrode selection for low cost with good electrocatalytic activity are needed. Currently, the materials used for electrodes preparation with low cost has been nickel based alloys and composites. This work proposes the development of active electrodes, efficient, stable and inexpensive to produce hydrogen from the electrolysis process in aqueous medium, providing the development system for use of industrial processes by-products (glycerol and saccharose) as hydrogen source. The use of glycerol and saccharose in the hydrogen production has been regarded as an ecological alternative fuel, as it is one way to make materials that would probably discarded or would have a noble less use. Ni and Ni - polyaniline electrodes were prepared by electrodeposition. The polyaniline is a scientific interest polymer because of their electrical properties and is easily obtained by chemical synthesis. We evaluated the chemical composition, morphology and electrochemical behavior of the electrodes obtained. The results showed that the developed electrodes showed a more efficient behavior for the HER in acid, alkaline, alkaline with glycerol and alkaline with saccharose when compared with the Ni electrode. The high electrocatalytic activity was mainly attributed to the H_{ads} increased number of active sites due the high surface area of the electrodes. Was also observed the corrosion rate decrease to Ni-PAni in acid medium, when compared to pure nickel.

1. INTRODUÇÃO

Uma importante técnica de produção de hidrogênio é a eletrólise da água. No entanto, esta técnica é bastante cara devido ao seu alto consumo de energia. Nos últimos anos, tem havido um esforço considerável para uma produção de hidrogênio barata e eficaz. Para atingir este objetivo, é necessário escolher eletrodos e eletrólitos apropriados [1].

No Brasil, o etanol é uma das mais importantes matérias primas para a produção de hidrogênio devido ao fácil transporte, infra-estrutura já existente no país, armazenamento, distribuição e a riqueza de hidrogênio na sua composição [2]. Porém, as formas de produção de hidrogênio por etanol podem liberar gás carbônico, o que não ocorre no processo de produção do hidrogênio por eletrólise da água.

O custo de investimento de capital na eletrólise da água, atualmente, é considerado elevado, principalmente devido ao uso de eletrodos à base de metais nobres (Pt, Ir, Ru). Torna-se, portanto, necessário desenvolver eletrodos para a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) sem a utilização de metais nobres. Eletrodos de Ni parecem ser os mais promissores, devido à sua alta atividade e preço competitivo. Ligas à base de Ni demonstraram elevada atividade eletrocatalítica na HER e exibem melhor capacidade catalisadora comparativamente ao Ni puro, devido ao efeito de sinergia do níquel com os elementos de liga [3].

As propriedades que um eletrodo deve apresentar para a eletrólise da água são: grande área superficial ativa, estabilidade eletroquímica, boa condutividade elétrica, baixo sobrepotencial, baixo custo e facilidade de uso. Além disso, o eletrodo escolhido deve ter uma boa atividade eletrocatalítica e alta resistência à corrosão [1].

A reação de desprendimento de hidrogênio em solução aquosa é uma das reações do eletrodo mais amplamente estudada. A HER tem recebido muita atenção devido à sua importância eletroquímica. O custo do hidrogênio pode ser reduzido, diminuindo o sobrepotencial de reação do eletrodo. Apesar da eletrólise da água não ser o método mais barato de produção de hidrogênio, esse processo permite a obtenção de hidrogênio de alta pureza [4].

Já o desenvolvimento sócio-econômico necessita de um suprimento energético auto-sustentável. Isso leva a uma busca por formas alternativas de energia, tais como energia solar, eólica e nuclear. Entretanto, o uso de hidrogênio como vetor energético pode ser vantajoso. A produção de hidrogênio a partir da água, em escala tem hoje grande importância no desenvolvimento de energia limpa e armazenável [5]. O uso do método eletrolítico em larga escala demanda grande consumo de energia elétrica, portanto, o desenvolvimento de um método eletrolítico de alta eficiência é um grande passo para se atingir a escala produtiva dentro do contexto de desenvolvimento sustentável.

Um dos principais problemas enfrentados pelos governantes é a questão do gerenciamento dos resíduos urbanos sólidos e líquidos, bem como, sua destinação final. A utilização do biogás gerado por estes resíduos não pode ser visto como a solução para os problemas energéticos do país, mas sim como um desenvolvimento na questão do gerenciamento dos resíduos, preservando águas subterrâneas e superficiais, gerando empregos, reduzindo a pobreza e incentivando o desenvolvimento tecnológico.

O Brasil é um país com grande potencial de geração de diversos tipos de biomassas e, portanto, deve ter programas de pesquisas voltados para o desenvolvimento de tecnologias capazes de utilizá-las para a produção de insumos químicos. São várias as preocupações com o meio ambiente, em especial sobre mudanças climáticas e sobre o uso de combustíveis fósseis, porém recentemente elas aumentaram as pressões sobre estes combustíveis e materiais provenientes destas fontes.

Também é preciso que as empresas se conscientizem da importância desta nova tendência e invistam em novas tecnologias baseadas em recursos renováveis que serão importantes para o desenvolvimento de negócios sustentáveis.

Recentemente, a biomassa vem sendo prospectada como o elemento potencial capaz de acelerar a produção de hidrogênio, como combustível alternativo moderno, ecológico e eficiente prioritariamente aplicável à geração de energia descentralizada.

A glicerina é um subproduto da produção de biodiesel. A sacarose constitui até 60% da biomassa seca de algumas plantas como a cana de açúcar e pode ser utilizada na produção de biodiesel. Com a produção de biocombustíveis em larga escala, o estudo do reaproveitamento destes compostos é de grande importância. A produção de biodiesel no Brasil vem aumentando a cada ano, o que justifica a utilização da glicerina e

sacarose na produção de hidrogênio, isto é, a utilização de subprodutos do processo de fabricação de um combustível na produção de outro.

Com base no que foi descrito anteriormente, este trabalho visa produzir hidrogênio por eletrólise com glicerina e sacarose, através do desenvolvimento de novos eletrodos à base de níquel com incorporação de PANi.

Os eletrodos Ni-PANi foram obtidos por eletroposição a partir de uma solução de níquel tipo Watts contendo partículas de polianilina em suspensão.

A incorporação de partículas de PANi na elaboração de eletrodos visa melhorar a atividade catalítica dos eletrodos. Foram desenvolvidos eletrodos compósitos de Ni-PANi a partir de uma solução de níquel tipo Watts contendo partículas de polianilina em suspensão.

Nesse contexto, esta tese tem como contribuição original o estudo da produção de hidrogênio por eletrólise em meio aquoso, contendo glicerina e sacarose, empregando-se para isso um eletrodo compósito de Ni-PANi.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de desenvolver eletrodos compósitos de níquel eficientes, estáveis e baratos que permitam a produção de hidrogênio a partir do processo de eletrólise em meio aquoso contendo glicerina e sacarose, prevendo o desenvolvimento do sistema para uso de subprodutos orgânicos oriundos da produção de biodiesel.

Os objetivos específicos são:

- Obtenção por eletrodeposição de eletrodos compósitos de Ni-PAni a partir de uma suspensão contendo partículas de PAni, visando melhorar a atividade catalítica, comparativamente ao Ni puro.
- Avaliação do desempenho dos eletrodos obtidos em meio ácido, meio alcalino, meio alcalino com glicerina e meio alcalino com sacarose.
- Avaliação do potencial de produção de hidrogênio a partir de glicerina e sacarose, empregando-se o eletrodo compósito de Ni-Pani.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de energia

No cenário mundial o Brasil se destaca por possuir grande participação de fontes renováveis em sua matriz energética e por investir na diversificação das fontes utilizadas. A descoberta do pré-sal com enormes reservas de petróleo e o grande potencial de produção de biocombustíveis colocam novas perspectivas para o crescimento econômico do país [6].

Se comparado com outros países o Brasil possui um potencial energético privilegiado, a produção de petróleo e gás natural vem aumentando gradualmente, e as possibilidades de aproveitamento hidrelétrico e a obtenção de energia utilizando biomassa como fontes primárias são grandes. Cerca de 45% da oferta interna de energia no Brasil são obtidos de fontes renováveis. Essa é uma das proporções mais altas do mundo muito superior à média mundial, de 12,9% [6].

As fontes renováveis de energia são aquelas inesgotáveis, pois são encontradas na natureza em grande quantidade ou que possuem a capacidade de regeneração por meios naturais. O hidrogênio, o mais comum elemento do universo, é apontado por especialistas como o centro da economia mundial dentro de 15 a 25 anos (2030 a 2040), deverá movimentar aproximadamente 1,7 trilhão de dólares já em 2020 [7]. As principais rotas hoje existentes para a produção de hidrogênio são reforma do gás natural ou de etanol, gaseificação de carvão ou biomassa, eletrólise da água, rotas fermentativas e processos combinados, como energia solar associada à eletrólise.

3.2 Hidrogênio

O hidrogênio é considerado como tendo a maior eficiência de conversão em energia, sendo a produção deste um assunto muito importante, e é adaptável a maior parte das tecnologias de utilização de energia existentes, sem grandes modificações [8].

Atualmente, o hidrogênio é produzido por diferentes processos para fins não energéticos, sendo o principal insumo para a síntese de amônia e metanol, tratamento de óleos e graxas e para a indústria de vidro e eletrônicos, entre outros [9].

3.2.1 Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor

A reforma do gás natural é um dos processos mais eficientes de produção de hidrogênio, pois gera um aproveitamento considerável de 70 a 80% de conversão [10]. A reforma a vapor do gás natural utiliza energia térmica para separar os átomos de hidrogênio do átomo de carbono no metano, e envolve a reação do gás natural com vapor d'água a alta temperatura em superfícies catalíticas (platina ou níquel). O processo extrai os átomos de hidrogênio, deixando o dióxido de carbono como subproduto.

O primeiro passo da reação decompõe o combustível em água e monóxido de carbono. Uma reação posterior transforma o monóxido de carbono e a água em dióxido de carbono e hidrogênio. A desvantagem deste processo é a liberação de dióxido de carbono à atmosfera, contribuindo com a poluição do planeta.

3.2.2 Produção de Hidrogênio por Gaseificação

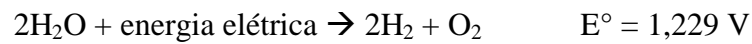
Outro processo que permite extrair o hidrogênio a partir do carvão é a gaseificação. Consiste na decomposição térmica deste num combustível gasoso, o H_2 , formando-se ar, oxigênio, hidrogênio, vapor de água, ou uma mistura destes gases. Além do carvão a biomassa também pode sofrer este tipo de gaseificação [11].

3.2.3 Produção de Hidrogênio via Eletrólise

A produção de hidrogênio via eletrólise da água é uma tecnologia demonstrada há mais de um século. Possibilita vantagens como a utilização da energia elétrica disponível, redução nas emissões de CO_2 e possibilidade de interação com fontes

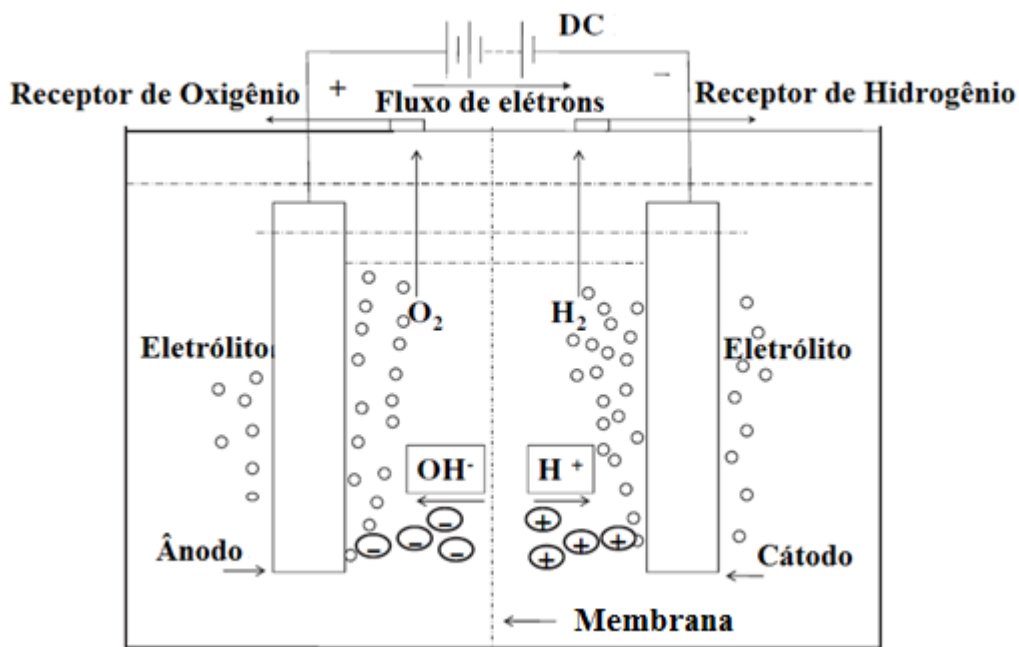
renováveis [12]. Eletrólise da água é relativamente eficiente (> 70%), mas por precisar de eletricidade, o hidrogênio produzido por eletrólise da água é caro [13].

A eletrólise da água consiste na dissociação da molécula de água em hidrogênio e oxigênio. Para que esta dissociação seja possível, é necessário o fornecimento de energia ao sistema de eletrólise [8, 13, 14]. Esta reação pode ser descrita por:



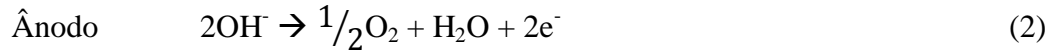
Portanto, tensão e corrente são fornecidos aos eletrodos (eletrocatalisadores) existindo um meio condutor iônico líquido ou sólido (eletrólito), Figura 1. Quando se aplica uma força eletromotriz acima de um determinado potencial, a passagem de corrente entre os eletrodos produz hidrogênio e oxigênio [8, 14, 15, 16].

Figura 1: Ilustração esquemática do sistema de eletrólise da água. Adaptado de [17]



Para aumentar a condutividade da solução, eletrólitos, que consistem geralmente de íons com alta mobilidade são aplicadas no eletrolisador [18]. Durante o processo de eletrólise, íons de hidrogênio se movem para o cátodo, e íons de hidróxido se movem para o ânodo. Pelo uso de uma membrana, receptores de gás podem coletar hidrogênio e oxigênio, que se formam no cátodo (Eq. (1)) e no ânodo (Eq. (2)), respectivamente.

As reações que ocorrem no cátodo e ânodo podem ser escritas como:



A reação química total da eletrólise da água pode ser escrita como (Equação 3):



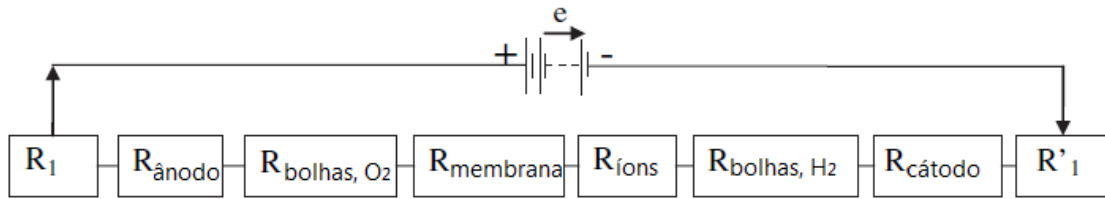
3.2.3.1 Resistências no Sistema da Eletrólise

Para que a reação eletroquímica da eletrólise aconteça, algumas barreiras devem ser vencidas, o que requer um fornecimento de energia elétrica suficiente. Estas barreiras incluem a resistência elétrica do circuito, a energia de ativação das reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos eletrodos, a disponibilidade da superfície do eletrodo devido ao recobrimento parcial pelas bolhas de gás formadas e as resistências da transferência iônica no eletrólito [17].

A Figura 2 mostra as resistências (barreiras) presentes em um sistema de eletrólise. A primeira resistência a partir da esquerda R_1 é a resistência externa incluindo instalações elétricas e as conexões do ânodo. $R_{\text{ânodo}}$ é originária do sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio na superfície do ânodo. $R_{\text{bolhas,O}_2}$ é a resistência devido ao recobrimento parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio, impedindo o contato entre o ânodo e o eletrólito. As resistências do eletrólito e da membrana são $R_{\text{íons}}$ e R_{membrana} , respectivamente. Do mesmo modo, $R_{\text{bolhas,H}_2}$ é devido ao bloqueio do cátodo pelas bolhas de hidrogênio, $R_{\text{cátodo}}$ é a resistência causada pelo sobrepotencial da reação de desprendimento de hidrogênio e $R'1$ é a resistência das instalações elétricas e conexões do cátodo. A resistência total pode ser expressa pela Equação (4):

$$R_{\text{total}} = R_1 + R_{\text{ânodo}} + R_{\text{bolhas,O}_2} + R_{\text{íons}} + R_{\text{membrana}} + R_{\text{bolhas,H}_2} + R_{\text{cátodo}} + R'1 \quad (4)$$

Figura 2: Esquema de resistências de um circuito elétrico no sistema de eletrólise. Adaptado de [17].



3.2.3.2 Considerações termodinâmicas

A água é uma das substâncias termodinamicamente mais estáveis na natureza e se torna difícil separar as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio. Para a obtenção de hidrogênio e oxigênio da água a partir da eletrólise, é preciso vencer um potencial de equilíbrio do sistema, E^0 . Com a reversibilidade estabelecida e ausência de corrente entre as duas reações dos eletrodos, o potencial de circuito aberto da célula é chamado de potencial de equilíbrio, e é definido como a diferença do potencial de equilíbrio entre o ânodo e o cátodo [19] e é descrito pela Equação (5):

$$E^0 = E^0_{\text{ânodo}} - E^0_{\text{cátodo}} \quad (5)$$

A energia livre de Gibbs (ΔG) de uma reação eletroquímica pode ser descrita como:

$$\Delta G = nFE^0 \quad (6)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos na reação e F é a constante de Faraday. Na reação total da eletrólise da água, E^0 (25 °C) é 1,23 V e a energia livre de Gibbs é +234,2 kJ mol⁻¹ [20], que é a quantidade mínima de energia necessária para produzir hidrogênio. Ou seja, a eletrólise é termodinamicamente desfavorecida à temperatura ambiente e pode ocorrer somente quando energia elétrica suficiente é fornecida.

Mesmo quando o potencial de equilíbrio é conhecido, as reações dos eletrodos são lentas e então um sobrepotencial η , acima do potencial de equilíbrio da célula é necessário para dar início à reação [21].

3.2.3.3 Eletrólise em meio ácido e eletrólise em meio alcalino

Apesar do fato de que a descoberta da decomposição eletrolítica da água foi observada pela primeira vez em meio ácido, em plantas industriais, o meio alcalino é preferencial. Isso se deve ao fato de que a corrosão é mais facilmente controlada em meios alcalinos e materiais para eletrodos mais baratos podem ser usados em comparação com a tecnologia de eletrólise ácida [22].

A eletrólise alcalina da água atualmente domina a produção global de hidrogênio eletrolítico [14]. O eletrólito é constituído de água destilada com hidróxido de potássio adicionado a uma concentração média de 30%. Na eletrólise alcalina o íon de potássio K^+ e o íon de hidróxido OH^- são responsáveis pelo transporte iônico [23]. Hidróxido de potássio é a base condutora com o maior potencial eletroquímico, evitando a corrosão dos eletrodos causada pelos eletrólitos ácidos [24].

Eletrólitos alcalinos operam a uma relativamente baixa densidade de corrente $< 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ e uma eficiência de conversão que varia de 60-90%. Sem purificação auxiliar, a pureza dos gases são tipicamente 99,8% para o hidrogênio e 99,2% para o oxigênio [14].

Em uma solução alcalina os eletrodos devem ser resistentes à corrosão, e terem boa condutividade elétrica e propriedades catalíticas, bem como boa integridade estrutural, enquanto a membrana deve ter baixa resistência a condutividade iônica [23].

3.2.3.4 Produção de hidrogênio por eletrólise a partir da biomassa

Para produzir hidrogênio de uma forma que seja considerada ambientalmente correta, energia solar, eólica e hidrelétrica tem sido preferencialmente empregadas. Estes métodos não usam combustíveis fósseis e são considerados sustentáveis. A produção de hidrogênio a partir da biomassa tem sido proposta como sendo também um método sustentável para produzir hidrogênio [25].

Um quinto de toda a energia no mundo é gerada a partir de recursos renováveis, cerca de 13-14% a partir da biomassa. O uso adequado da biomassa traz benefícios ambientais e sociais, tais como: melhor aproveitamento da terra, criação de empregos,

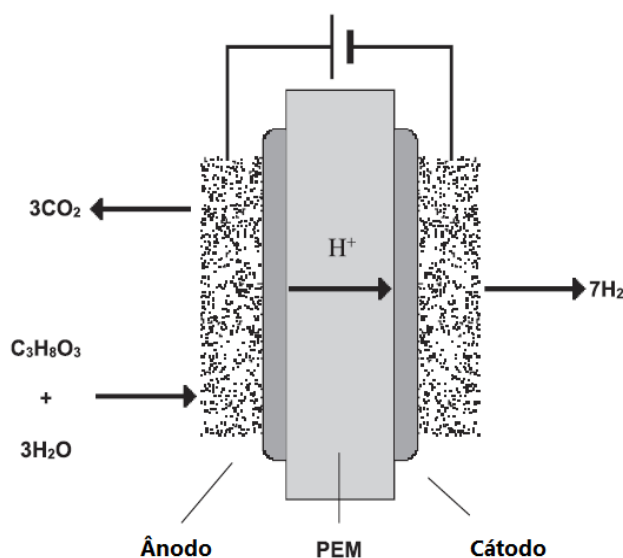
fornecimento de energias alternativas para as comunidades rurais e redução dos níveis de emissão de CO₂ [26].

O biodiesel tornou-se um combustível alternativo atraente por causa dos benefícios ambientais, como a redução das emissões de monóxido de carbono e dióxido de carbono em relação ao diesel comum [27]. Sob o aspecto ambiental, a utilização do biodiesel reduz significativamente as emissões de poluentes na atmosfera, quando comparado ao óleo diesel, atingindo cerca 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos e 50% de material particulado e, no mínimo 78% de gases do efeito estufa [28].

Com o crescimento da produção de biodiesel no Brasil, grandes volumes de glicerol também serão produzidos, resultantes do processo de transesterificação do óleo vegetal, tornando-se um grande desafio para pesquisas relacionadas à área da química do glicerol [29, 30].

Processos existentes para conversão de biomassa em hidrogênio em grande parte dependem de fermentação ou processos termoquímicos [31, 32], no entanto, alguns autores [25] propuseram outra opção para converter biomassa. Utilizando reforma eletroquímica é possível converter um composto orgânico em hidrogênio. Neste processo, a conversão do composto orgânico para o hidrogênio é impulsionado por um potencial elétrico entre dois eletrodos separados por uma membrana trocadora de prótons (PEM) (Figura 3).

Figura 3: Esquema da PEM para reforma eletroquímica de biomassa e água para produzir hidrogênio. O glicerol como biomassa promove a conversão da água em hidrogênio e CO₂. Adaptado de [25].

