



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências da Matemática e da Terra
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

**Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodos modificados
com Hidróxido de Níquel**

Tiago Leite Rittmeyer

Rio de Janeiro

2014

Tiago Leite Rittmeyer

Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodos modificados com Hidróxido de Níquel

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do grau
em Química com Atribuições
Tecnológicas pela Universidade
Federal do Rio de Janeiro.

PROFESSOR ORIENTADOR: ROBERTO SALGADO AMADO

**RIO DE JANEIRO
JUNHO/2014**

FICHA CATALOGRÁFICA

Rittmeyer, Tiago Leite

Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodos modificados com Hidróxido de Níquel/
Tiago Leite Rittmeyer. –Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014.

Monografia (Trabalho de conclusão de curso) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de ciências matemáticas e da natureza, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, 2014.

Orientador: Roberto Salgado Amado

1. Eletrodo quimicamente modificado 2. Hidróxido de Níquel 3. Metanol 4. Monografica (TCC – IQ/UFRJ) I. Roberto Salgado Amado (orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho e de meu curso. Em especial:

À Deus, pela sua constante presença, cuidando de mim e não me deixando desanimar;

Aos meus pais, Luiz Eduardo e Glória Regina, irmão, Rodrigo, pelo apoio e carinho incessantes, mesmo nos momentos mais difíceis; broncas e conselhos sábios, que me tornaram o homem que sou hoje;

À minha namorada Paula, por acreditar tanto em meu potencial, mas acima de tudo, pelo carinho, compreensão e paciência incondicionais. E, também, à sua família, por todo apoio e incentivo dados durante este período;

Ao meu orientador e grande amigo, Roberto Amado, pelo apoio e oportunidade ao longo desses anos e, principalmente, por acreditar e confiar em mim;

A todos os professores do Instituto de Química cujo apoio permitiu que eu chegasse até aqui, em especial, aos professores Rosa Cristina Dias Peres e Rodrigo Corrêa, pelas orientações e conselhos;

Aos meus amigos do IQ, Marcus Mattos, Reinaldo Costa, Diogo Gomes, Rafael Medeiros, Higor Valdez, Davi Izidro, Vinicius Melo e muitos outros que não cabem nessa folha, pelos momentos que me fizeram passar nesses últimos anos.

Aos amigos de sempre: Alexandro Mendes, Daniel Cavalcanti, Leone Ferreira, Hudson, Flavio Medeiros, Marcus Mattos por estarem sempre presentes na alegria e na tristeza;

A todos os meus primos em especial Cyro Leite, Bruna Leite, Anna Paula Leite, Aline Leite, Ricardo Leite, Caio Magalhães, Eric Magalhães, Leonardo Gomes, Leon Gomes e Luana Ferreira, que me ajudaram nesse longo caminho, me fazendo esquecer um pouco o ambiente de faculdade e assim consegui ânimo e forças pra continuar esta jornada.

Sumário

Lista de Figuras	05
Lista de tabelas	06
Lista de siglas	07
Resumo	08
1. Introdução	09
1.1 Eletrodo quimicamente modificado.....	09
1.2 Hidróxido de Níquel	12
1.3 Eletrocatalise com eletrodos modificados com Hidróxido de Níquel.....	14
2. Objetivo	15
3. Materiais e métodos	16
3.1 Síntese do Hidróxido de Níquel.....	16
3.2 Preparação dos Eletrodos de Platina.....	16
3.3 Preparação do Eletrodo de Níquel.....	16
3.3.1 Eletrodo de Níquel Quimicamente Modificado com Hidróxido de Níquel.....	17
3.3.2 Caracterização dos Filmes de Hidróxido de Níquel.....	17
3.4 Determinação de Metanol.....	17
3.5 Tratamento estatístico.....	18
3.5.1 Avaliação da linearidade do método	18
3.5.2 Desvio Padrão e Variância	18
3.5.3 Teste de Grubbs	18
3.5.4 Limite de detecção e quantificação	19
4. Resultados e Discussão	19
4.1 Eletrodos de Platina.....	20
4.2 Eletrodos de Níquel Metálico	25
4.3 Eletrodos de Platina x Eletrodos de Níquel	33
5. Conclusão	34
6. Bibliografia	35
7. Anexo A: Tabela do teste de Grubbs.....	38

Lista de Figuras:

Figura 1: Diagrama de Bode que descreve as diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel; no detalhe a estrutura do tipo brucita	13
Figura 2: Fotografias do eletrodo de Níquel metálico preparado em laboratório (a) vista frontal; (b) vista lateral	17
Figura 3: Curva de calibração para oxidação de metanol medido com o eletrodo de platina...	20
Figura 4: Difratoograma de raios X do mediador eletroquímico Ni(OH) ₂ sintetizado.....	22
Figura 5: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de platina com Ni(OH) ₂ depositado a partir de acetato de polivinila (1) e nujol (2).....	23
Figura 6: Curva de calibração para oxidação de metanol com o eletrodo de modificado com Ni(OH) ₂ suportado com acetato de polivinila.....	24
Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de Níquel metálico.....	26
Figura 8: Curva de calibração para a oxidação de metanol com o eletrodo de Níquel.....	26
Figura 9: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Níquel modificado com filmes eletrodepositados de Ni(OH) ₂ nos seguintes tempos: (a) 15, (b) 30 e (c) 60 minutos.....	28
Figura 10: Fotografia da superfície do eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH) ₂ depositado antes (a) e depois (b) da ciclagem eletroquímica.....	28
Figura 11: Curva de calibração para o eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH) ₂ eletrodepositado durante 15 minutos.....	30
Figura 12: Curva de