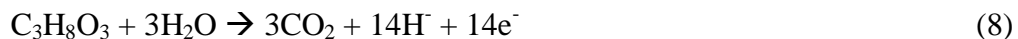


A reforma eletroquímica pode funcionar de forma semelhante a uma célula PEM de eletrólise da água. No entanto, em vez de apenas água, o lado anódico contém uma solução aquosa do composto orgânico. O composto orgânico e a água são oxidados para dióxido de carbono, íons de hidrogênio e elétrons no ânodo. Os íons de hidrogênio passam através da membrana onde se recombinam com os elétrons, que passaram pelo circuito externo para formar hidrogênio puro no cátodo. O circuito externo fornece o potencial elétrico para conduzir a reação. Assim, a reação do cátodo é a mesma que na PEM de eletrólise da água [25].

A reação global para a reforma do glicerol em uma célula eletroquímica (Eq. (7)), assumindo que o glicerol é oxidado totalmente em dióxido de carbono com a adição de água é:



Com as reações do ânodo e do cátodo dadas pelas equações (8) e (9), respectivamente.



Parte da energia é fornecida por energia elétrica e a parte restante pela energia química do glicerol. A partir de dados da termodinâmica pode-se calcular que a tensão necessária para conduzir esta reação (Eq. (7)) é de cerca de 0,22 V. Isto é significativamente menor do que a eletrólise da água (1,23 V). Portanto, 18% da energia necessária para produzir hidrogênio por este método é fornecida por energia elétrica e 82% é fornecida pelo glicerol [25].

Para produzir hidrogênio por reforma eletroquímica a uma taxa viável, é necessário ter uma cinética de reação rápida. Como a reação de oxidação de glicerol é complexa [33], pode ser necessário um grande sobrepotencial para que a reação ocorra a uma taxa razoável. Portanto, a escolha de um eletrodo adequado para minimizar este sobrepotencial é fundamental.

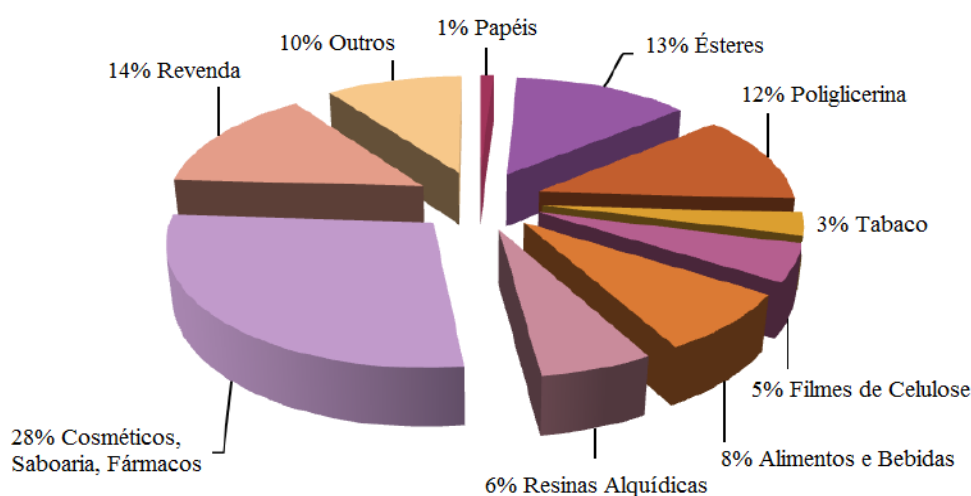
3.3 Glicerina

Em 1779, Scheele produziu o glicerol pela primeira vez, a partir do aquecimento de uma mistura de azeite de oliva com óxido de chumbo. Desde então, outras rotas de produção comercial de glicerol em larga escala de foram implantadas mercado.

Quando se fala em glicerol, está se levando em conta apenas o composto 1,2,3-propanotriol puro, obtido industrialmente. Já o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo pelo menos uma porcentagem de 95% de glicerol em sua composição. Inúmeros tipos e especificações de glicerina estão disponíveis no mercado, sendo que as diferenças estão na quantidade de glicerol encontrado e outras características como impurezas, cor e odor [34].

A glicerina tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos e medicamentos. Em termos de transformação química a glicerina ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina. A Figura 4 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina.

Figura 4: Os principais setores industriais da utilização da glicerina. Adaptado de [38].



O glicerol se caracteriza por ser um líquido incolor, oleoso, viscoso, solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetado de etila e dioxano

e insolúvel em hidrocarbonetos [35]. É higroscópico, inodoro e seu teor máximo de água chega a 0,5% [36]. Há risco de explosão quando em contato com agentes oxidantes fortes, tais como: trióxido de cromo, cloreto de potássio e permanganato de potássio [36].

Em 2004, o Governo Federal Brasileiro instituiu o Programa de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel e atualmente esta sendo adicionado 5%. Se, por um lado, estas ações colocam o Brasil na vanguarda do uso de combustíveis alternativos, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os co-produtos da produção do biodiesel, como a glicerina. Já que para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerina [37]. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume de glicerina, buscando aplicações em larga escala e agregando valor à cadeia produtiva [38].

3.4 Sacarose

A sacarose é o carboidrato de baixa massa molecular mais abundante, é produzido em larga escala por diversos países, principalmente para usos alimentares, pois é um alimento natural e amplamente utilizado como ingrediente. É conhecido genericamente com o nome de açúcar e está distribuído em todo o reino vegetal, sendo o principal carboidrato de reserva de energia e material indispensável para a dieta humana [39].

A sacarose e a glicose são os principais carboidratos de baixas massas moleculares para a síntese orgânica. Não existe um levantamento confiável do número de processos que foram relatados na literatura a partir da sacarose como matéria-prima, porém há cerca de 100 processos tecnicamente viáveis que estão sendo utilizados em escala comercial. O seu uso como reagente químico tem estratégias como a transformação radical da sua estrutura por meio de processos químicos ou fermentativos (biotecnologia) [40]. Nesta linha, muitos produtos foram obtidos em escala industrial sendo o mais conhecido e de maior escala o etanol [41]. Este álcool é a principal entrada

da sacarose na indústria de derivados similares aos obtidos pela indústria petroquímica (exemplo eteno, acetaldeído, acetato de etila, anidrido acético, butanol etc).

A introdução dos veículos que funcionam com misturas flexíveis etanol-gasolina impulsionou a produção de etanol com preços mais vantajosos para o consumidor. Estima-se que 56% da produção da sacarose serão transformados em etanol [42].

Há muitos anos o estudo da sacarose como matéria-prima para a produção de insumos para a indústria química e a produção de novos derivados com maior valor agregado tem despertado o interesse dos pesquisadores e de políticas específicas para este setor. Esse ramo da química é tão importante que passou a ser conhecido como sucroquímica, que é entendida como o ramo da ciência e da tecnologia cujo objetivo é acrescentar ao mercado novas utilizações da sacarose e seus derivados, seja por processos de transformações radicais na estrutura carbônica ou por processos que envolvem modificações nas hidroxilas [43]. A alternativa no uso de biomassas torna mais atrativa as rotas de obtenção destes produtos a partir de carboidratos, pois nem todos os países produzem sacarose [42].

3.5 Reação de Desprendimento de Hidrogênio (HER)

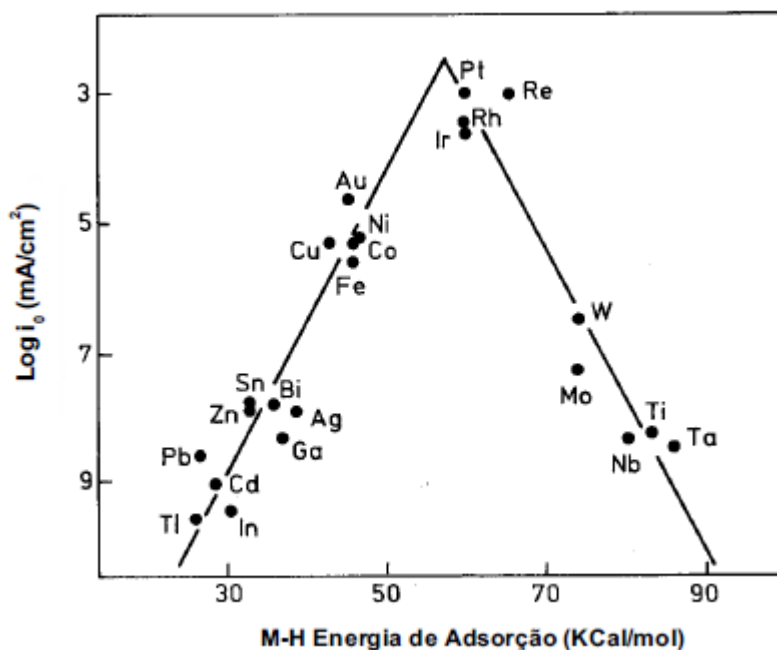
Para aperfeiçoar o sistema de eletrólise da água, vários estudos têm sido realizados com a finalidade de melhorar o desempenho do sistema e diminuir seu custo ao utilizar materiais alternativos [44, 45]. Atualmente, a produção de hidrogênio via eletrólise da água é mais referida na literatura como reação de desprendimento de hidrogênio (HER). A eletrólise da água é uma técnica promissora de produção de hidrogênio, no entanto, a aplicação em grande escala é contida atualmente pelo seu alto sobrepotencial na HER [46].

3.5.1 Eletrodos para Produção de Hidrogênio

Metais e metais/compósitos são normalmente usados como eletrodos para a reação de desprendimento de hidrogênio. O diagrama do tipo Volcano, apresentado na Figura 5, é utilizado para comparar a atividade eletroquímica da reação de

desprendimento de hidrogênio em vários metais. No diagrama Volcano é descrito a relação da densidade de corrente de troca com a entalpia de adsorção do hidrogênio atômico em diferentes metais [14].

Figura 5: Diagrama do Tipo Volcano. Adaptado de [47].



Estudos demonstram que metais nobres apresentam o melhor desempenho para a HER como, por exemplo, a platina, que de acordo com a Figura 5 possui o valor mais alto de densidade de corrente de troca quando comparada aos menos nobres [48]. Na Figura 5 também é possível identificar que o Ni, Co, Fe e Mo possuem valores de densidade de corrente de troca menores que a platina. Entretanto, suas ligas podem gerar propriedades eletrocatalíticas bastante elevadas e com bom desempenho para HER, a ponto de aproximar a densidade de corrente de troca aos níveis dos metais nobres.

Alguns autores [49] estudaram diferentes ligas obtidas por eletrodeposição como catalisadores para a HER, concluindo que os materiais que apresentavam as melhores propriedades eletrocatalíticas para a HER, podiam ser classificados na seguinte ordem: Ni-Mo > Ni-Zn (após retirada de Zn em KOH) > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni sobre Fe. Sendo que o melhor e mais estável para HER, exibiu um sobrepotencial de

0,180 V após 1500 horas de eletrólise contínua em KOH (6 mol L^{-1}), sob corrente de 300 mA cm^{-2} na temperatura de 80° C .

Duas propriedades desempenham um papel importante na escolha do material cataliticamente ativo para a HER: o efeito eletrocatalítico do material, que é diretamente dependente do sobrepotencial e estabilidade do eletrodo [50]. Uma diminuição no sobrepotencial pode ser adquirida através da seleção de um material de eletrodo com atividade catalítica alta para a HER e/ou aumentando a área superficial ativa do eletrodo [51, 52]. Muitos catalisadores têm sido testados como materiais de eletrodo nesse sentido [53, 54, 55].

A literatura demonstra que o uso de métodos eletroquímicos se faz presente principalmente na produção e caracterização de eletrodos. Do ponto de vista da produção destes eletrodos a eletrodeposição é bastante utilizada, pois permite a fabricação de componentes à base de uma ampla gama de elementos [56, 57, 58, 59]. Neste contexto, o níquel é um elemento amplamente utilizado na produção de eletrodos, isto se deve principalmente a sua alta resistência à corrosão e ao seu efeito catalítico para a HER. Estudos demonstram que a utilização de ligas que contenham níquel em sua composição apresentam uma grande possibilidade de serem utilizadas na produção de hidrogênio [59].

3.5.2 Eletrodos a Base de Níquel

O níquel é certamente o material mais utilizado para eletrodos. Vários procedimentos têm sido sugeridos para modificar a estrutura da superfície e sua morfologia com o objetivo de aumentar a área superficial e, possivelmente, aumentar a atividade eletrocatalítica [60].

Os métodos de preparação dos eletrodos são um fator importante nas propriedades da superfície do eletrodo, como a rugosidade. Revestimento é uma técnica comum na preparação de eletrodos. A Tabela 1 lista alguns eletrodos que foram estudados para ajudar a reduzir o sobrepotencial na eletrólise da água.

Tabela 1: Sobrepotencial do hidrogênio de diferentes materiais de eletrodo [17].

Compósitos Estudados	Método	T (°C)	Eletrólito	j (A/m²)	η (mV)
Ni-Fe-Mo-Zn [61]	Co-deposição	80	KOH	1350	83
Ni-S-Co [62]	Eletrodeposição	80	NaOH	1500	70
Ni50%-Zn [63]	Eletrodeposição	N/I	NaOH	1000	168
Ti ₂ Ni [64]	Fusão a arco	70	KOH	1000	16
Ni50%-Al [65]	Fusão	25	NaOH	1000	114
Ni75%Mo25%	Co-deposição	80	KOH	3000	185
Ni80%Fe18%	Co-deposição	80	KOH	3000	270
Ni73%-W25%	Co-deposição	80	KOH	3000	280
Ni60%Zn40%	Co-deposição	80	KOH	3000	225
Ni90%Cr10%	Co-deposição	80	KOH	3000	445

Células industriais de eletrólise de água geralmente empregam eletrodos de aço inoxidável ou níquel que operam em uma solução de KOH a uma faixa de concentração de 6-9 mol/L e uma faixa de temperatura de 60-80 °C. A eficiência energética global da eletrólise é em parte relacionada com a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) [22].

Hall [60] obteve eletrodos para a eletrólise da água pelo recobrimento do substrato com Ni ou Ni-Fe. Os recobrimentos foram obtidos pela aplicação de uma tinta de polissilicatos contendo partículas do metal. Sobrepotenciais de aproximadamente 0,25 V foram obtidos em KOH a 80°C e 400 mA cm⁻² de densidade de corrente.

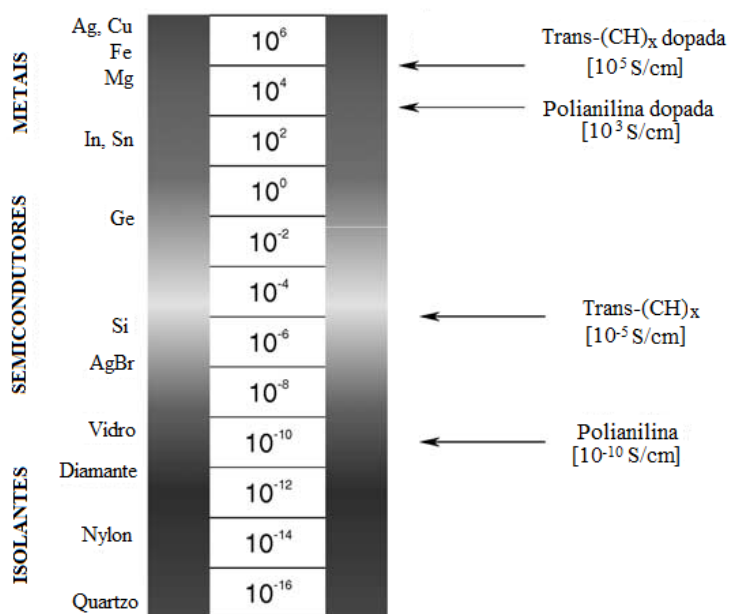
O níquel mostra uma atividade eletrocatalítica inicial elevada para a HER, no entanto, experiências mostram que a atividade diminui sob carga catódica prolongada devido principalmente à absorção de hidrogênio que pode chegar a concentrações consideráveis [46].

3.6 Polímeros Condutores

Polímeros intrinsecamente condutores (PCIs) são uma família de condutores orgânicos cujas propriedades elétricas e mecânicas têm sido estudadas desde o final de 1970. Hoje, estes materiais ainda são objeto de muita pesquisa em termos de suas aplicações. Estes polímeros são amplamente utilizados em áreas com aplicações diferentes, tais como eletrodos em baterias recarregáveis, em revestimentos anticorrosivos, sensores, etc [67].

Os polímeros condutores podem apresentar condutividade que vão desde valores muito baixos da ordem de 10^{-10} até valores elevados da ordem 10^5 de condutividade, dependendo do grau de dopagem. A Figura 6 ilustra o comportamento dos diversos tipos de materiais segundo seus valores de condutividade elétrica.

Figura 6: Classificação de diversos materiais segundo seus valores de condutividade elétrica. Adaptado de [68].



Nos PICs a condutividade é devida ao deslocamento dos elétrons das ligações π sobre a estrutura polimérica, exibindo as propriedades eletrônicas, tais como transições ópticas de baixa energia, baixos potenciais e elevada afinidade eletrônica [69].

O deslocamento dos elétrons é uma consequência da presença de duplas ligações conjugadas na estrutura polimérica. Para tornar esses polímeros eletricamente condutores é necessário introduzir transportadores móveis de carga em suas duplas ligações. Isto pode ser realizado por reações de oxidação e redução, denominadas de dopagem. O conceito de dopagem distingue os polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros. Essas cargas permanecem deslocadas, sendo neutralizadas pela incorporação de contra-íons (ânions ou cátions) denominados dopantes. Os polímeros condutores podem se apresentar em três estados: não condutor (descarregado), oxidado, no qual os elétrons podem ser removidos da estrutura, e reduzido (o menos comum), no qual os elétrons são adicionados a estrutura [70].

No entanto, os PCIs apresentam desvantagens, como insolubilidade e fragilidade devido às suas baixas propriedades mecânicas. Para resolver estes problemas, pesquisas têm sido focadas no desenvolvimento de compósitos poliméricos onde os PCIs são misturados com polímeros convencionais (PA, PET, PU, PVDF...). Estes compósitos poliméricos condutores têm a vantagem de combinar as propriedades elétricas de polímeros condutores com as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais [69].

Polímeros condutores, devido às suas propriedades, oferecem uma variedade de materiais com potencial para eletrodos. Devido à combinação de propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e de membrana os polímeros são promissores para aplicações diversas incluindo, filmes de proteção contra corrosão, baterias, supercapacitores, sensores eletroquímicos, mas também como suportes de alta área superficial em eletrocatalise [71, 72].

Dentre os polímeros condutores estudados como: polifenilenos, polipirróis, politiofenos, a polianilina e seus derivados são tidos como tendo provavelmente a melhor combinação de estabilidade, condutividade e baixo custo [73, 74]. Pode-se citar como vantagens da PAni a facilidade de polimerização química e eletroquímica, a facilidade de dopagem e desdopagem por tratamento com soluções aquosas ácida e básica e elevada resistência à degradação ambiental [75].

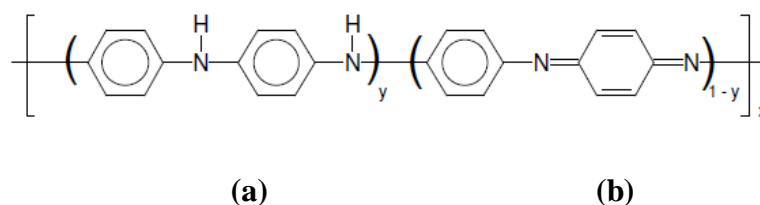
3.6.1 Polianilina (PAni)

A PAni é o produto da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e foi relatada primeiramente na literatura por Letheby, em 1862. Este polímero que foi chamado de *aniline black* era muito utilizado nas indústrias têxteis e de impressão, como corante. No século passado, durante a década de 60, a PAni tornou-se um polímero de interesse científico devido a suas propriedades elétricas, sendo então amplamente estudada [76].

3.6.1.1 Estrutura Química

A PAni é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições “para” por átomos de nitrogênio. A estrutura química da polianilina no estado não dopado está ilustrada na Figura 7, composta de (a) unidades reduzidas (grupos amins) e (b) unidades oxidadas (grupos iminas), repetidas alternadamente.

Figura 7: Estrutura química da polianilina não dopada: (a) unidades reduzidas e (b) unidades oxidadas [67, 75].



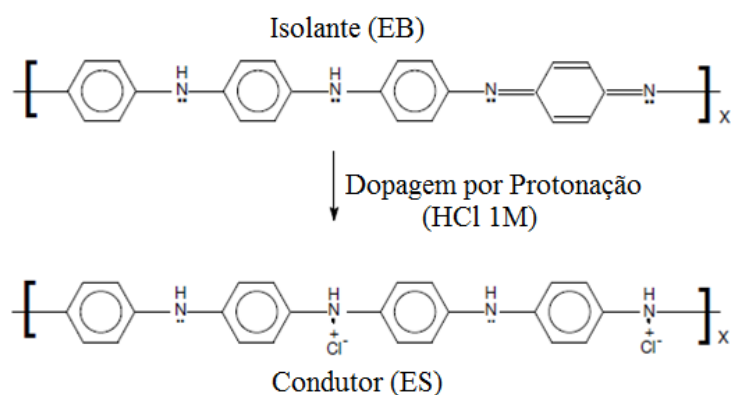
O valor de y pode variar continuamente de 0 a 1, para o polímero completamente oxidado, contendo somente nitrogênios imina ($—N=$) $y = 0$, e no caso do polímero completamente reduzido, contendo somente nitrogênio amina ($—NH—$) $y = 1$. Dependendo do valor de y , a PAni pode apresentar os seguintes estados de oxidação:

- $y = 0$ pernigralina

- $y = 0,25$ nigranilina
- $y = 0,5$ esmeraldina
- $y = 0,75$ protoesmeraldina
- $y = 1$ leucoesmeraldina

O estado mais estável da polianilina é o que apresenta maior condutividade elétrica (após dopagem) é conhecido como sal de esmeraldina (ES), ou seja, quando $y = 0,5$. A dopagem da polianilina ocorre por protonação em solução ácida aquosa. A Figura 8 ilustra o processo de dopagem da polianilina por protonação, utilizando ácido clorídrico, HCl como dopante [77].

Figura 8: Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação em meio ácido HCl 1M.
Adaptado de [75].



3.6.1.2 Síntese da Polianilina

A síntese mais comum de polianilina envolve a polimerização oxidativa, na qual a polimerização e dopagem ocorrem simultaneamente, e pode ser realizada tanto eletroquimicamente ou quimicamente [78].

Síntese Química

A síntese química convencional pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes (persulfato de amônio, dióxido de manganês, peróxido de hidrogênio, dicromato de potássio, clorato de potássio) e diferentes ácidos (HCl, H₂SO₄,

H₃PO₄, HClO₄, HPF₆, sendo o sistema mais utilizado o persulfato de amônio em solução aquosa de HCl (pH entre 0 e 2) [75].

Síntese Eletroquímica

A síntese eletroquímica geralmente é realizada pela oxidação anódica da anilina em eletrodos inertes, como a platina, o ouro, em diferentes tipos de carbono (vítreo, pirolítico ou grafite), aço inoxidável e vidros cobertos por óxidos metálicos. A preparação pode ser feita por técnicas potenciostáticas ou galvanostáticas, e apresenta as vantagens de não necessitar de agente oxidante ou catalisador e de facilitar a caracterização *in situ* [79].

3.6.1.3 Estrutura e Morfologia

A estrutura e a morfologia da polianilina dependem não só do método de síntese, mas também da natureza do dopante e nível de dopagem, e das condições de processamento do polímero.

Estudos em PANi sintetizada quimicamente identificaram uma morfologia granular tanto para amostras dopadas como não dopadas, sendo que o tamanho de grão apresentou-se maior para a PANi dopada. As polianilinas também se apresentam com estruturas fibrilares e estas apresentam maior resistência mecânica que as granulares [77].

3.7 Revestimentos Compósitos de Níquel + Partículas

Os depósitos de níquel eletrolítico são amplamente aplicados na indústria para a proteção contra a corrosão devido a sua alta resistência, tanto em meio ácido, quanto em meio básico. Os revestimentos de níquel também são muito utilizados em processos eletroquímicos (HER) devido a sua alta atividade catalítica [80, 81, 82].

O processo de incorporação de partículas na matriz metálica consiste na codeposição de pequenas partículas, adicionadas intencionalmente ao banho, durante o

processo de deposição química ou eletroquímica, dando origem a um revestimento compósito [83, 84].

A incorporação de partículas aos revestimentos pode conferir características como boa atividade catalítica, boa resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas. Tais características dependem do tipo de partículas codepositada, da quantidade, distribuição e tamanho destas partículas e das condições na qual a eletrodeposição é efetuada [85, 86].

Estudos mencionados na literatura [87] mostraram que partículas poliméricas podem ser incorporadas a uma matriz de níquel, visando modificar certas propriedades como microdureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Por exemplo, partículas de polietileno (PE) incorporadas a uma matriz de níquel alteraram as propriedades de resistência à corrosão do revestimento. A Tabela 2 mostra que a resistência à corrosão do revestimento compósito é maior que a do níquel e aumenta com o teor de partículas incorporadas.

Tabela 2: Influência da quantidade de partículas incorporadas na resistência à corrosão em soluções de NaCl 3,5% de eletrorevestimentos compósitos Ni+PE [87].

Amostra	E_{corr} VS Ag/AgCl (mV)	i_{corr} (A cm ⁻²)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Ni depositado	-354	$1,45 \times 10^{-6}$	0,62
Ni + 11%v de PE	-343	$3,45 \times 10^{-7}$	0,15
Ni + 16,5%v de PE	-245	$2,98 \times 10^{-7}$	0,12
Ni + 21%v de PE	-148	$1,00 \times 10^{-7}$	0,04
Ni + 30%v de PE	-186	$7,70 \times 10^{-8}$	0,032

3.7.1 Mecanismos de incorporação de partículas

Os fatores que influenciam na incorporação de partículas em uma matriz metálica, por processo de deposição autocatalítica ou eletrodeposição, foram

investigados por alguns autores [88], que propuseram um modelo matemático que introduz o conceito de probabilidade de incorporação de partículas em uma matriz metálica. Esse modelo apresentado esquematicamente na Figura 9 descreve o processo de incorporação de partículas em cinco etapas:

- 1ª etapa - cada partícula no seio da solução é envolvida pela formação de uma dupla camada adsorvida (interações partícula-eletrólito);
- 2ª etapa - as partículas são transferidas por convecção até a fronteira hidrodinâmica;
- 3ª etapa - as partículas alcançam a superfície do cátodo por difusão;
- 4ª etapa - no cátodo, íons metálicos livres e adsorvidos sobre as partículas são reduzidos;
- 5ª etapa - quando os íons adsorvidos à partícula são reduzidos, a partícula é capturada e incorporada irreversivelmente.

Baseado nesse modelo é possível prever a fração de volume de partícula que será incorporada ao compósito, a partir da seguinte relação:

$$\alpha = \frac{G' P J}{G + G' P J}$$

Onde:

α = fração de partículas incorporadas,

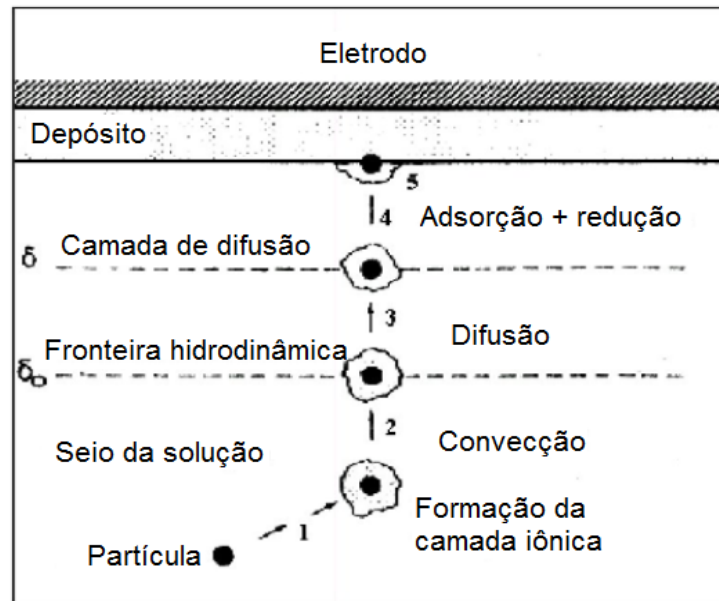
G' = peso de cada partícula,

P = probabilidade de uma partícula atravessar a camada de difusão e ser incorporada

J = número de partículas que chegam até o eletrodo de trabalho por unidade de tempo e área superficial.

G = aumento de peso devido à deposição do metal por unidade de tempo e área superficial.

Figura 9: Modelo proposto por Celis *et al.* para descrever o mecanismo de incorporação de partículas em revestimentos metálicos [88].



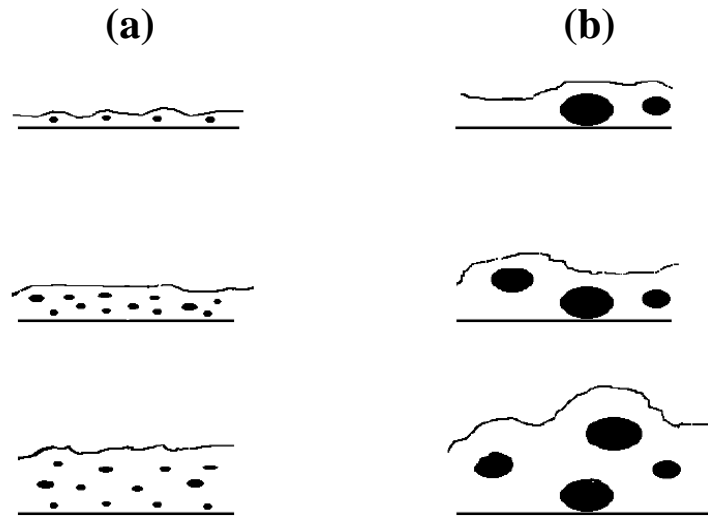
A hipótese básica do modelo de Celis *et al.* é que uma certa quantidade de íons adsorvidos nas partículas tem que ser reduzidos para ter incorporação das partículas. Isto leva em conta a necessidade de certo tempo de residência da partícula na superfície do cátodo para se incorporar ao revestimento. O modelo foi aplicado com sucesso na codeposição de sistemas de Cu-Al₂O₃ e Au-Al₂O₃.

3.7.2 Influência das Partículas na Morfologia

A maioria dos estudos de eletrodeposição de matriz metálica + partículas evidencia a maior rugosidade dos compósitos em relação ao metal puro e o aspecto nodular da superfície [89, 90, 91].

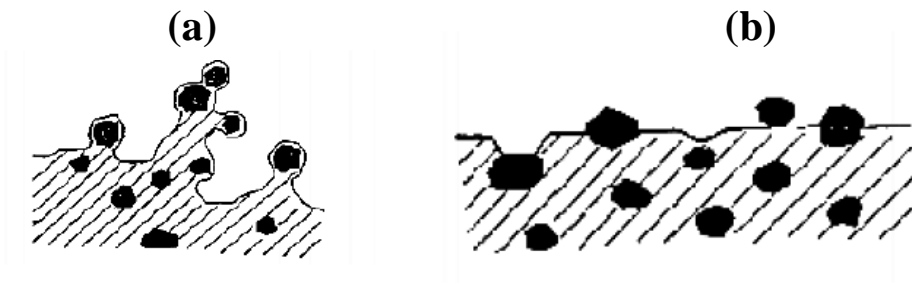
A morfologia dos compósitos está muito relacionada com o tamanho das partículas incorporadas. Para partículas de grande tamanho, o depósito de níquel adjacente às partículas pode não crescer com velocidade suficiente para cobrir totalmente as partículas, antes que novos cristalitos sejam nucleados na superfície dos particulados. A Figura 10 ilustra esquematicamente o crescimento de depósitos metal + partículas usando partículas de tamanho pequeno e grande [92].

Figura 10: Crescimento de compósitos metal + partículas com partículas de tamanho (a) pequeno e (b) grande. Adaptado de [92].



Alguns estudos mencionam a influência da condutividade das partículas com relação a sua taxa de incorporação, e mostraram ser mais fácil incorporar partículas condutoras do que partículas isolantes. Loubiere [93] mencionou que Foster e Cameron verificaram que partículas condutoras como Cr_3C_2 ($\rho = 50 \mu\Omega \text{ cm}$) são rapidamente incorporadas ao depósito, e os depósitos obtidos são rugosos, dendríticos e pouco uniformes (Figura 11 (a)). Já as partículas isolantes como SiC ($\rho = 2 \times 10^8 \mu\Omega \text{ cm}$) tem incorporação lenta, e os depósitos obtidos são relativamente homogêneos e lisos (Figura 11(b)) [93].

Figura 11: Reprodução esquemática da incorporação de partículas em uma matriz metálica (a) partícula condutora e (b) partícula inerte [93].



3.8 Eletrodos para a produção de hidrogênio por eletrólise - Estado da Arte

Esta revisão tem o objetivo de fornecer uma visão geral dos vários trabalhos que têm sido relatados na fabricação de eletrodos para produção de hidrogênio utilizando diferentes materiais e técnicas.

Como exemplo tem-se o trabalho de Döner *et al.* [94] que analisou depósitos de Co, CoZn e CoZn-Pt eletrodepositados em grafite, que foram caracterizados tendo em vista suas possíveis aplicações como eletrodos para produção de hidrogênio. Concluiu-se que o eletrodo de grafite revestido com Co pode aumentar a atividade eletrocatalítica da HER em meio alcalino quando em comparação com o eletrodo de grafite puro. O eletrodo CoZn-Pt apresentou a maior densidade de corrente, que é diretamente proporcional à produção de hidrogênio. Quando o eletrodo de CoZn-Pt foi usado como cátodo para produção de hidrogênio, menor energia elétrica foi necessária.

Sequeira *et al.* [95] relatou que ligas de Fe-P, Fe-P-Fe e Pt-P-Ce atuam como eletrocatalisadores durante a eletrólise alcalina da água. A atividade eletrocatalítica depende da área superficial, morfologia da superfície e composição dos eletrodos. Estes materiais são melhores catalisadores do que aqueles comumente relatados, mas Pt e Ce são caros, necessitando melhoria para aplicações práticas.

Recentemente, vários eletrodos foram desenvolvidos para a HER, e o desempenho das ligas a base de níquel tem apresentado os melhores resultados.

Desta forma tem-se o trabalho de Solmaz e Kardas [1] que estudaram revestimentos eletrodepositados de níquel, ferro e níquel-ferro com composições químicas diferentes em um eletrodo de cobre, tendo em conta suas possíveis aplicações como material eletrocatalítico para a HER em meio alcalino. Apurou-se que a presença de níquel em ferro aumenta a atividade eletrocatalítica do revestimento para a HER em solução de 1 M KOH, quando comparado aos revestimentos de níquel e ferro, e que a atividade da HER depende da composição química dos revestimentos compósitos.

Dong *et al.* [96] estudou a atividade eletrocatalítica do Ni₃Al preparado através de metalurgia do pó como um eletrodo na HER em meio alcalino. Medidas de polarização indicam a formação de um filme passivo na superfície porosa do Ni₃Al que aumentou sua resistência a corrosão, mas teve pouca influência na sua atividade

catalítica para a HER em meio alcalino. O desempenho da HER no Ni₃Al foi atribuído à sua estrutura porosa característica. Ni₃Al poroso apresentou melhor atividade electrocatalítica para a HER e estabilidade electroquímica em meio alcalino, que é importante para a aplicação prática da electrólise da água para geração de hidrogênio.

Rosalbino *et al.* [4] estudou a influência da liga Co-Ni com metais de terras raras (Y, Ce, Pr, e Er) na atividade electrocatalítica da HER em meio alcalino usando polarização linear e espectroscopia de impedância electroquímica. Os resultados apresentados mostraram que a liga Ni-Co com metais de terras raras resultou em uma maior eficiência catalítica para a HER quando comparado com a liga Co-Ni. O comportamento observado pode ser atribuído a efeitos de sinergia entre as diferentes fases da liga.

Kaninski *et al.* [97] compararam a atividade electrocatalítica para a HER em solução alcalina electrodepositando Co e V sobre Ni. A atividade electroquímica, estudada por medidas de polarização revelaram que a densidade de corrente de troca de Ni-Co e Ni-Co-V aumentam se comparados com os valores de Ni. Os resultados da espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) sugerem que a melhora na atividade electrocatalítica da HER observada nos electodos de Ni-Co e Ni-Co-V foi devido ao aumento da sua área superficial ativa.

O desenvolvimento e caracterizações de materiais alternativos para a reação de desprendimento de hidrogênio aplicados na electrólise da água também tem sido relatado por Cardona *et al.* [98] que estudou o desempenho electrocatalítico das ligas de Ni/Zn e Ni-Co/Zn para HER em meio alcalino. Depois de preparar por electrodeposição em aço, as ligas foram lixiviadas para remover parte do zinco e gerar uma camada porosa. Dependendo do processo de electrodeposição, pode ser obtido diferentes morfologias superficiais. O número de fissuras nas camadas de Ni/Zn e Ni-Co/Zn aumenta quando zinco é gradualmente adicionado ao banho de electrodeposição. Ni/Zn e Ni-Co/Zn (após a lixiviação) apresentaram uma alta área superficial ativa que melhora consideravelmente a atividade catalítica quando comparando com o electrodo de níquel.

Krstajic *et al.* [99] pesquisou a HER na electrodeposição de revestimentos de Ni-Mo, bem como suas propriedades electroquímicas nas soluções de NaOH. Foi mostrado que o revestimento electrodepositado de Ni-Mo possui alta atividade catalítica para a HER nas soluções de NaOH. Sua estabilidade em NaOH 1M a 25°C mostrou-se muito boa, enquanto em NaOH 33% a 85°C (condições da electrólise industrial), o

revestimento de Ni-Mo também exibiu alta atividade catalítica, mas baixa estabilidade, como consequência de uma deterioração dos revestimentos da liga.

O trabalho de Orinakova e Filkusova [50] discute os resultados sobre o desenvolvimento de camadas de materiais compostos de níquel/polipirrol utilizados como catalisadores na HER. Foi demonstrado que a eletrodeposição de Ni sobre substrato com PPy resulta em um aumento da atividade electrocatalítica na HER quando comparada com PPy ou Ni puro depositados em substrato plano.

A obtenção de eletrodos a partir de uma suspensão estável de níquel contendo partículas de PANi foi discutida por Dalla Corte et al. [90]. As modificações da matriz de níquel com PANi mostraram que a presença de PANi sobre a superfície do eletrodo afeta a HER aumentando a atividade catalítica.

Eletrocatalisadores para oxidação de glicerol também são descritos na literatura. Grace *et al.* [100] relatou que a polianilina suportada em Pt, Pd e Pt-Ru dopado com nanopartículas de Pt-Pd para a oxidação do glicerol em H_2SO_4 0,5 M, aumentaram a atividade de oxidação do glicerol, modificando a Pt com os outros metais. Além disso, o envenenamento do eletrodo foi observado quando nanopartículas de Ru foram adicionadas às nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd devido à capacidade do Ru de iniciar a adsorção dissociativa de H_2O , o que ajuda a oxidar o CO adsorvido na Pt.

A adição de CeO_2 em eletrocatalisadores de Pt/C aumentou a atividade para a oxidação de álcool (incluindo glicerol) [101]. O mecanismo deste aumento foi semelhante ao do Ru adicionado à Pt.

Produção microbiana de hidrogênio eletroquimicamente assistida a partir de acetato foi estudado em eletrólito aquoso com o ânodo e o cátodo em compartimentos separados por uma membrana Nafion [102]. Neste estudo a eficiência do sistema para produção de hidrogênio foi de 90-100%.

3.9 Técnicas eletroquímicas de Caracterização

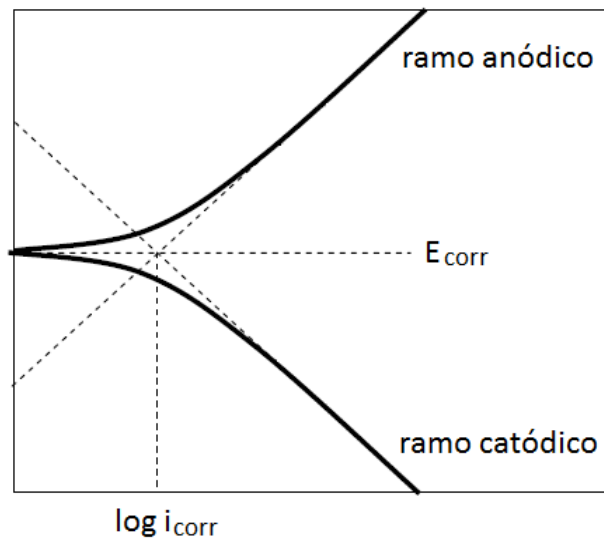
Polarização Potenciodinâmica

Uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais para uso como eletrodos na eletrólise em meios aquosos é a polarização potenciodinâmica. Através de

medidas de voltametria em correntes catódicas, é possível determinar valores de corrente de troca e sobrepotenciais necessários para o sistema desenvolver determinada corrente catódica. Estes parâmetros são utilizados na quantificação e comparação do comportamento catalítico da reação de eletrólise de meios aquosos sobre estes materiais [103].

A resistência à corrosão dos eletrodos pode também ser avaliada por polarização potenciodinâmica e nesse caso os tratamentos de dados a partir das retas de Tafel permitem determinar a taxa de corrosão (Figura 12). A partir do potencial de corrosão, são feitas duas varreduras distintas. Uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. Assim constroem-se dois ramos independentes que, a medida que a polarização avança, aproxima-se das retas de Tafel, a extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão i_{corr} [103].

Figura 12: Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico [103].



Impedância Eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica está baseada na utilização de um potencial dinâmico variado em pequena amplitude a fim de causar uma pequena

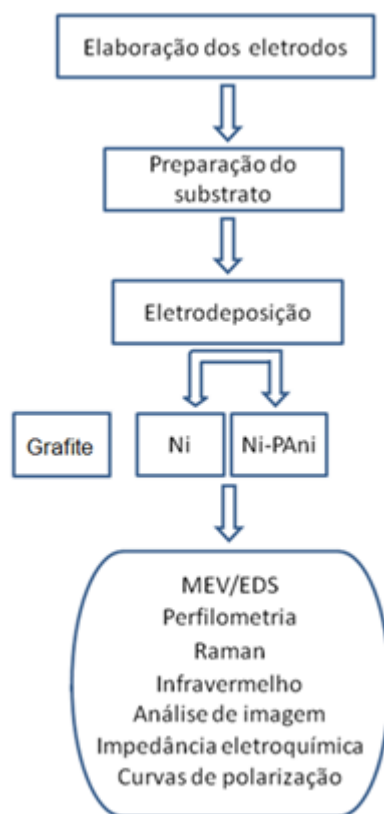
perturbação no sistema. O sinal de potencial aplicado é feito de maneira senoidal, da mesma forma uma perturbação senoidal é verificada na corrente do sistema. A defasagem verificada entre as senóides descritas pelo potencial aplicado e corrente medida é utilizada na quantificação da impedância do sistema. As principais vantagens deste método são: a utilização de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; a possibilidade de se determinar em uma mesma medida a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada do sistema estudado.

Os resultados deste tipo de medida são geralmente exibidos em diagrama de Nyquist, onde os resultados são representados em um gráfico de Impedância Real x Impedância Imaginária. Através da análise dos espectros de impedância pode-se inferir parâmetros que representem os elementos do sistema em análise. Isto implica na determinação de um circuito eletrônico que simule as respostas obtidas através do sistema eletroquímico, permitindo a equivalência entre os valores de ambos os sistemas [103].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os métodos experimentais e as técnicas de análise, empregadas neste trabalho. Na Figura 13 é apresentado um fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas no decorrer do trabalho.

Figura 13: Fluxograma das atividades da etapa experimental.

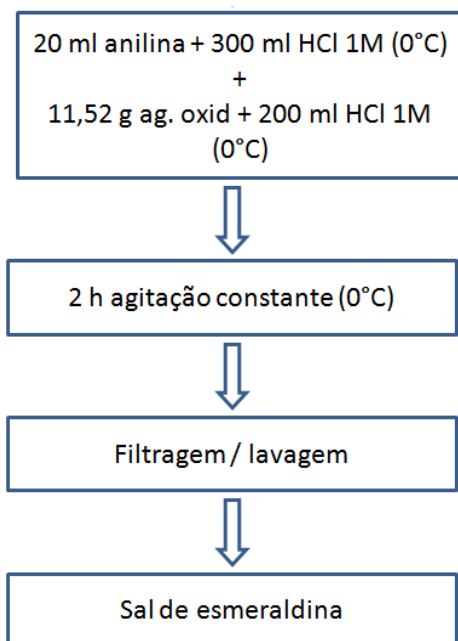


4.1 Síntese da Polianilina

Inicialmente 11,52 g do agente oxidante persulfato de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) foram dissolvidas em 200 mL de solução de HCl 1M e resfriado a 0 °C. Em outro recipiente, 20 mL de anilina foi diluída em 300 mL de HCl 1M e também resfriada a 0 °C. Em seguida, sob agitação constante e mantendo a temperatura entre 0 e 2 °C, a solução contendo o agente oxidante foi lentamente misturada à outra contendo o monômero. Após 2 h de reação a solução foi filtrada utilizando papel filtro e posteriormente lavada

com grande quantidade de HCl 1M até que o líquido filtrante ficasse incolor [104]. O produto assim obtido apresenta-se na forma de pó dopado com HCl, de cor verde escura, característica de seu estado condutor (sal de esmeraldina) [104]. A Figura 14 mostra o fluxograma da síntese química da polianilina na forma sal de esmeraldina.

Figura 14: Diagrama esquemático da síntese química da polianilina na forma sal de esmeraldina.



4.2 Caracterização da Polianilina

Análise de Tamanho de Partículas

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS. Este ensaio permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula em um dado sistema. A distribuição granulométrica foi determinada por espalhamento de luz, através da utilização do granulômetro a laser Cilas 1064. Os resultados são expressos em curvas de distribuição granulométrica das partículas.

Análise da Concentração de Partículas de PANi na matriz de Níquel

A determinação da concentração de partículas de PANi na matriz de Ni foi realizada por análise da fração em área de partículas de PANi e poros pela conversão das imagens de tons de cinza para cores RGB (red, green, blue). Nesta técnica, utilizaram-se imagens da seção transversal.

A definição de cada microconstituente foi obtida pela técnica de “treshold”, que caracteriza as fases pelo limite do tom de cinza das partículas, poros, e matriz metálica, possibilitando assim calcular a fração em área de cada fase na imagem.

A área relativa de cada cor é então determinada, definindo-se a fração em área de cada constituinte. Para este procedimento foi utilizado o software de análise de imagens ImageJ.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos eletrodos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Shimatzu modelo SSX-550, as análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Foi ainda utilizada a técnica de Espectrometria Dispersiva de Energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*), para a realização de análises químicas semi-quantitativas nos eletrodos.

Análise de Perfilometria

A rugosidade da superfície foi caracterizada por análise de perfilometria, realizada no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS. A caracterização permite quantificar Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação).

Análise por Espectroscopia Raman das partículas de PANi

A composição química das partículas de PANi foi caracterizada por espectroscopia de Raman usando um modelo Microscopio RAMAN CONFOCAL com AFM - WITec/ALPHA 300AR com excitação laser com comprimento de onda de 532 nm à temperatura ambiente. A análise por espectroscopia Raman foi realizada no Instituto de Cerámica y Vidrio em Madrid.

Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho

A fim de verificar se os eletrodos apresentaram problemas associados ao envenenamento da superfície, que pode ser causado pela adsorção de produtos da reação foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho no Instituto de Cerámica y Vidrio em Madrid.

Os ensaios de eletrólise foram realizados em béquer com capacidade de 250 mL, com as soluções de KOH e KOH com sacarose, o cátodo (eletrodo de Ni-PANi) e ânodo (fio de platina) conectados a uma fonte de tensão, com a tensão de 1,5 V aplicada e temperatura ambiente. A decomposição eletroquímica das soluções foi analisada, as amostras eram coletadas em função do tempo de eletrólise (1h e 12h).

Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, com pastilha de KBr.

4.3 Preparação dos eletrodos

Os revestimentos de Ni e Ni-PANi foram depositados em discos de aço AISI 1020 com uma área livre de 0,78 cm². A utilização de aço como material de substrato foi devida principalmente à sua boa resistência mecânica a um custo relativamente baixo. Antes dos experimentos de eletrodeposição, o substrato de aço foi lixado até a lixa de granulometria 2000 seguido de polimento com pasta de diamante até a obtenção de uma superfície espelhada.

Os revestimentos de Ni e Ni-PAni foram elaborados a partir de um banho de níquel tipo Watts com a seguinte formulação:

- Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 284g L^{-1}
- Cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 50g L^{-1}
- Ácido Bórico (H_3BO_3): 40g L^{-1}
- Lauril sulfato de sódio (Na_2SO_4): $0,1\text{ g L}^{-1}$

Cada componente da solução tem uma função específica, no caso, o sulfato de níquel é responsável pelo fornecimento do íon de níquel para a deposição, o cloreto de níquel atua principalmente facilitando a corrosão do ânodo (que contribui para o fornecimento de íons de níquel para a solução) e passagem de corrente elétrica, enquanto o ácido bórico mantém o pH tamponado para o correto funcionamento do processo de eletrodeposição. Para evitar a formação de pites no depósito, devido ao aprisionamento de bolhas de hidrogênio, foi adicionado o tensoativo aniônico lauril sulfato de sódio.

Todas as eletrodeposições foram realizadas por 20 minutos, na temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C} - 55\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética e densidade de corrente de $0,04\text{ A.cm}^{-2}$. Uma barra de níquel foi utilizada como ânodo.

Para a eletrodeposição de Ni-PAni, 100 g L^{-1} , partículas de polianilina foram adicionadas ao banho de níquel Watts. Como se pode observar em trabalhos anteriores do grupo LAPEC [90], esta concentração apresentou bons resultados para a produção de hidrogênio em meio ácido. Em seguida a solução foi submetida a ultrassom por 30 minutos, para melhorar a dispersão das partículas de PAni na solução.

Os revestimentos obtidos para estudo nesse trabalho estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação das diferentes eletrodeposições.

Eletrodo	Composição
Ni	Obtido a partir de uma solução de níquel tipo Watts
Ni-PAni	Obtido a partir de uma solução de níquel tipo Watts + 100 g L^{-1} de PAni (adicionado inicialmente ao banho)

Para efeito de comparação, também foi utilizado um eletrodo de grafite constituído de uma placa circular com 2 cm de diâmetro sem nenhuma preparação superficial específica, ou seja, foi usado como recebido.

4.4 Caracterização dos eletrodos

4.4.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

As curvas de polarização realizadas neste trabalho foram obtidas utilizando velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} , em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302. As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos, sendo estes: eletrodo de trabalho (amostra), contra-eletrodo (fio de platina) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), sendo que este foi conectado ao sistema através de uma ponte salina associada a um capilar de Lugin. As representações gráficas contidas neste trabalho foram feitas utilizando potenciais referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (SHE). Para efeito de comparação o eletrodo de grafite foi testado em meio alcalino e meio alcalino com sacarose. Os eletrólitos empregados neste trabalho estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Eletrólitos testados nos ensaios eletroquímicos para obtenção de H_2 .

Eletrólito	pH
H_2SO_4	0
KOH 1M	13,87
KOH 1M com 1 mol L^{-1} de glicerina	13,83
KOH 1M com 1 mol L^{-1} de sacarose	14,40
KOH 4M	14,43
KOH 4M com 1 mol L^{-1} de glicerina	13,80
KOH 4M com 1 mol L^{-1} de sacarose	14,40

4.4.2 Impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados nas soluções descritas na Tabela 4, utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 com módulo de controle e análise de frequências FRA. As medidas foram tomadas em um potencial de -50 mV, de acordo trabalhos publicados [51, 53, 90, 98], utilizando um sinal senoidal de 5 mV de amplitude, com variação de frequência de 10^5 Hz a 0,1 Hz. Foi empregada a simulação utilizando o software ZView para determinar os valores de resistências equivalentes e capacitâncias. Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no Instituto de Cerámica y Vidrio em Madrid.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na fabricação dos diferentes eletrodos desenvolvidos e caracterizados durante este trabalho.

5.1 Caracterização das partículas de PANi

Tamanhos médios característicos das partículas passantes nas proporções em que 10, 50 e 90 % foram determinados e representados respectivamente por D_{10} , D_{50} e D_{90} , que são, respectivamente, o diâmetro por onde passa 10, 50 e 90 % do material. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Tamanho médio de partículas de PANi.

Material	Tamanho Médio de Partículas (μm)		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
PAni	1,90	6,61	22,26

A Figura 15 mostra a curva de distribuição granulométrica das partículas de PANi obtida por granulometria a laser. É possível observar que a PANi possui uma ampla faixa de distribuição granulométrica.

A Figura 16 mostra a micrografia da PANi obtida por MEV, onde é possível observar a forma de esponja e o estado de aglomeração do material. As partículas possuem morfologia arredondada e apresentam-se formando aglomerados.

Partículas finas possuem grandes áreas superficiais e geralmente aglomeram formando partículas secundárias, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema [105]. A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorrem devido às forças de atração de van der Waals. Normalmente uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em um meio líquido [106].

O espectro Raman obtido para as partículas de PANi (Figura 17) apresenta as bandas características em 1517 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$, típica da ES [107]), 1410 cm^{-1} (atribuída à $\nu\text{C-N}^+$ bipolarons [107]), 1343 cm^{-1} (atribuída à $\nu\text{C-N}^+$ polarons [107]) e 1183 cm^{-1} (plano vibracional de C-H [108]).

Figura 15: Distribuição granulométrica das partículas de PANi.

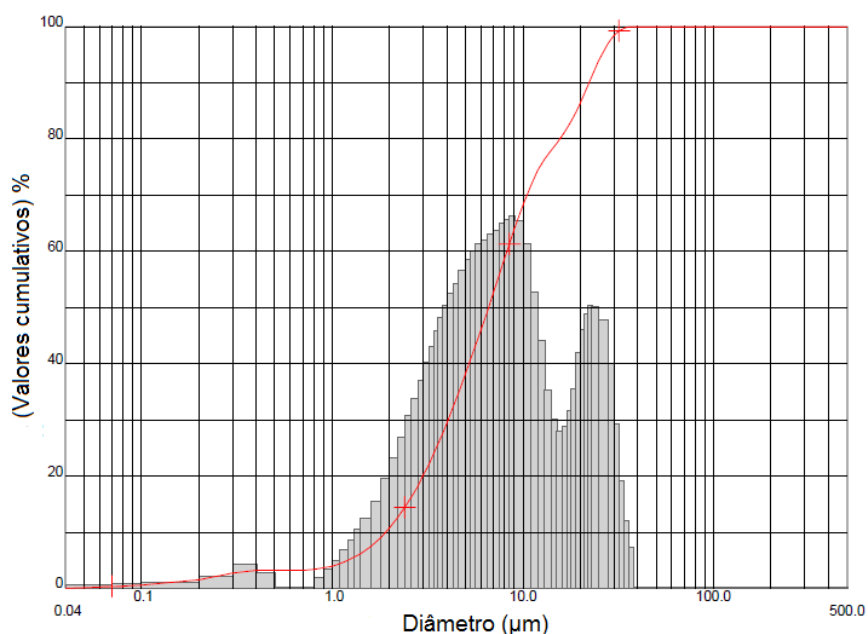


Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura da PANi.

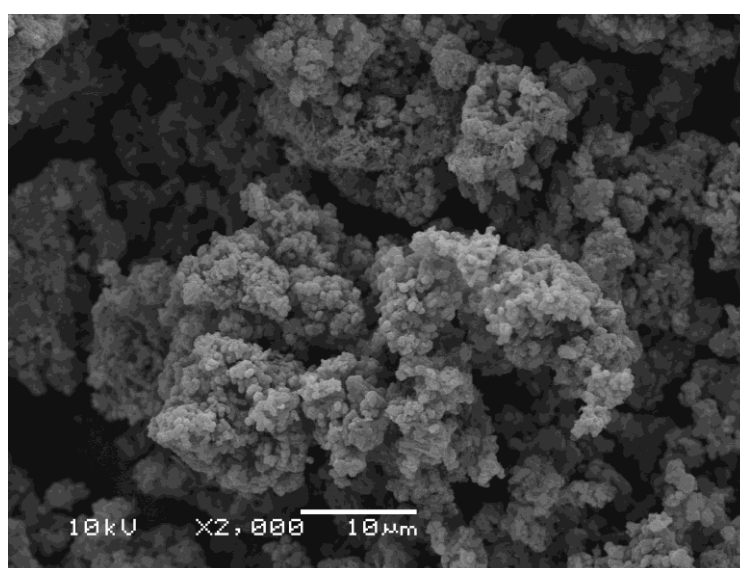
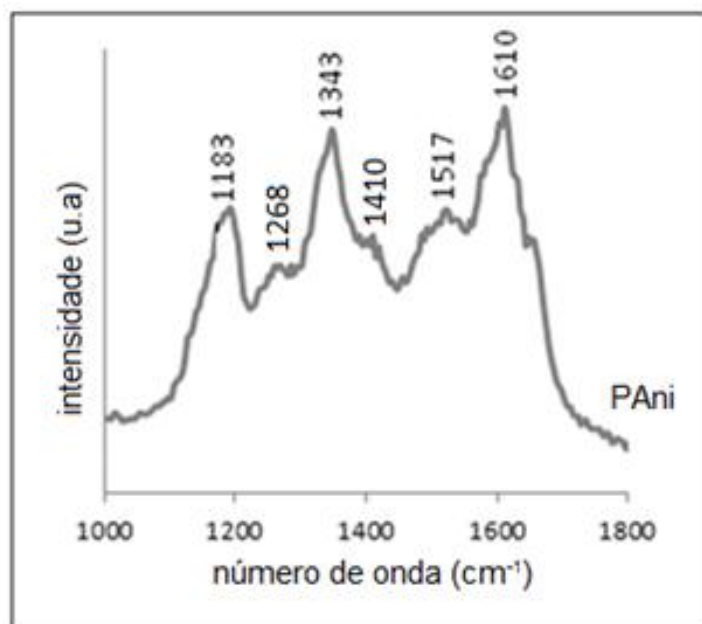


Figura 17: Espectro Raman ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) da PANi-ES.

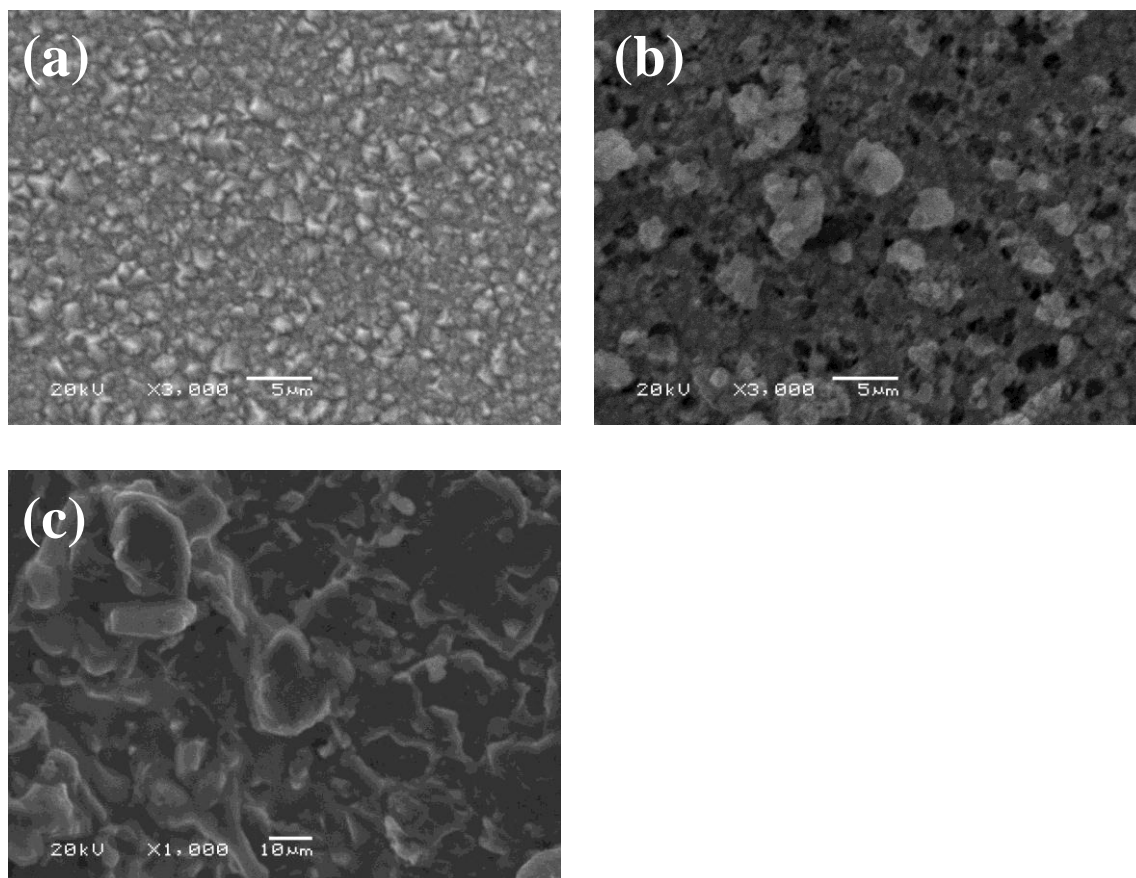


5.2 Caracterização dos eletrodos

5.2.1 Caracterização morfológica, química e estrutural dos eletrodos

A reação de redução de hidrogênio tem grande influência sobre o processo de deposição, aspecto, composição, estrutura e morfologia dos depósitos. Na composição e estrutura dos filmes, a adsorção de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição pode influenciar nas propriedades do filme. Quanto ao aspecto, a evolução de hidrogênio pode acarretar a formação de bolhas, que podem alcançar a superfície do eletrólito ou se fixar sobre a superfície do eletrodo de trabalho, gerando heterogeneidade e defeitos no depósito [109]. A morfologia dos depósitos foi analisada usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 18 mostra as micrografias superficiais dos eletrodos.

Figura 18: Micrografia da superfície dos eletrodos de (a) Níquel, (b) Ni-PAni e (c) grafite.



As micrografias obtidas mostram que a camada de níquel (Figura 18(a)) apresenta uma boa uniformidade. A superfície da camada de Ni-PAni (Figura 18(b)) apresenta uma superfície porosa com uma área exposta de poros + partículas de PAni de 10,47%, a qual foi determinada utilizando-se o software de análise de imagens ImageJ. A presença de poros pode estar associada às partículas que não foram completamente incorporadas ao revestimento compósito ou ainda a partículas que se desprenderam do revestimento durante o processo de eletrodeposição do revestimento compósito.

A Figura 18(c) mostra a superfície do eletrodo de grafite, a partir desta micrografia é possível observar uma irregularidade superficial que pode resultar em altos valores de rugosidade.

Uma superfície porosa é muito importante na utilização de eletrodos, pois os poros, sendo preenchidos com o eletrólito, aumentam a área da superfície interna, acessível à evolução de gás, que não seria possível em superfícies fechadas. A porosidade superficial leva a caminhos de difusão suficientemente curtos de hidrogênio

dissolvido, para a liberação mais rápida do gás evitando a acumulação de excesso de gás nos microporos [110].

Foram realizadas medidas de perfilometria para a caracterização topográfica dos eletrodos. A Tabela 6 apresenta os valores de rugosidade obtidos no perfilômetro dos eletrodos de Ni, Ni-PAni e grafite.

Tabela 6: Medidas de rugosidade das superfícies das amostras de Ni, Ni-PAni e grafite.

Eletrodo	Rugosidade (μm)		
	Ra	Rms	Ry
Ni	$0,05 \pm 0,003$	$0,07 \pm 0,005$	$0,54 \pm 0,07$
Ni-PAni	$0,14 \pm 0,003$	$0,18 \pm 0,004$	$1,01 \pm 0,05$
Grafite	$2,35 \pm 0,6$	$3,04 \pm 0,9$	$15,52 \pm 5,3$

A atividade do eletrodo pode ser elevada pelo aumento da área superficial e/ou pela atividade intrínseca do material do eletrodo [111], uma estrutura porosa é caracterizada por um alto fator de rugosidade.

A partir da Tabela 6 observa-se que o eletrodo de Ni é menos rugoso do que os eletrodos de Ni-Pani e grafite. O eletrodo de grafite também apresentou um alto valor de rugosidade se comparado com os eletrodos de Ni e Ni-Pani que são os principais objetos de estudo neste trabalho.

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais, pois permite identificar a composição química da amostra, mesmo que qualitativamente. As análises por EDS (Figura 19 e Figura 20) permitiram identificar os elementos presentes na superfície dos eletrodos eletrodepositados.

Figura 19: Superfície da camada do eletrodo de Ni (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.

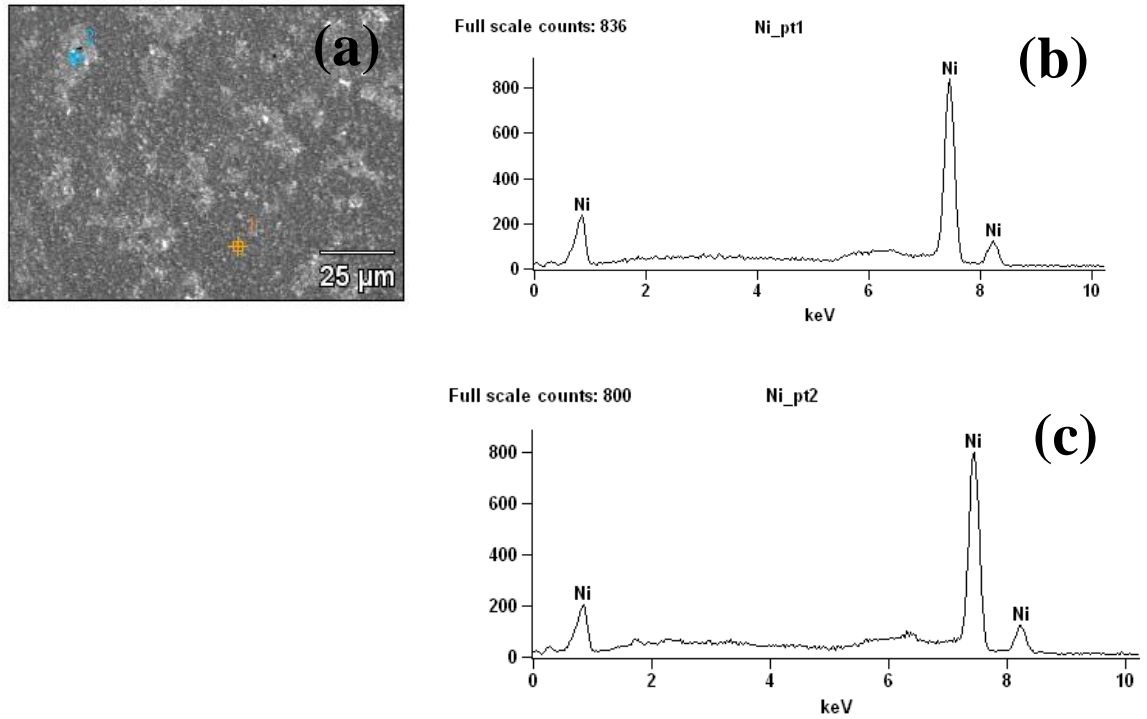
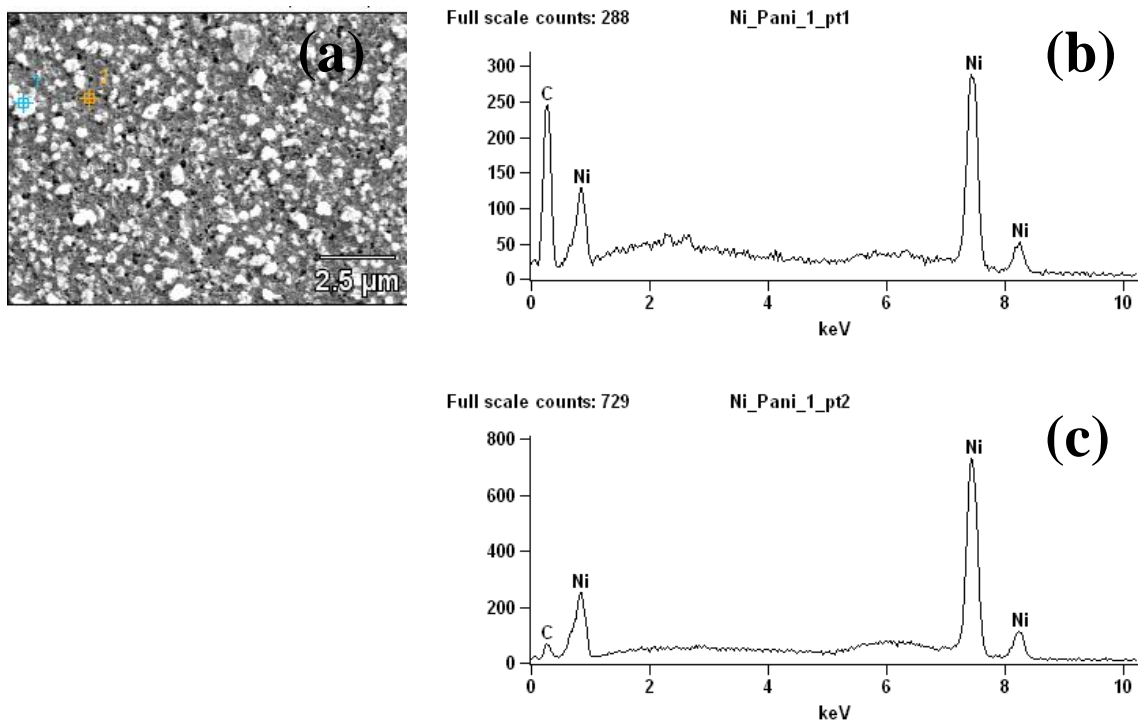


Figura 20: Superfície da camada do eletrodo de Ni-Pani (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.



A partir da análise do eletrodo de níquel por EDS (Figura 19), pode-se observar que somente o elemento Ni está presente. O EDS do eletrodo de Ni-PAni é mostrado na Figura 20, é possível observar os picos de Ni e C. Cabe aqui ressaltar que o pico de C observado pode ser associado à PAni presente no eletrodo de Ni-PAni.

Os resultados de EDS indicaram somente a presença dos compostos que fazem parte dos banhos de eletrodeposição, não foi verificado através das imagens nenhum tipo de contaminação.

Para conhecer a distribuição dos elementos químicos presentes nas camadas eletrodepositadas de Ni e Ni-PAni (Figura 21 e Figura 22) foi realizado um mapeamento por EDS, gerando mapas composicionais do níquel.

Figura 21: Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni: (a) por elétrons secundários e (b) imagem de mapeamento do elemento Ni.

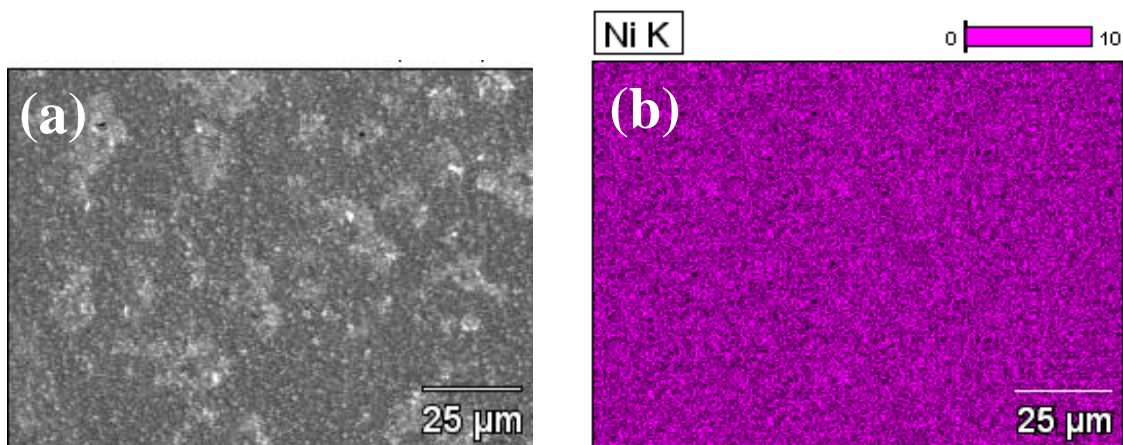
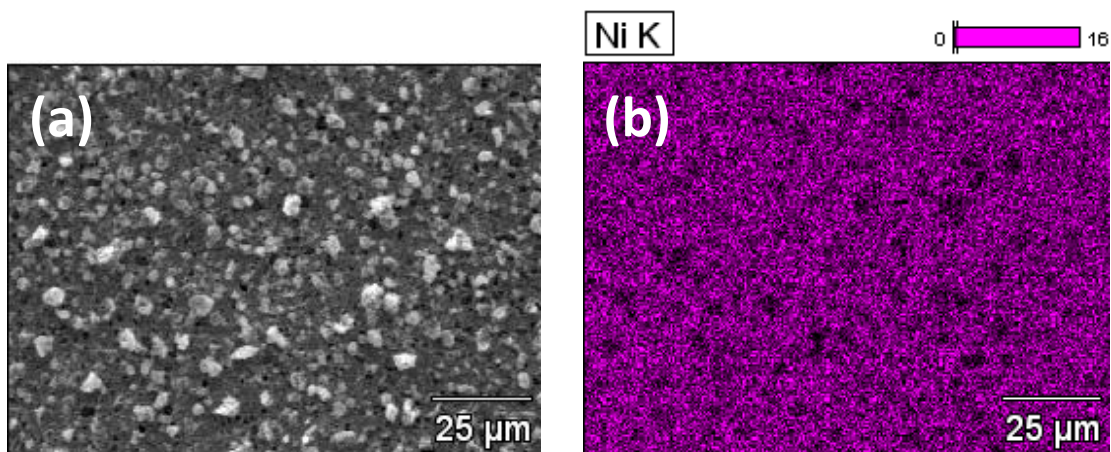


Figura 22: Imagem obtida no MEV para o eletrodo de Ni-PAni (a) por elétrons secundários e (b) imagem de mapeamento do elemento Ni.



A Figura 21 apresenta o mapeamento do eletrodo de níquel, em que é possível observar a distribuição homogênea do elemento constituinte do revestimento. A Figura 22 mostra o eletrodo de Ni-PAni, onde se observa uma camada de níquel bem distribuída com regiões onde se observa a ausência do sinal do Ni, o que está associado à presença de partículas de PAni.

A análise por EDS possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos. Porém devem-se levar em consideração as condições da superfície da amostra, pois o volume de interação do feixe eletrônico varia conforme a rugosidade superficial e a inclinação da superfície da amostra.

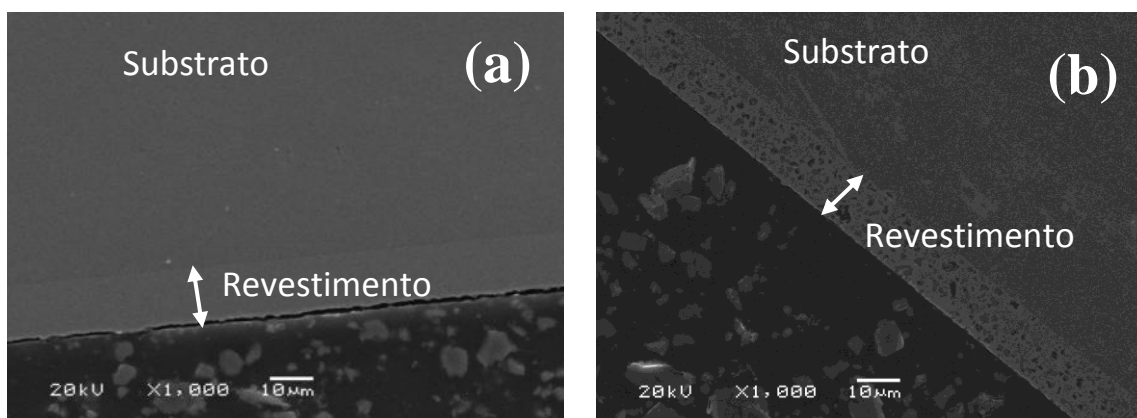
A composição da superfície dos eletrodos foi analisada por EDS e os resultados são apresentados na Tabela 7. Determinando-se o valor percentual para níquel, a diferença relativa aos 100% foi atribuída a PAni. Vale salientar que as análises por EDS são sobretudo de ordem qualitativa.

Tabela 7: Composição da superfície dos eletrodos determinada por EDS.

Eletrodo	PAni (%)	Ni (%)
Ni	-	100
Ni-PAni	27	73

A Figura 23 mostra a análise através de corte transversal para verificar a espessura da camada eletrodepositada de Ni e Ni-PAni em substrato de aço.

Figura 23: Micrografia do corte transversal das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-PAni.

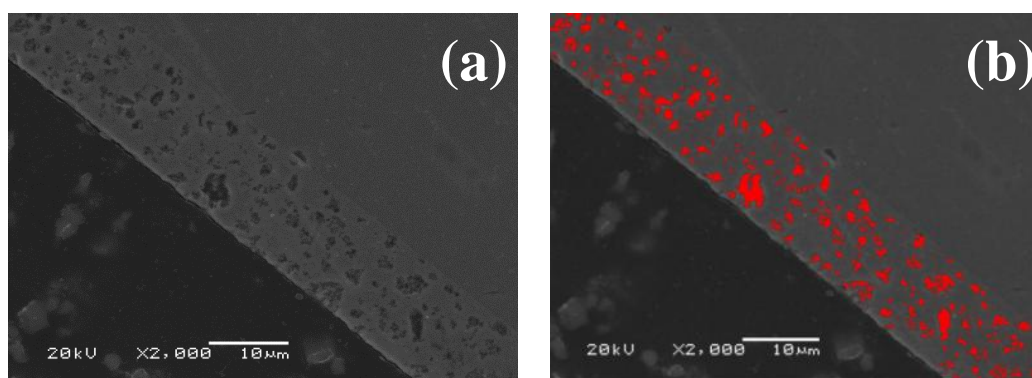


A Figura 23(a) mostra a camada eletrodepositada do eletrodo de Ni, em que é possível observar uma camada com espessura de $12,59 \pm 0,25 \mu\text{m}$. A partir da Figura 23(b) é possível observar que a camada eletrodepositada do eletrodo de Ni-PAni apresenta boa uniformidade e que as partículas de polianilina estão homogêneas distribuídas na matriz de níquel, sendo a espessura da camada de $13,35 \pm 0,23 \mu\text{m}$.

A quantificação da fração de partículas de PAni e poros na matriz de níquel foi realizada após o preparo metalográfico de: corte, embutimento, lixamento e polimento. Em seguida as micrografias feitas em microscópio eletrônico e com o *software* de análise de imagens ImageJ obteve-se esta quantificação.

Na Figura 24 observa-se a micrografia da vista transversal do revestimento de Ni-PAni em duas fases: a primeira é a imagem sem tratamento e a segunda com a análise do *software* ImageJ.

Figura 24: Micrografia em duas fases (a) sem tratamento e (b) com tratamento de imagem.



As cores mais escuras foram tonalizadas de vermelho para indicar as partículas incorporadas no revestimento composto. Para esta micrografia, os dados foram: 19,3% (em área) de partículas, o que está relativamente coerente com a análise qualitativa obtida por EDS (Tabela 7) que indica a presença de 27% de PAni para análise de topo. A incorporação das partículas de PAni segue o modelo citado por Loubiere [93] de partículas não condutoras, onde os depósitos obtidos são mais homogêneos e menos rugosos.

5.3 Comportamento eletroquímico – Meio Ácido

Resistência à Corrosão: meio ácido

Os ensaios eletroquímicos de resistência à corrosão foram realizados nos eletrodos em solução ácida H_2SO_4 0,5 M (Figura 25 e Tabela 8). Os valores foram obtidos através da extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização.

Figura 25: Curvas de polarização obtidas em H_2SO_4 0,5 M, pH 0. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

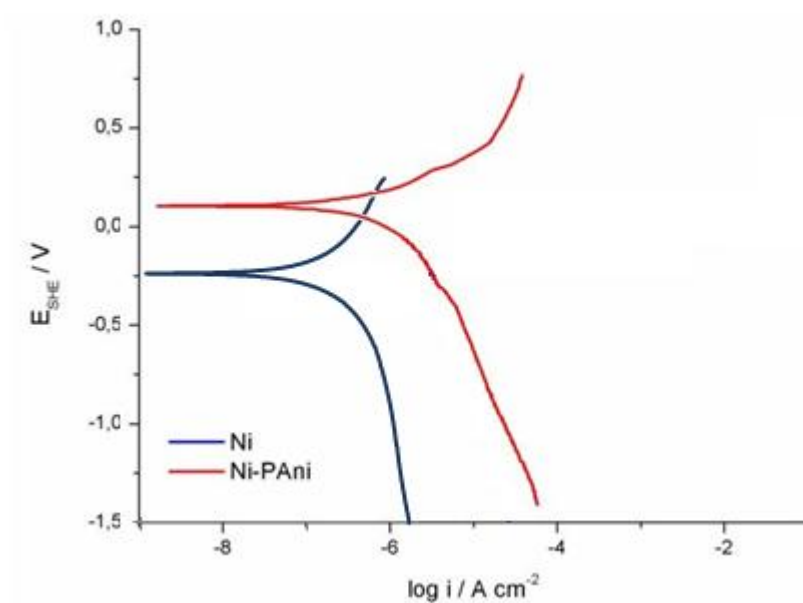


Tabela 8: Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização em H_2SO_4 0,5 M.

Eletrodo	E_{corr} (V)	i_{corr} (A cm^{-2})
Ni	-0,23	$0,11 \times 10^{-6}$
Ni-PAni	0,12	$0,15 \times 10^{-6}$

É possível observar que a incorporação das partículas de PANi na matriz de Ni deslocou o potencial no sentido de potenciais mais nobres (Tabela 8). No entanto, observa-se pouca diferença entre os valores da taxa de corrosão dos eletrodos testados, indicada pela densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

Alguns autores [112] verificaram que filmes de polianilina depositados sobre níquel melhoram o desempenho quanto à resistência à corrosão diminuindo os valores de densidade de corrente desenvolvidos pelo sistema, comparativamente ao níquel.

Sathiyarayanan *et al.* [113] estudaram o comportamento eletroquímico de revestimentos de polianilina obtidos por eletropolimerização sobre aço inoxidável e verificaram que os revestimentos obtidos apresentaram eficiente desempenho quanto à proteção contra corrosão em meio ácido, apresentando maior estabilidade em H_2SO_4 1M do que em HCl 1M. No entanto, em NaCl 3% os revestimentos de polianilina não apresentaram boa resistência à corrosão.

Atividade catalítica: meio ácido

A Figura 26 mostra a partir das curvas obtidas por polarização linear, o comportamento eletroquímico dos eletrodos em estudo com relação à sua aplicação na eletrólise em meio ácido H_2SO_4 0,5 M.

Figura 26: Polarizações potenciodinâmicas dos eletrodos em H_2SO_4 0,5 M, pH 0. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

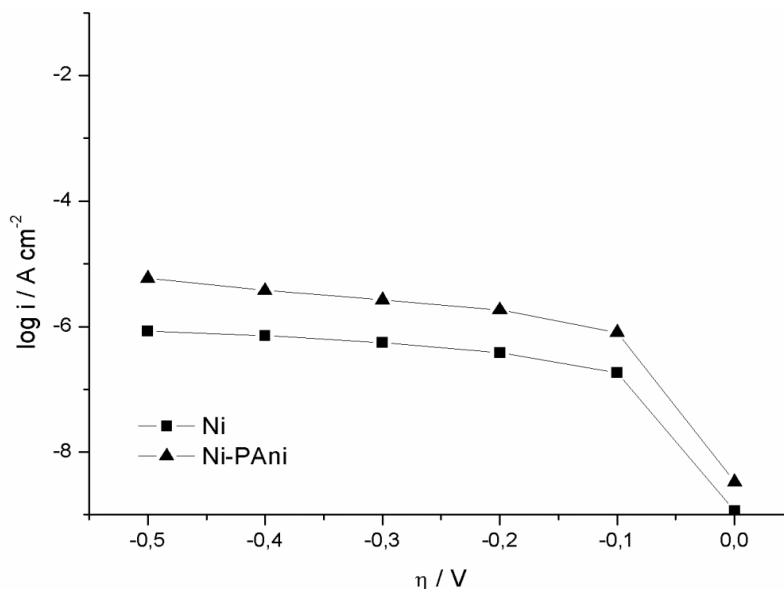


Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas em H₂SO₄ 0,5 M.

Eletrodo	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{-100} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{-300} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{-500} / \mu\text{A cm}^{-2}$
Ni	0,001	0,18	0,55	0,84
Ni-PAni	0,003	0,80	2,66	5,9

A densidade de corrente de troca aparente (j_0), fornece informações sobre a atividade catalítica dos eletrodos [114]. Como apresentado na Tabela 9, os valores de j_0 indicam que o eletrodo de Ni-PAni tem maior atividade aparente para a HER do que o eletrodo de Ni, indicando que a incorporação de PAni nos eletrodos afeta a densidade de corrente de troca.

O sobrepotencial necessário para a geração de hidrogênio reportado na literatura é -100 mV [115]. Assim, a densidade de corrente resultante (j_{-100}) das polarizações utilizando este valor de sobrepotencial são também utilizadas para descrever a atividade eletrocatalítica dos eletrodos [51, 115]. O resultado confirma o melhor desempenho do eletrodo de Ni-PAni, que apresenta maior valor de j_{-100} quando comparado ao eletrodo de Ni.

5.4 Comportamento eletroquímico – Meio Alcalino

Resistência Eletroquímica à Corrosão: Meio Alcalino

Ensaio eletroquímico de resistência à corrosão foram realizados nos eletrodos em solução alcalina (Figura 27 e Tabela 10). Os valores foram obtidos através da extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização.

Figura 27: Curvas de polarização obtidas em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de glicerina, (c) KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, (d) KOH 4M, (e) KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de glicerina e (f) KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

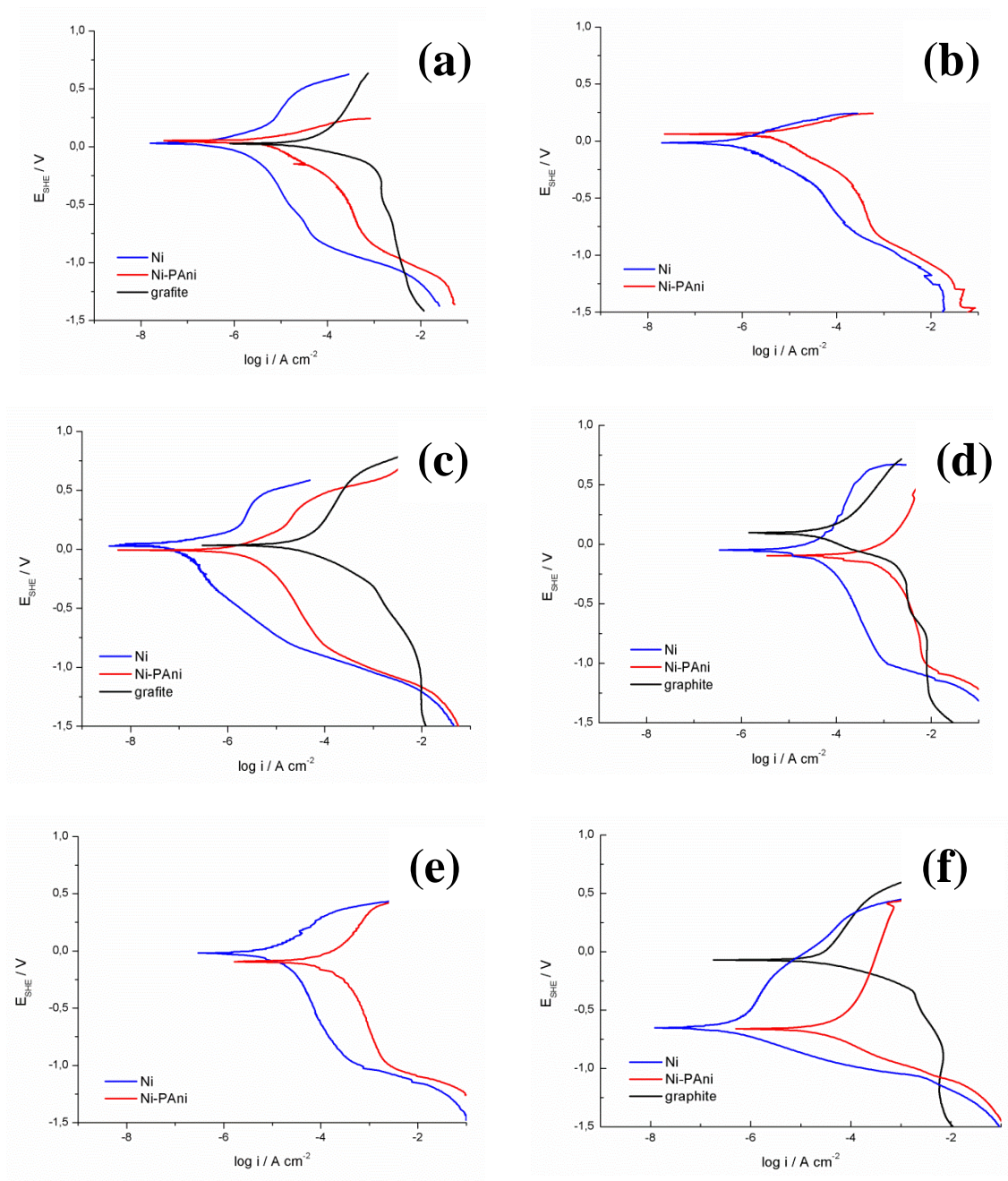


Tabela 10: Parâmetros de corrosão obtidos por extrapolação de Tafel a partir das curvas de polarização em meio alcalino.

Eletrodo	E_{corr} (V)	i_{corr} (A cm⁻²)
KOH 1M		
Ni	-0,237	0,63 x 10 ⁻⁶
Ni-PAni	-0,187	2,07 x 10 ⁻⁶
Grafite	-0,008	40 x 10 ⁻⁶
KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de glicerina		
Ni	-0,255	0,382 x 10 ⁻⁶
Ni-PAni	-0,176	2,660 x 10 ⁻⁶
KOH 1 M com 1 mol L⁻¹ de sacarose		
Ni	0,053	0,86 x 10 ⁻⁶
Ni-PAni	0,009	1,52 x 10 ⁻⁶
Grafite	0,021	15,78 x 10 ⁻⁶
KOH 4M		
Ni	-0,028	14,1 x 10 ⁻⁶
Ni-PAni	-0,068	48,9 x 10 ⁻⁶
Grafite	0,084	28,6 x 10 ⁻⁶
KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de glicerina		
Ni	-0,068	33,1 x 10 ⁻⁶
Ni-PAni	-0,129	118,5 x 10 ⁻⁶
KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose		
Ni	-0,669	0,14 x 10 ⁻⁶
Ni-PAni	-0,678	10,04 x 10 ⁻⁶
Grafite	-0,093	20,46 x 10 ⁻⁶

Pode-se verificar através da Figura 27 e Tabela 10 que o eletrodo de Ni-PAni apresentou maior i_{corr} para todos os eletrólitos alcalinos testados, comparativamente ao eletrodo de Ni puro.

Nos eletrólitos KOH 1M, KOH 4M e KOH 4M com glicerina o valor de i_{corr} do eletrodo de Ni-PAni foi 3x maior que do eletrodo de Ni, no eletrólito KOH 1M com

glicerina o i_{corr} do eletrodo de Ni-PAni foi 7x maior que do eletrodo de Ni, no eletrólito KOH 1M com sacarose o valor de i_{corr} do eletrodo de Ni-PAni foi 2x maior que do eletrodo de Ni e no eletrólito KOH 4M com sacarose o i_{corr} do eletrodo de Ni-PAni alcançou uma ordem 70x maior que do eletrodo de Ni.

No caso dos revestimentos compósitos existe a influência da interface matriz metálica/partícula que pode comprometer o comportamento eletroquímico do revestimento em função da quantidade e do tamanho das partículas incorporadas [116].

No entanto, a incorporação de partículas de PAni deslocou o potencial do eletrodo de Ni-PAni no sentido de potenciais mais positivos (menos ativos) quando comparado com o eletrodo de Ni, nos meios KOH 1M, KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de glicerina, KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose e KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, o que indica a diminuição da reatividade pela incorporação das partículas de PAni.

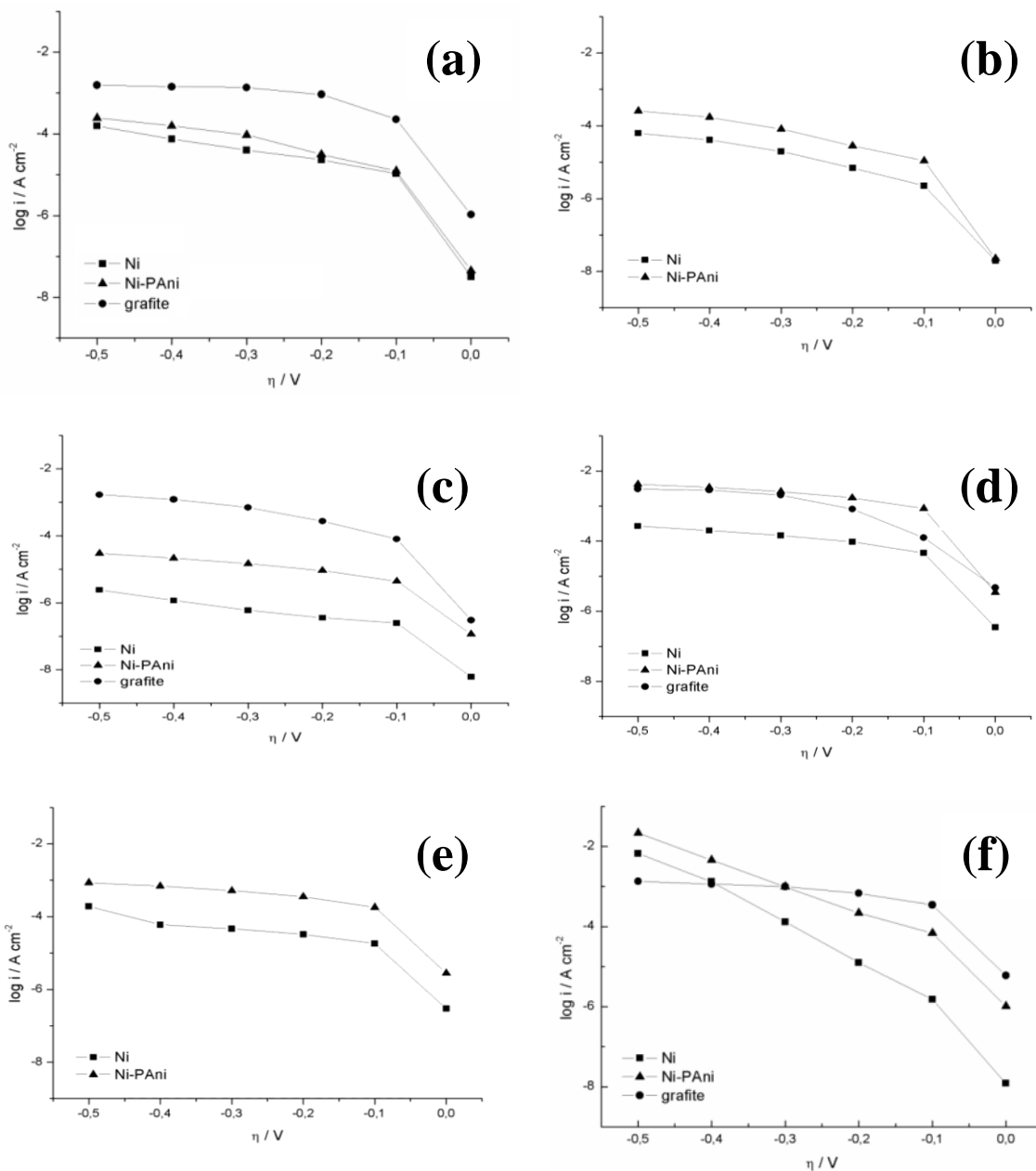
Atividade Catalítica em Meio Alcalino: Polarização Linear

A Figura 28 mostra a partir das curvas obtidas por polarização linear, o comportamento eletroquímico dos eletrodos em estudo com relação à sua aplicação na eletrólise em meio alcalino.

Apenas os eletrodos de Ni e Ni-PAni foram testados em KOH com adição de glicerina. A partir da Figura 28 (b) e (e) e Tabela 11 onde os eletrólitos foram KOH 1M com glicerina e KOH 4M com glicerina respectivamente, podemos verificar que o eletrodo de Ni-PAni apresenta maiores valores de densidade de corrente para o mesmo valor de sobrepotencial quando comparado ao eletrodo de Ni.

No eletrólito KOH 1M o valor de j_{-100} do eletrodo de Ni-PAni foi 1,16x maior que do eletrodo de Ni, em KOH 1M com glicerina j_{-100} do eletrodo de Ni-PAni foi 4,82x maior que do eletrodo de Ni, no eletrólito KOH 1M com sacarose o valor de j_{-100} do eletrodo de Ni-PAni foi 18,41x maior que do eletrodo de Ni, em KOH 4M j_{-100} do eletrodo de Ni-PAni foi 1,31x maior que do eletrodo de Ni, no eletrólito KOH 4M com glicerina o j_{-100} do eletrodo de Ni-PAni foi 5x maior que do eletrodo de Ni e no eletrólito KOH 4M com sacarose o j_{-100} do eletrodo de Ni-PAni alcançou uma ordem 45x maior que do eletrodo de Ni.

Figura 28: Polarizações potenciodinâmicas dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de glicerina, (c) KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, (d) KOH 4M, (e) KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de glicerina e (f) KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.



Pode-se observar na Figura 28 e Tabela 11 que nos eletrólitos KOH 1M e KOH 1M com sacarose (Figura 28 (a) e (c) respectivamente) que o eletrodo de grafite exibe menores valores de sobrepotencial, seguido do eletrodo de Ni-PAni e Ni. Quando se aumenta a concentração de KOH (Figura 28 (d) e (f)) o eletrodo de Ni-PAni exibe

comportamento semelhante ao eletrodo de grafite, inclusive no meio KOH 4M com sacarose o eletrodo de Ni-PAni chega a alcançar melhor desempenho em maiores valores de sobrepotencial.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas em meio alcalino.

Eletrodo	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{-100} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{-300} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j_{-500} / \mu\text{A cm}^{-2}$
KOH 1M				
Ni	0,03	10,6	40,0	156,0
Ni-PAni	0,04	12,3	94,4	246,9
Grafite	1,06	227,6	1368,4	1564,3
KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de glicerina				
Ni	0,02	2,26	19,8	62,9
Ni-PAni	0,02	10,9	80,9	257,5
KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose				
Ni	0,006	0,24	0,59	2,41
Ni-PAni	0,11	4,42	14,7	29,7
Grafite	0,30	79,8	698,5	1681,5
KOH 4M				
Ni	0,35	45,8	145,0	267,4
Ni-PAni	3,46	847,5	2580,1	4161,4
Grafite	4,68	126,3	2063,6	3060,3
KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de glicerina				
Ni	0,295	18,1	46,2	190,5
Ni-PAni	2,784	91,4	514,7	854,9
KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose				
Ni	0,01	1,51	130,0	6629,0
Ni-PAni	1,01	68,51	979,0	21478,3
Grafite	5,9	348,2	995,4	1340,3

É conhecido que uma melhoria das propriedades eletrocatalíticas pode ser conseguida através da mudança da composição da superfície e da sua microestrutura. Os maiores valores de rugosidade (Tabela 6) e a morfologia, apresentados pelos eletrodos de grafite e Ni-PAni (Figura 18) indicam uma alta área superficial pode favorecer a HER.

As curvas de polarização revelaram que com a adição de glicerina e sacarose é possível realizar eletrólise para produção de hidrogênio com valores de sobrepotenciais relativamente baixos.

A informação obtida a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas demonstra que os eletrodos de grafite e Ni-PAni são mais ativos na HER, apresentando atividade catalítica maior que o eletrodo de Ni. A partir da Tabela 11 podemos observar que os valores de j_0 indicam que o eletrodo de grafite tem maior atividade aparente para a HER seguido do eletrodo de Ni-PAni e por último o eletrodo de Ni.

Embora a densidade de corrente de troca seja frequentemente utilizada para caracterizar a atividade eletrocatalítica de um eletrodo, é mais apropriado avaliar a atividade catalítica em alguma corrente fixa ou sobrepotencial que seja relevante para a operação do gerador de hidrogênio [51].

A fim de comparar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos na HER fixa-se o sobrepotencial em -100 mV (que está na faixa esperada para um eletrolisador) e então compara-se as densidades de corrente resultantes, ou seja, a quantidade de hidrogênio que seria produzida por cada eletrodo. O resultado apresenta o melhor desempenho do eletrodo de grafite, que apresenta maior valor de j_{-100} quando comparado aos eletrodos de Ni-PAni e Ni. É importante salientar que o eletrodo de grafite e o eletrodo de Ni-PAni são aqueles que apresentaram maiores valores de rugosidade (Tabela 6), e portanto maior área superficial. Como foi dito anteriormente a atividade catalítica é influenciada pela área superficial do eletrodo, e assim isso pode ter favorecido o aumento dos valores de densidade de corrente observados para os eletrodos de grafite e Ni-PAni.

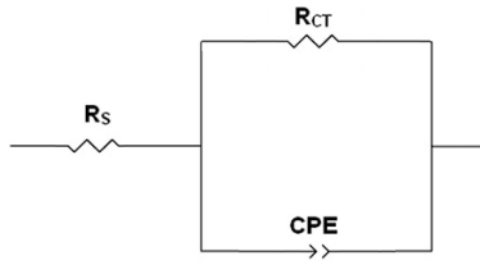
Atividade Catalítica em Meio Alcalino: Análise por Espectroscopia de impedância eletroquímica

O modelo de circuito elétrico equivalente selecionado para simular o fenômeno observado para cada sistema é apresentado na Figura 29, e é similar ao encontrado em outros trabalhos [51, 81, 90].

A Figura 30 apresenta os gráficos de Nyquist para os eletrodos que foram obtidos no potencial de -50 mV, de acordo com trabalhos publicados [51, 53, 98].

A capacitância da dupla camada (Cdl) foi calculada utilizando a Eq. (10), proposta originalmente por Brug *et al.* [117]. Onde R_s é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência, R_{CT} é resistência a transferência de carga na interface eletrodo/solução, ϕ é o expoente do elemento de fase, $CPE(T)$ é o parâmetro de capacitância e Cdl é a capacitância da dupla camada na interface [51, 59].

Figura 29: Circuito elétrico equivalente proposto para a representação do sistema eletroquímico.



$$Cdl = \left[\frac{CPE(T)}{(R_s^{-1} + R_{CT}^{-1})^{(1-\phi)}} \right]^{1/\phi} \quad (10)$$

Os diagramas de Nyquist e de Bode para os eletrodos estudados estão representados na Figura 30 e Figura 31 respectivamente. A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos simulados no *software* ZView a partir da análise dos espectros de impedância.

A área superficial real e o fator de rugosidade de eletrodos porosos podem ser determinados por comparação da Cdl com o valor de referência para a Cdl da superfície de Ni lisa, que é $20 \mu F cm^{-2}$ [98, 118, 119, 120, 121]. Um elevado valor do fator de

rugosidade indica que a melhora na atividade eletrocatalítica dos eletrodos pode ser atribuído a um aumento da área superficial. O cálculo do fator de rugosidade (R_f) é feito usando então a equação (11):

$$R_f = \frac{Cdl}{20 \mu\text{Fcm}^{-2}} \quad (11)$$

Com o valor de R_f é possível relacionar a área real eletroquimicamente ativa e a área geométrica do eletrodo. A relação i_0/R_f representa a densidade de corrente real e calculou-se a fim de comparar as densidades de corrente para os eletrodos e para determinar em que medida o aumento de i_0 é determinado pelo aumento da área superficial específica [121], a Figura 32 apresenta as curvas de polarizações potenciodinâmicas corrigidas pelo fator R_f .

Figura 30: Espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de Nyquist dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, (c) KOH 4M, (d) KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose.

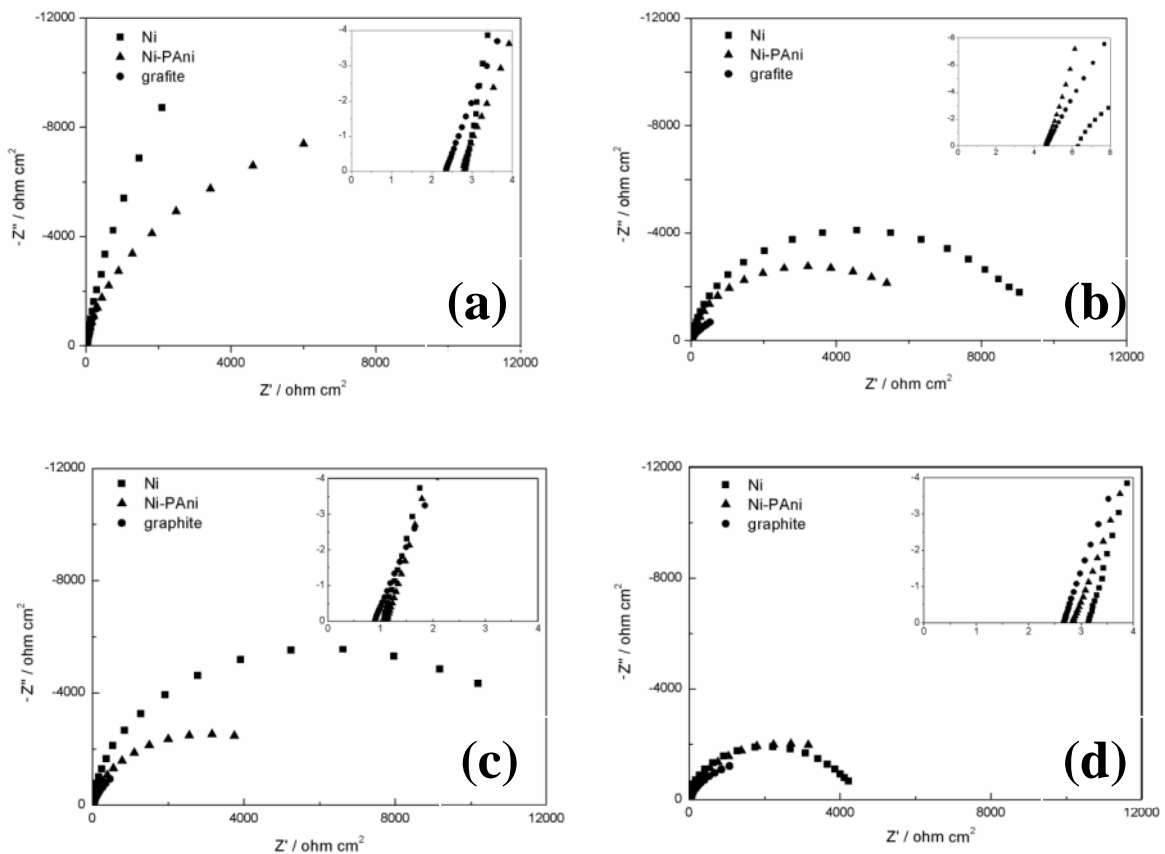
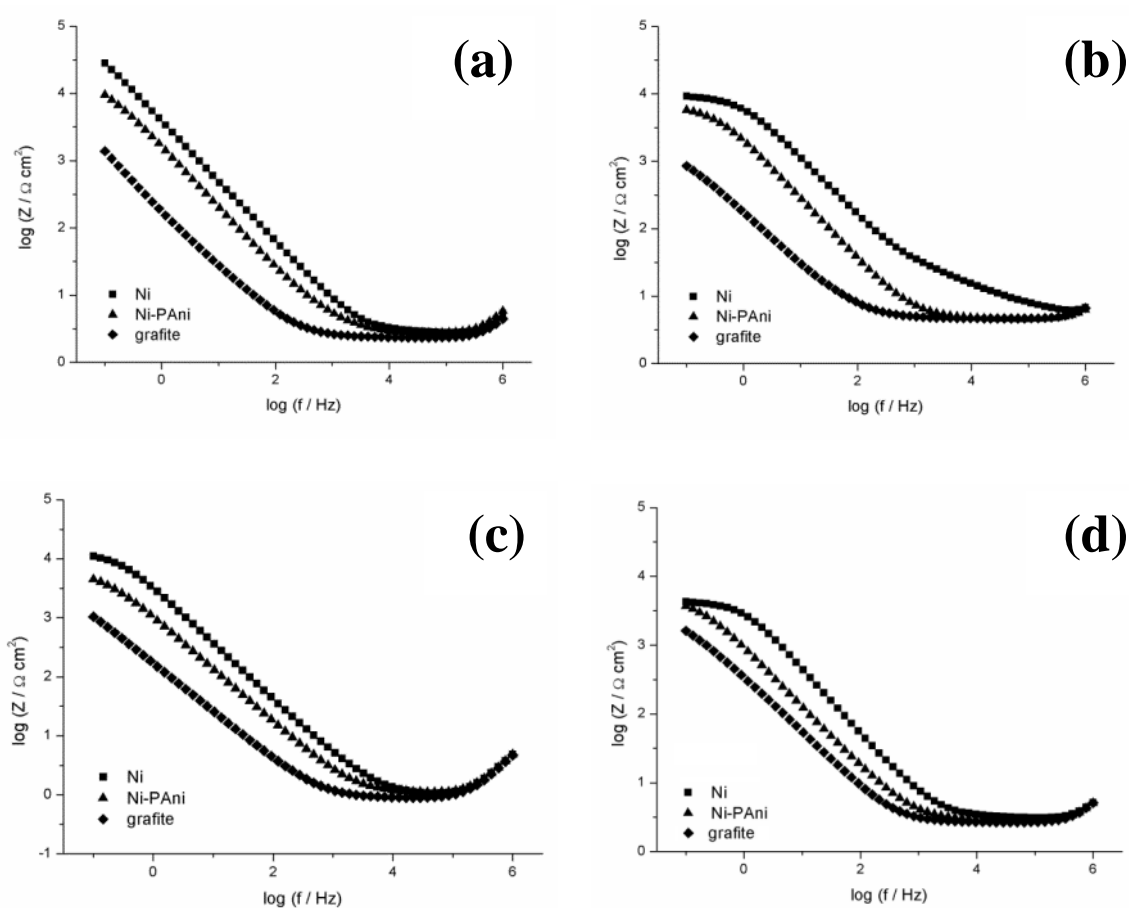


Figura 31: Espectroscopia de impedância eletroquímica na forma de Bode dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, (c) KOH 4M, (d) KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose.



Os resultados de EIE (Figura 30) mostraram que a R_{CT} diminuiu com a adição de partículas de PAni na matriz de níquel, e este valor é ainda menor para o eletrodo de grafite. No entanto, para a solução KOH 1M o eletrodo de Ni-Pani apresentou menor valor de R_{CT} quando comparado ao eletrodo de grafite. É conhecido que um baixo valor de resistência está associado com uma alta atividade catalítica para a HER [57]. Alguns autores propuseram que as partículas de PAni aumentam o número de sítios ativos para o H_{ads} favorecendo a HER [51, 90].

Os valores de ϕ foram próximos independentemente do sistema estudado. Estes valores remetem a heterogeneidade da superfície do eletrodo, sendo que valores abaixo do ideal ($\phi = 1$) podem indicar diferentes intensidades na HER sobre a superfície do eletrodo [57, 114]. Através deste parâmetro (ϕ) pode-se concluir que esses sistemas

eletroquímicos possuem uma heterogeneidade semelhante entre os eletrodos, independente das condições morfológicas dos eletrodos, que apresentaram diferentes valores de rugosidade (Tabela 6).

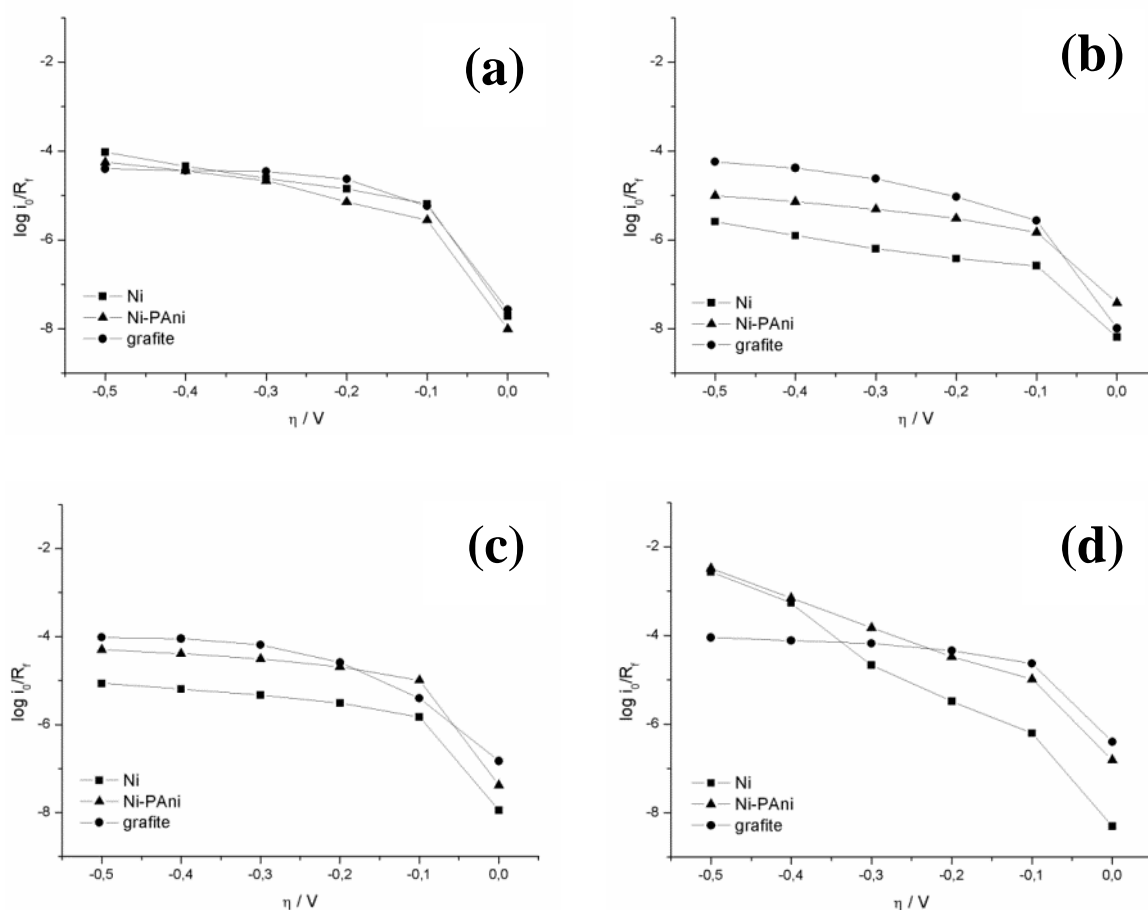
A partir da Tabela 12 tem-se os valores da capacitância da dupla camada para os sistemas estudados.

Tabela 12: Características eletroquímicas dos eletrodos em meio alcalino, obtidas por simulação dos a partir do circuito equivalente proposto.

Eletrodo	$R_S / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{CT} / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE(T) / F \text{ cm}^{-2}$	φ	$C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$	R_f
KOH 1M						
Ni	2,7	89433	$4,85 \times 10^{-5}$	0,89	$16,64 \times 10^{-6}$	0,83
Ni-PAni	2,9	19330	123×10^{-6}	0,88	$44,20 \times 10^{-6}$	2,21
Grafite	2,2	41640	$1,04 \times 10^{-3}$	0,86	$396,70 \times 10^{-6}$	19,83
KOH 1M com 1 mol L⁻¹ de sacarose						
Ni	6,1	9521	$22,72 \times 10^{-6}$	0,91	$9,54 \times 10^{-6}$	0,47
Ni-PAni	4,6	6660	$86,46 \times 10^{-6}$	0,88	$29,96 \times 10^{-6}$	1,50
Grafite	4,65	3033	$1,39 \times 10^{-3}$	0,76	$294,56 \times 10^{-6}$	14,72
KOH 4M						
Ni	1,08	12548	$5,14 \times 10^{-5}$	0,93	$25,9 \times 10^{-6}$	1,30
Ni-PAni	1,12	6093	$1,84 \times 10^{-4}$	0,88	$58,4 \times 10^{-6}$	2,92
Grafite	0,92	5964	$1,30 \times 10^{-3}$	0,82	$318,7 \times 10^{-6}$	15,93
KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose						
Ni	3,22	4371	$4,76 \times 10^{-5}$	0,92	$24,4 \times 10^{-6}$	1,22
Ni-PAni	2,87	5034	$2,12 \times 10^{-4}$	0,86	$66,1 \times 10^{-6}$	3,30
Grafite	2,59	3768	$6,50 \times 10^{-4}$	0,81	150×10^{-6}	7,5

A capacitância da dupla camada eletroquímica apresentou maiores valores para o eletrodo de grafite e Ni-PAni em todos os sistemas (Tabela 12), esta característica esta relacionada a condição morfológica dos eletrodos, desta maneira, estes valores estão de acordo com os valores de rugosidade obtidos anteriormente. Os resultados mostram que a morfologia dos eletrodos tem uma grande influência sobre a atividade eletrocatalítica global do eletrodo.

Figura 32: Curvas de polarizações potenciodinâmicas corrigidas pelo fator R_f dos eletrodos em: (a) KOH 1M, (b) KOH 1M com 1 mol L^{-1} de sacarose, (c) KOH 4M e (d) KOH 4M com 1 mol L^{-1} de sacarose.



Pode-se observar na Figura 32 que nos eletrólitos KOH 1M com sacarose e KOH 4M (Figura 32(b) e (c) respectivamente) que o eletrodo de grafite exibe menores valores de sobrepotencial, seguido do eletrodo de Ni-PAni e Ni. Nos eletrólitos KOH 1M os eletrodos possuem valores de sobrepotencial semelhante e no eletrólito KOH 4M com sacarose os eletrodos de Ni e Ni-PAni alcançam melhores desempenhos em

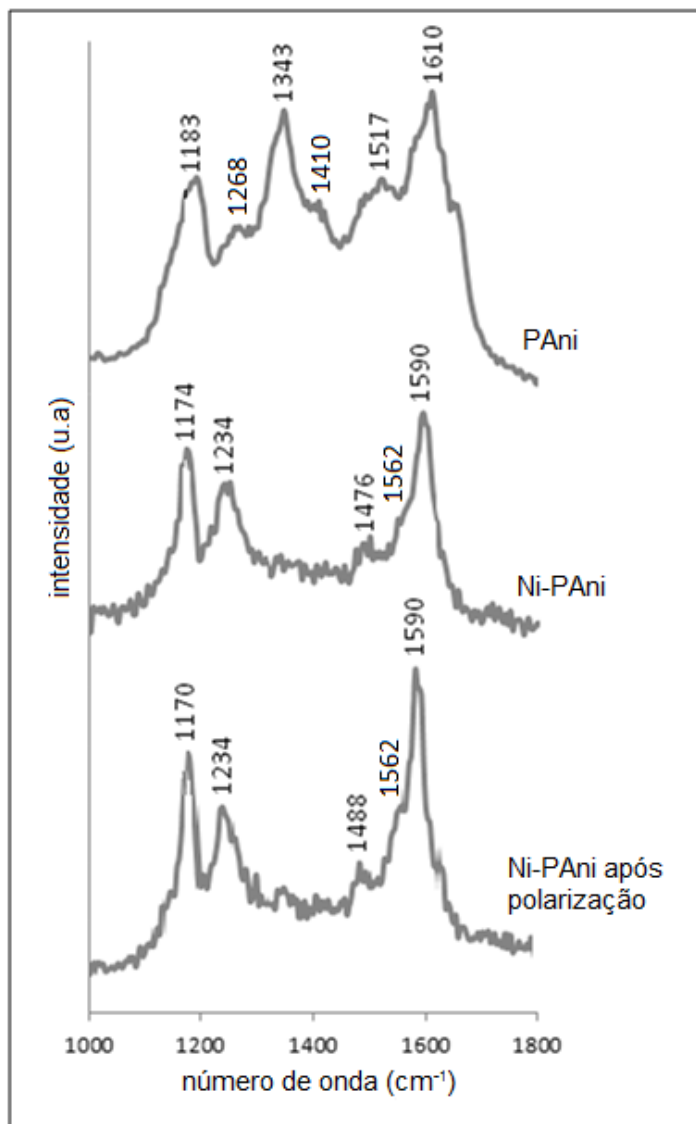
maiores valores de sobrepotencial. Este comportamento observado pode ser devido não só a morfologia superficial dos eletrodos, mas também a um possível efeito sinérgico entre as partículas de PANi e a matriz de Ni, onde as partículas de PANi podem ajudar na migração de H_{ads} .

5.5 Caracterização Química: Análise por Espectroscopia Raman

Furukawa *et al.* realizou a atribuição de bandas Raman características das formas ES, EB e LB sintetizadas eletroquimicamente. Para a atribuição vibracional foram utilizadas polianilinas substituídas com ^{15}N , deuteradas e compostos modelo derivados do N, N'-difenil-1,4-benzenodiamina [122, 123]. A deuteração da PANi em diferentes posições da cadeia polimérica permitiu a atribuição das bandas associadas ao $\beta N-C$ e $\beta C-H$ nos anéis quinônicos e benzênicos [124]. Um estudo vibracional utilizando uma série de oligômeros da PANi em diferentes estados de oxidação foi realizado por Boyer *et al.* que permitiu a atribuição dos modos vibracionais característicos da LB, EB e PB [125, 126]. Através do uso de espectroscopia Raman foi possível observar a conversão de segmentos quinônicos em radicais cátions após o processo de dopagem secundária [127].

A fim de verificar se ocorreram mudanças no estado da PANi foram realizados ensaios de espectroscopia Raman. Os espectros Raman da PANi-ES, Ni-PANi e Ni-PANi após a polarização são mostrados na Figura 33.

Figura 33: Espectros Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) da PANi-ES, Ni-PAni e Ni-PAni após a polarização.



O espectro Raman da PANi-ES apresenta as bandas características em 1517 cm^{-1} (vC-N, típica da ES [107]), 1410 cm^{-1} (atribuída à vC-N⁺ bipolarons [107]), 1343 cm^{-1} (atribuída à vC-N⁺ polarons [107]) e 1183 cm^{-1} (plano vibracional de C-H [108]).

A mudança no espectro Raman do eletrodo de Ni-PAni após a incorporação das partículas de PANi comparativamente às partículas de PANi na solução de níquel sugere a ocorrência de um processo de desprotonação da PANi-ES, i.e., a conversão da PANi de ES para EB [128] durante o processo de incorporação. Esses resultados estão de acordo com o que foi observado quanto à morfologia do revestimento observada para o

eletrodo de Ni-PAni (Figura 23(b)). O aspecto observado se aproximada daquele mencionado por Loubiere [93] para partículas não condutoras (Figura 11b).

Ainda que o processo de incorporação seja por aprisionamento mecânico, uma hipótese para que tenha ocorrido esta mudança no estado da PAni seria devido a corrente aplicada durante a eletrodeposição de Ni-PAni, já que a PAni pode ter seu estado alterado eletroquimicamente.

A atribuição das principais bandas para Ni-PAni são características da PAni-EB em 1590 cm^{-1} (atribuída à $\nu\text{C}=\text{N}$ do anel quinoide), 1562 cm^{-1} (atribuída à $\nu\text{C}-\text{C}$), 1264 cm^{-1} (atribuída à $\nu\text{C}-\text{N}$) e 1174 cm^{-1} (atribuída ao plano de vibração de C-H) [108, 128].

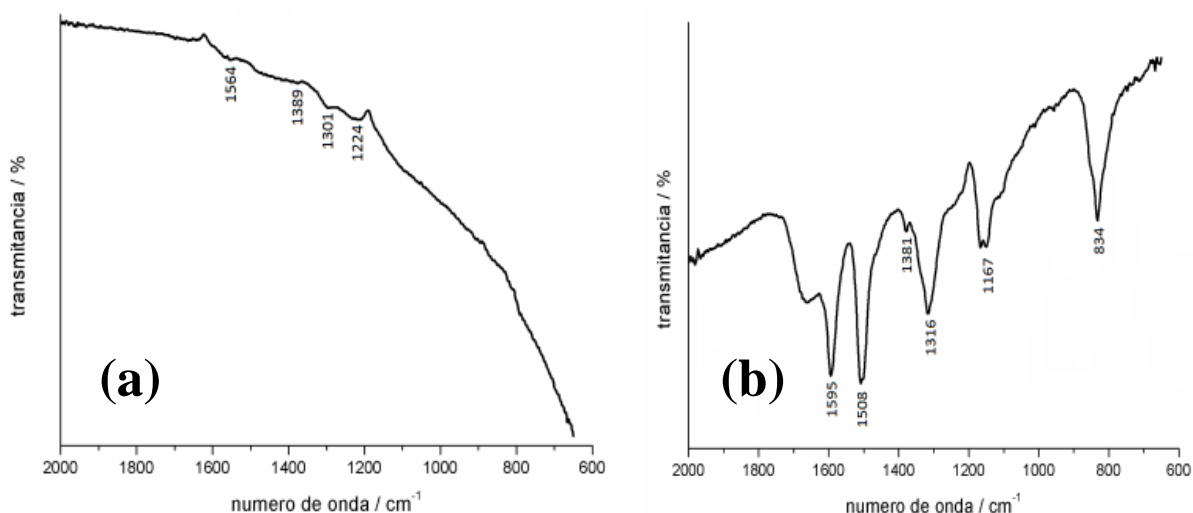
Não há alterações espectrais significativas nos espectros de Raman da PAni depois de incorporada ao eletrodo comparativamente a Ni-PAni após a polarização. É importante considerar que a condição de medida em Raman pode ser ligeiramente dependente da espessura do filme [129].

5.6 Caracterização Química: Espectroscopia de infravermelho

Estudos de espectroscopia de infravermelho são conhecidos por serem muito úteis na identificação de ligações químicas, grupos funcionais de amostras. Em um espectro cada comprimento de onda de luz absorvida é característico de uma ligação química específica. Os espectros de infravermelho de PAni e Ni-PAni são mostrados na Figura 34.

As partículas de PAni (Figura 34 (a)) exibem estrutura sal de emeraldina (PAni-ES) de acordo com resultados obtidos por outros autores [130, 131, 132, 133, 134]. A banda em 1564 cm^{-1} é devido ao estiramento do anel quinônico enquanto a banda em 1389 cm^{-1} é devido estiramento do anel benzênico. A banda em 1301 cm^{-1} é atribuída à $\nu(\text{C}-\text{N})$ e a banda em 1224 cm^{-1} é atribuída à $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$.

Figura 34: Espectros IR de (a) PANi e (b) Ni-PAni.



O espectro no infravermelho de Ni-PAni, mostrado na A Figura 34 (b) exibe as bandas características da PANi-EB. O espectro apresenta duas bandas intensas em 1590 cm^{-1} e 1507 cm^{-1} são atribuídas a forte ligação C=C dos anéis aromáticos dos grupos quinônicos e benzênicos, respectivamente. A banda presente em 1381 cm^{-1} é devido à ligação C-N. A banda em 1315 cm^{-1} é atribuída à ligação C-N-H, e a banda em 1167 cm^{-1} à ligação NH-Q-NH. [135].

A Figura 35 e a Figura 36 mostram os espectros IR das soluções de KOH 4M e KOH 4M com 1 mol L^{-1} de sacarose respectivamente.

Na Figura 35 observam-se os espectros de transmitância na região do infravermelho das soluções de KOH 4M, KOH4M após 1h de eletrólise e KOH 4M após 12h de eletrólise com o eletrodo de Ni-PAni. Os espectros mostram as bandas características do grupo OH⁻ em 3385 e 1653 cm^{-1} . A principal diferença entre estes espectros é o aumento da transmitância na região de 1453 cm^{-1} atribuído à deformação do grupo C-H, que pode estar associada à degradação do eletrodo fornecendo assim C ao eletrólito.

Figura 35: Espectros IR das soluções de KOH 4M, KOH4M após 1h de eletrólise e KOH 4M após 12h de eletrólise com o eletrodo de Ni-PAni.

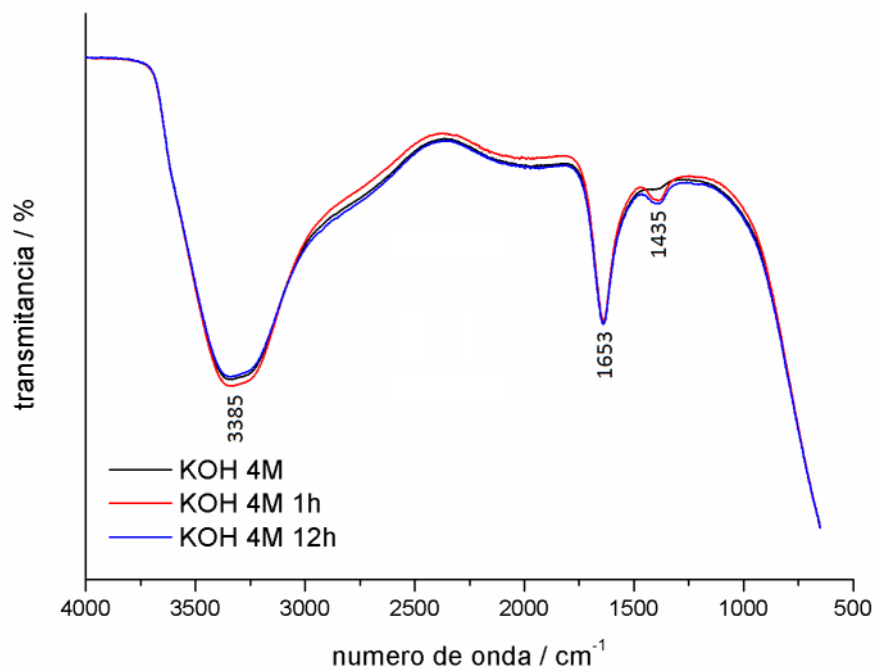
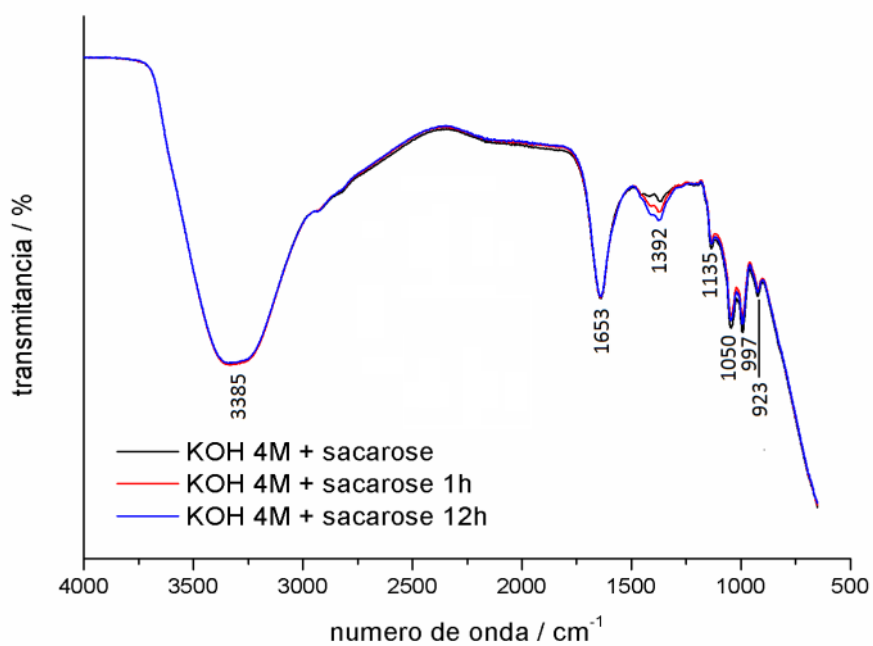


Figura 36: Espectros IR das soluções de KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, KOH4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose após 1h de eletrólise e KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose após 12h de eletrólise com o eletrodo de Ni-PAni.

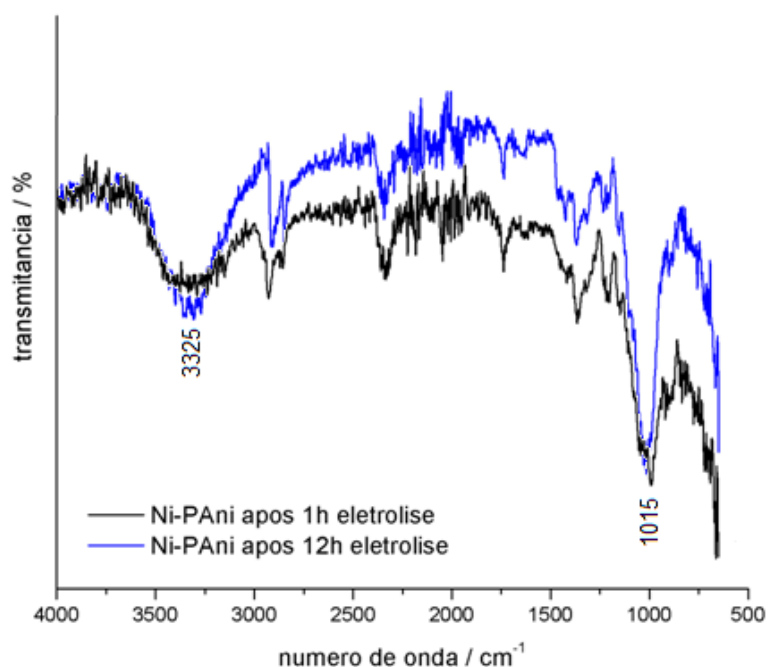


Na Figura 36 observam-se os espectros de transmitância na região do infravermelho das soluções de KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose, KOH4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose após 1h de eletrólise e KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose após 12h de eletrólise. O alongamento e os modos de deformação da água foram detectados em 3385 e 1653 cm⁻¹ [136]. O espectros apresentam também bandas características da sacarose, bandas em 923 e 997 cm⁻¹, atribuídas a vibração fora do plano do grupo CH=CH₂, bandas em 1050 cm⁻¹ devido ao estiramento do grupo CH_x-O-H e bandas em 1135 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento antisimétrico do grupo C-O-C [137]. A principal diferença entre estes espectros é a banda na região de 1392 cm⁻¹ atribuída à vibração de deformação do grupo C-H [138].

Há alguns fenômenos na utilização da sacarose, que podem reduzir sua aplicação. Dentre eles, destacam-se o envenenamento da superfície por adsorção de produtos e/ou intermediários da reação eletroquímica. Para investigar o envenenamento da superfície por adsorção de produtos e/ou intermediários da reação eletroquímica com a superfície dos eletrodos, espectroscopia de infravermelho foi utilizada.

A Figura 37 mostra os espectros IR do eletrodo de Ni-PAni após o teste de eletrólise após 1h e 12h em solução de KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose.

Figura 37: Espectros IR dos eletrodos de Ni-PAni após 1h e 12h de eletrólise em KOH 4M com 1 mol L⁻¹ de sacarose.



Os eletrodos foram lavados com água deionizada e posteriormente secos antes da análise de IR. A partir da Figura 37 observa-se que a superfície do eletrodo de Ni-PAni apresenta bandas características da solução de KOH 4M com sacarose, as bandas em 3325 cm^{-1} e 1015 cm^{-1} , devido respectivamente aos íons OH^- e à algum produto da reação da sacarose que ficaram adsorvidos na superfície do eletrodo.

Através desta análise de IR pode-se constatar que os baixos valores de densidade de corrente encontrados na utilização do eletrólito KOH com sacarose é devido à superfície do eletrodo estar comprometida com produtos da reação eletroquímica adsorvidos.

Embora o processo eletrocatalítico envolvendo a oxidação da sacarose seja termodinamicamente favorável, a sua utilização para propostas analíticas é dificultada devido à cinética lenta sobre os eletrodos [139]. Adicionalmente, dois fatores principais podem ser apontados: (1) a alta sobretensão dessa reação requer um potencial muito elevado para que a oxidação ocorra numa extensão apreciável; (2) os produtos da reação de oxidação causam o envenenamento da superfície do eletrodo [140, 141].

A partir das análises de IR realizadas nas soluções de KOH com sacarose, não foi possível observar a decomposição da sacarose mesmo em tempos maiores de eletrólise, indicando que um sobrepotencial maior seria necessário para que isso ocorra.

5 CONCLUSÕES

Nesta tese foi apresentada a elaboração de eletrodos compósitos para a produção de hidrogênio via eletrólise com adição de resíduos orgânicos.

É possível obter revestimentos compósitos de Ni-PAni com boa uniformidade a partir de uma suspensão estável de níquel contendo partículas de polianilina. Entretanto, quando incorporada à matriz de níquel, a PAni apresenta uma mudança no seu estado condutor, dessa forma estudos focados na obtenção de eletrodos de Ni-PAni com PAni-ES são necessários para verificar se o estado condutor da PAni é capaz de aumentar a HER.

A incorporação das partículas de PAni na matriz de Ni deslocou o potencial no sentido de potenciais mais nobres diminuindo a taxa de corrosão do eletrodo de Ni-PAni em meio ácido, comparativamente ao níquel puro.

A diferença morfológica observada contribuiu para a diferença nas propriedades eletrocatalíticas. Os eletrodos de Ni-PAni apresentaram uma alta área superficial ativa o que levou a um aumento de j_0 quando comparado com os eletrodos de Ni.

Através dos ensaios de impedância eletroquímica verificou-se que a capacitância da dupla camada eletroquímica apresentou maiores valores para o eletrodo de grafite e Ni-PAni em todos os sistemas, indicando uma maior atividade para esses eletrodos.

As curvas de polarização mostram que a HER é mais favorável em meio alcalino para todos os eletrodos, devido aos menores valores de sobrepotencial encontrados.

Para o reaproveitamento da glicerina e da sacarose na produção de hidrogênio por eletrólise são necessários mais estudos em relação a cinética de decomposição destes materiais. Com os resultados apresentados neste trabalho foi possível verificar que para converter glicerina e sacarose em hidrogênio pode ser necessário um grande sobrepotencial para que a reação de decomposição ocorra a uma taxa razoável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOLMAZ R., KARDAS G. **Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis.** *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 3726–3734, 2009.
- [2] LINARDI M. **Hidrogênio e Células a Combustível.** *Economia e Energia*, v. 12, n. 66, p. 15-32, 2008.
- [3] JIANG N., MENG H-M., SONG L-J., YU H-Y. **Study on Ni–Fe–C cathode for hydrogen evolution from seawater electrolysis.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 8056-8062, 2010.
- [4] ROSALBINO, F.; DELSANTE, S.; BORZONE, G.; ANGELINI, E. **Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R = Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6696-6703, 2008.
- [5] FORSBERG, C. **Future for hydrogen produced using nuclear energy.** *Progress in Nuclear Energy*, v. 47, p. 484-495, 2005.
- [6] <<http://f1colombo-geografando.blogspot.com.br/2013/06/10-producao-de-energia-no-brasil.html>>. Acesso em 06 de fevereiro de 2014.
- [7] < <http://www.brasilh2.com.br/brh2-tecnologiacac.html>>. Acesso em 06 de fevereiro de 2014.
- [8] BOTTON, J.P. **Líquidos Iônicos como Eletrólitos para Reações Eletroquímicas.** Tese, UFRGS, 2007.
- [9] SPATH, P.H.; DAYTON, D.C. **Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuel and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas.** In FUKUROZAKI, S.H. **Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de hidrogênio: estudos dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica.** Tese, IPEN, 2008.

[10] LONGO, V.A.M.; LAZZARIN, N.; MIGUEZ, T.A. **Produção Biológica de Hidrogênio**. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2008.

[11] FUKUROZAKI, S.H. **Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de hidrogênio: estudos dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica**. Tese, IPEN, 2008.

[12] SERRA, E.T.; FURTADO, J.G.M.; SOARES, G.F.W.; NETO, A.C. **Células a combustível: Uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro**. Rio de Janeiro: CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, 2005.

[13] SHERIF, S.A.; BARBIR, F.; VEZIROGLU, T.N. **Wind energy and the hydrogen economy - review of the technology**. *Solar Energy*, v. 78, p. 647–660, 2005.

[14] SIRACUSANO, S. **Development and characterization of catalysts for electrolytic hydrogen production and chlor – alkali electrolysis cells**. Ph.D. course in Materials for Environment and Energy, 2009.

[15] IVY, J. **Summary of electrolytic hydrogen production – Milestone Completion Report**, NREL, DOE US. – NREL/MP-560-36734, 2004.

[16] HALMEMAN, M.C. **Potencial e Custos de Produção de Hidrogênio Eletrolítico no Brasil junto às Usinas de Açúcar e Álcool**. Dissertação, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

[17] ZENG, K.; ZHANG, D. **Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 307–326, 2010.

[18] OLDHAM, K.B.; MYLAND, J.C. **Fundamentals of electrochemical science**. Academic Press, 1st ed., San Diego, 1993.

[19] WENDT, H.; KREYSA, G. **Electrochemical engineering**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1st ed., Berlin, 1999.

[20] KIM, S.; KORATKAR, N.; KARABACAK, T.; LU, T-M. **Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes**. Applied Physics Letters, v. 88, p. 263106, 2006.

[21] ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J.K. **Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces**. Chemical Physics, v. 319, p. 178–84, 2005.

[22] ZOULIAS, E.; VARKARAKI, E.; LYMBEROPOULOS, N.; CHRISTODOULOU C.N.; KARAGIORGIS, G.N. **A Review on Water Electrolysis**. The Cyprus Journal of Science and Technology, v.4, p. 41-71, 2004.

[23] CARNIELETTO, R. **Aproveitamento de energia vertida turbinável para produção de hidrogênio e geração distribuída**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

[24] LEROY, R.L. **Industrial water electrolysis – present and future**. International Journal Hydrogen Energy, v. 8, p.401–417, 1983.

[25] MARSHALL, A.T.; HAVERKAMP, R.G. **Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4649 – 4654, 2008.

[26] HALMEMAN, M.C.R.; SOUZA, S.N.M.; OYAMA, P.T. **Potential and costs for the production of electrolytic hydrogen in alcohol and sugar cane plants in the central and south regions of Brazil**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6858 – 6864, 2008.

[27] Biodiesel Emissions [http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.pdf] Acesso em: 05 jan. 2012.

[28] ROSA, L.P. et al. **Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais**. In: TOLMASQUIM, M.T. **Fontes Alternativas de Energia no Brasil**. Editora Interciência, 515 p., 2003.

[29] GONÇALVES, B.R.L.; PEREZ, L.; ÂNGELO A. C. D. **Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel**. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, 2009.

[30] FERREIRA, H.C. **Estudo da produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica do glicerol em um reator poroso não-convencional**. Fortaleza, 2010. 71p. Tese

[31] NI, M.; LEUNG, D.Y.C; LEUNG, M.K.H; SUMATHY, K. **An overview of hydrogen production from biomass**. Fuel Processing Technology, v. 87, p. 461–72, 2006.

[32] MANISH, S.; BANERJEE, R. **Comparison of biohydrogen production processes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 279–286, 2008.

[33] CALEGARO, M.; SUFFREDINI, H.; MACHADO, S.; AVACA, L. **Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol–gel method**. Journal of Power Sources, v. 156, p. 300–305, 2006.

[34] KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. Edgard Blucher, São Paulo, 340 p., 2006.

[35] LOPÉS, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. **Glicerol**. In: **Manual dos derivados de cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393 – 397, 1999.

[36] KIRK-OTHMER, E T. **Glycerol**. In: American Society of Chemistry, Encyclopedia of chemical technology, 5.ed., New York: John Wiley, 2007.

[37] Anuário da Indústria Química Brasileira 2005, São Paulo.

[38] MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONCALVES, V.L.C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, v.32, pp. 639-648, 2009.

[39] STRONG, L. A. G. **The Story of Sugar.** In: FERREIRA, Vitor Francisco; ROCHA, David Rodrigues da and SILVA, Fernando de Carvalho da. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.3, pp. 623-638.

[40] WILLIAMS, R.; *Sucrochemistry: Chemical Fermentation*; R. F. Gould, ed.; ACS Symposium Series 41, 1977, 274.

[41] CARIOCA, J. O. B. (ed.), *Brazilian Network on Green Chemistry: Awareness, Responsibility and Action*, Editora UFC, 2008.

[42] FERREIRA, Vitor Francisco; ROCHA, David Rodrigues da and SILVA, Fernando de Carvalho da. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.3, pp. 623-638.

[43] KOLLONITSCH, V. *Sucrose Chemicals*, International Sugar Research Foundation, Washington D.C., 1970.

[44] TRASATTI, S. **Electrocatalysis understanding the success of DSA.** *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2377-2385, 2000.

[45] MATSUSHIMA, H.; NISHIDA, T.; KONISHI, Y.; FUKUNAKA, Y.; ITO, Y., KURIBAYASHI, K. **Water electrolysis under microgravity Part 1. Experimental technique.** *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 4119–4125, 2003.

[46] HAN, Q.; JIN, Y.; PU, N.; LIU, K.; CHEN, J.; WEI, X. **Electrochemical evolution of hydrogen on composite La-Ni-Al/Ni-S alloy film in water electrolysis.** *Renewable Energy*, v. 35, p. 2627-2631, 2010.

[47] TRASATTI, S. **Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 39, p. 163-184, 1972.

[48] CONWAY, B.E.; JERKIEWICZ, G. **Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the “volcano curve” for cathodic H₂ evolution kinetics.** Electrochimica Acta, v. 45, p. 4075-4083, 2000.

[49] RAJ, A.I. **Nickel based composite electrolytic surface coatings as electrocatalysts for the cathodes in the energy efficient industrial production of hydrogen from alkaline water electrolytic cells.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 17, p. 413, 1992.

[50] ORINAKOVA, R; FILKUSOVA, M. **Hydrogen evolution on microstructured polypyrrole films modified with nickel.** Synthetic Metals, v. 160, p. 927–931, 2010.

[51] FLORES, E.N.; OMANOVIC, S. **Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 242, p. 182-194, 2005.

[52] ZABIŃSKI, P.R.; KOWALIK, R.; PIWOWARCZYK, M. **Cobalt-tungsten alloys for hydrogen evolution in hot 8 M NaOH.** Archives of Metallurgy and Materials, v. 52, p. 627-634, 2007.

[53] AYDIN, R.; KÖLELI, F. **Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media.** Progress in Organic Coatings, v. 56, p. 76-80, 2006.

[54] SU, L.; WU, B-L. **Investigation of surface diffusion and recombination reaction kinetics of H-adatoms in the process of the hydrogen evolution reaction (her) at Au electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 565, p. 1-6, 2004.

[55] POPIC J.P., DRAZIC, D.M. **Electrochemistry of active chromium: Part II. Three hydrogen evolution reactions on chromium in sulfuric acid.** *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 4877–4891, 2004.

[56] SHERVEDANI R.K., MADRAM A.R. **Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni₆₂Fe₃₅C₃ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance.** *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 426, 2007.

[57] LOSIEWICZ B., BUDNIOK A., RÓWINSKI E., LAGIEWKA E., LASIA A. **The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 145-157, 2004.

[58] TAVERES A.C., TRASATTI S. **Ni+RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution.** *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 4195-4202, 2000.

[59] PANEK, J.; SEREK, A.; BUDNIOK, A.; ROWINSKI, E.; LAGIEWKA, E. **Ni-Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, p. 169-175, 2003.

[60] HALL, D.E. **Electrodes for Alkaline Water Electrolysis.** *Journal of the Electrochemical Society*, v. 128, p. 740-746, 1981.

[61] CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A. **Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Zn alloys tailored for water electrolysis.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 249-254, 2004.

[62] HAN, Q.; LIU, K.; CHEN, J.; WEI, X. **Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni–S–Co alloy in alkaline medium.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, p. 1345-1352, 2003.

[63] SHEELA, G.; PUSHPAVANAM, M.; PUSHPAVANAM, S. **Zinc–nickel alloy electrodeposits for water electrolysis.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 627-633, 2002.

-
- [64] HU, W.; LEE, J-Y. **Electrocatalytic properties of Ti₂Ni/Ni–Mo composite electrodes for hydrogen evolution reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 23, p. 253-247, 1998.
- [65] LOS, P.; RAMI, A.; LASIA, A. **Hydrogen evolution reaction on Ni–Al electrodes.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 23, p. 135-140, 1993.
- [66] RAJ, I.A. **Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial-production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells.** Journal of Materials Science, v. 28, p. 4375-4382, 1993.
- [67] BOUANGA, C.V. **Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs.** Tese. Université du Maine, França, 2010.
- [68] MACDIARMID, A.G. Nobel Prize 2000 Lecture. **Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers.** Current Applied Physics, v. 1, p. 269-279, 2001.
- [69] DE PAOLI, M.A; GAZOTTI, W.A. **Electrochemistry, polymers and opto-electronic devices: a combination with a future.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, n. 4, p. 410-424, 2002.
- [70] EPSTEIN, A.J. **Electrically conducting polymers: science and technology.** MRS Bull, v. 22, n. 6, p. 16-23, 1997.
- [71] PENG Z.; WANG E., DONG S. **Incorporation of surface-derivatized gold nanoparticles into electrochemically generated polymer films.** Electrochemistry Communications, v. 4 p. 210–213, 2002.
- [72] BASUDAM ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. **Polymers in sensor applications.** Progress in Polymer Science, v. 29, p. 699-766, 2004.

[73] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C; MAcDIAMID, A.G. **Electrical conductivity in doped polyacetylene**. Physical Review Letters, v. 39, p. 1098, 1977.

[74] KANER, R.B.; MAcDIAMID, A.G. **Plastics that conduct electricity**. Scientific American, v.258, p. 106, 1988.

[75] IROH, J.O.; RAJAGOPALAN, R.R. **Electrochemical Polymerization of Aniline on Carbon Fibers in Aqueous Toluene Sulfonate Solution**. Journal of Applied Polymer Science, v. 76, p. 1503-1509, 2000.

[76] TRIVED, D.C. Polyanilines. In: NALWA, H.S. **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**. New York: John Wiley, p. 505, 1997.

[77] MATTOSO, L.H.C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**. Química Nova, v. 19, p. 388-399, 1996.

[78] HUBER, T.A. **Defence R&D Canada A Literature Survey of Polyaniline, Part 1 Polyaniline as a Radar Absorbing Material**. Technical Memorandum, Defence R&D Canada, 42 p., 2003.

[79] BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N.K.; LEE, J.H. **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline**. Progress in Polymer Science v. 34, p. 783-810, 2009.

[80] SEREK, A.; BUDNICK, A. **Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorus composite layers containing titanium**. Current Applied Physics, v. 2, p. 193-199, 2002.

[81] PANEK, J.; SEREK, A.; BUDNIOK, A.; ROWINSKI, E.; LAGIEWKA, E. **Ni-Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 28, p. 169-175, 2003.

-
- [82] SEREK, A.; BUDNIOK, A. **Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 352, p. 290-295, 2003.
- [83] BHAGWAT, M.J.; CELIS, J.P.; ROSS, J.R. **Adsorption of cation on Alumina relation to codeposition with nickel – Part 2.** *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 61, p. 72-79, 1983.
- [84] MUSIANI, M. **Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical.** *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 3397-3402, 2000.
- [85] MEDELIENE, V. **The influence of B₄C and SiC additions on the morphological, physical, chemical and corrosion properties of Ni coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 154, p. 104-111, 2002.
- [86] WANG, S.C.; WEI, W.C.J. **Kinetics of electroplating process of nanosized ceramic particle/Ni composite.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 78, p. 574-580, 2003.
- [87] ABDEL HAMID, Z.; GHAYAD, I.M. **Characterization of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings.** *Materials Letters*, v. 53, p. 238-243, 2002.
- [88] CELIS, J.P.; ROOS, J.R.; BUELENS, C.A. **Mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix.** *Journal of Electrochemical Society*, v. 134, p. 1402-1408, 1987.
- [89] LAČNJEVAC, U.Č.; JOVIĆ, B.M.; JOVIĆ, V.D.; KRSTAJIĆ, N.V. **Determination of kinetic parameters for the hydrogen evolution reaction on the electrodeposited Ni–MoO₂ composite coating in alkaline solution.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 677–680, pp. 31-40, 2012.
- [90] DALLA CORTE, D. A.; TORRES, C.; CORREA, P. S.; RIEDER, E. S.; MALFATTI, C. F. **The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite**

electrodes. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, pp. 3025-3032, 2012

[91] NIEDBAŁA, J., BUDNIOK, A.; ŁĄGIEWKA, E. **Hydrogen evolution on the polyethylene-modified Ni–Mo composite layers** Thin Solid Films, v. 516, pp. 6191-6196, 2008.

[92] FRATARI, R.Q. **Obtenção e caracterização de eletrorevestimentos compósitos Ni-Nb.** Dissertação, Lorena, 2005.

[93] CAMERON, B.P.; FOSTER, J.; CAREW, J.A. **The Production of Multi-Component Alloy Coatings by Particle Codeposition.** In LOUBIERE, S. **Elaboration et characterization de poudres et de suspensions électrolytiques. Application a la fabrication de revêtements composites.** Tese. Université Pula Sabatier, França, 1996.

[94] DÖNER, A.; SOLMAZ, R.; KARDAS, G. **Enhancement of hydrogen evolution at cobalt-zinc deposited graphite electrode in alkaline solution.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 7391-7397, 2011.

[95] SEQUEIRA, C.A.C.; SANTOS, D.M.F.; BRITO, P.S.D. **Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media.** Energy, v.36, p. 847-853, 2011.

[96] DONG, H.; LEI, T.; HE, Y.; XU, N.; HUANG, B.; LIU, C.T. **Electrochemical performance of porous Ni₃Al electrodes for hydrogen evolution reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 12112-12120, 2011.

[97] KANINSKI, M.P.M; NIKOLIC, V.M., TASIC, G.S.; RAKOCEVIC, Z.L. **Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species.** International Journal of Hydrogen Energy v.34, p. 703-709, 2009.

[98] CARDONA, I.H.; ORTEGA, E.; HERRANZ, V.P. **Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni–Co/Zn stainless steel based electrodeposits.** *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1308–1315, 2011.

[99] KRSTAJIC, N.V.; JOVIC, V.D.; KRSTAJIC, L.G.; JOVIC, B.M.; ANTOZZI, A.L.; MARTELLI, G.N. **Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 3676 – 3687, 2008.

[100] GRACE, A.; Pandian, K. **Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes – A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol.** *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 1340-1348, 2006.

[101] XU, C.; ZENG, R.; SHEN, P.; WEI, Z. **Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation.** *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1031-1035, 2005.

[102] LIU, H.; GROT, S.; LOGAN, B. **Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate.** *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 4317-4320, 2005.

[103] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** V. 49, EdUSP, 166 p., 2003.

[104] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. **Polyanilines: a novel class of conducting polymers.** *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 88, p. 317-332, 1989.

[105] EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications.** Physics Publishing, London, 1996.

[106] REED, J.S. **Principles of Ceramic Processing.** John Wiley & Sons, New York, 1994.

-
- [107] BERNARD M.C., HUGOT-LE GOFF A. **Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy II. Effects of self-doping in sulfonated polyaniline.** *Electrochimica Acta*, v. 52 p. 728–735, 2006.
- [108] PAHOVNIK D., ŽAGAR E., KOGEJ K., VOHLÍDAL J., ŽIGON M. **Polyaniline nanostructures prepared in acidic aqueous solutions of ionic liquids acting as soft templates.** *European Polymer Journal*, v. 49, p. 1381–1390, 2013
- [109] ORINAKOVA, R.; ORIŇÁK, A.; VERING, G.; TALIAN, I.; SMITH, R.M.; ARLINGHAUS, H.F. **Influence of pH on the Electrolytic Deposition of Ni–Co Films.** *Thin Solid Films*, v. 516, p. 3045–3050, 2008.
- [110] BORUCINSKI, T.; RAUSCH, S.; WENDT, H. **Smooth Raney nickel coatings for cathodic hydrogen evolution by chemical gas phase reaction of nickel electrode surfaces.** *Journal Applied Electrochemistry*, v. 22, p. 762–773, 1992.
- [111] LASIA, A. **Hydrogen evolution.** In: Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA, editors. *Handbook of fuel cell technology*. John Wiley and Sons Ltd., p. 416, 2003.
- [112] OZYILMAZ, A.T.; ERBIL, M.; YAZ, B. **The influence of polyaniline (PANi) top coat on corrosion behavior of nickel.** *Applied Surface Science*, v. 252, p. 2092, 2005.
- [113] SATHIYANARAYANAN, S.; DEVI, S.; VENKATACHARI, G. **Corrosion protection of stainless steel by eletropolymerised PANi coating.** *Progress in Organic Coatings* v. 56, p. 114–119, 2006
- [114] KUBISZTAL J, BUDNIOK A, LASIA A. **Study of hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1211–1218, 2007.
- [115] DAMIAN A, OMANOVIC S. **Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix.** *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 464–476, 2006.

[116] MALFATTI, C.F.; FERREIRA, J.Z.; SANTOS, C.B.; SOUZA, B.V.; FALLAVENA, E.P.; VAILLANT, S.; BONINO, J.P. **Composite coatings: The effects of Particles on the Electrochemical Behavior.** Corrosion Science, v. 47, p. 567-580, 2005.

[117] BRUG G. J., VAN DER EEDEN A. L. G., SLUYTERS-REHBACH M., SLUYTERS J. H. **A study of the reduction of tris-oxalato Fe(III) from aqueous 1 M oxalate solution at a polycrystalline gold electrode.** Journal of Electroanalytical Chemistry Interfacial, v. 176, p. 275, 1984.

[118] SOLMAZ, R., DÖNER, A., SAHIN, I, YÜCE, A.O., KARDAS, G., YAZICI, B., ERBIL, M. **The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, pp. 7910-7918, 2009.

[119] LEVINE, S.; SMITH, A. L. **Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface.** Discussions of the Faraday Society, v. 52, pp. 290-301, 1971.

[120] TRASATTI, S., PETRII, O.A. **Real surface area measurements in electrochemistry.** Pure Applied Chemistry, v. 63, pp. 711-734, 1991.

[121] DANAEE, I., NOORI, S. **Kinetics of the hydrogen evolution reaction on NiMn graphite modified electrode.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 19, pp. 12102–12111, 2011.

[122] FURUKAWA, Y., UEDA, F., HYODO Y.; HARADA, I.; NAKAJIMA, T.; KAWAGOE, T. **Vibrational spectra and struture of polyaniline.** Macromolecules, v. 21, p. 1297-1305, 1988.

-
- [123] FURUKAWA, Y.; HARA, T.; HYODO, Y.; HARADA, I. **Vibrational spectra of polyaniline and its ^{15}N and ^2H substituted derivatives in as-polymerized, alkali treated and reduced states.** *Synthetic Metals*, v. 16, pp. 189-198, 1986.
- [124] LOUARN, G.; LAPKOWSKI, M.; QUILLARD, S.; PRON, A.; BUISSON, J.P.; LEFRANT, S. **Vibrational properties of polyaniline - Isotope effects.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, pp. 6998-7006, 1996.
- [125] BOYER, M.I.; QUILLARD, S.; REBOURT, E.; LOUARN, G.; BUISSON, J.P.; MONKMAN, A.; LEFRANT, S. **Vibrational analysis of polyaniline: a model compound approach.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, pp. 7382-7392, 1998.
- [126] QUILLARD, L.G. LEFRANT, S.; MACDIARMID, A.G. **Vibrational analysis of polyaniline: a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline bases.** *Physical Review B*, v. 50, pp. 12496-12508, 1994.
- [127] SILVA J.E.P.; FARIA, D.L.A.; TORRESI, S.I.C.; TEMPERINE M.L.A. **Influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy.** *Macromolecules*, v. 33, pp. 3077-3083, 2000.
- [128] CABEZAS A. L., LIU X., CHEN Q., ZHANG S-L., ZHENG L-R., ZHANG Z-B. **Influence of Carbon Nanotubes on Thermal Stability of Water-Dispersible Nanofibrillar Polyaniline/Nanotube Composite.** *Materials*, v. 5, p. 327-335, 2012
- [129] HUANG, J. X., KANER, R. B. **Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, p. 5817-5821, 2004.
- [130] PAHOVNIK D., ŽAGAR E., KOGEJ K., VOHLIDAL J., ŽIGON M. **Polyaniline nanostructures prepared in acidic aqueous solutions of ionic liquids acting as soft templates.** *European Polymer Journal*, v. 49, p. 1381-1390, 2013.

[131] ZHANG Z., WEI Z., WAN M. **Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids.** *Macromolecules*, v. 35, p. 5937–5942, 2002.

[132] TRCHOVÁ M., ŠEDENKOVÁ I., KONYUSHENKO E. N., STEJSKAL J., HOLLER P., ČIRIĆ-MARJANOVIĆ G. **Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 9461–9468, 2006.

[133] ZUJOVIC Z.D., ZHANG L., BOWMAKER G. A., KILMARTIN P. A., TRAVAS-SEJDIC J. **Self-assembled, nanostructured aniline oxidation products: a structural investigation.** *Macromolecules*, v. 41, p. 3125–3135, 2008.

[134] TRCHOVA M., STEJSKAL J. **Polyaniline: the infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, p. 1803–1817, 2011.

[135] GONÇALVES G.S. **Protection against corrosion of carbon steel coatings obtained from using paint containing polyaniline and polyaniline derivatives.** M.Sc. Report, Federal University of Rio Grande do Sul, 2002.

[136] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO A. **Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator.** *Cement and Concrete*, v. 35, p. 1984–1992, 2005.

[137] RING T. A. **Comparison of Raman and ATR-FTIR Spectroscopy of Aqueous Sugar Solutions.** Chemical Engineering University of Utah 50 S. Central Campus Dr. MEB 3290 Salt Lake City, UT 84112.

[138] PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; AFFOLTER, C.; HERRERA, A.; MARTÍNEZ, R. **Determinación estructural de compuestos orgánicos.** Elsevier España, 482p., 2002.

[139] GORSKI W., KENNEDY R. T. **Electrocatalyst for non-enzymatic oxidation of glucose in neutral saline solutions.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 424, p. 43, 1997.

[140] SANTOS L. M., BALDWIN R. P. **Liquid chromatography/electrochemical detection of carbohydrates at a cobalt phthalocyanine containing chemically modified electrode.** Analytical Chemistry, v. 59, p. 1766, 1987.

[141] SANTOS L. M., BALDWIN R. P. **Electrochemistry and chromatographic detection of monosaccharides, disaccharides, and related compounds at an electrocatalytic chemically modified electrode.** Analytical Chemistry, v. 206, p. 85, 1988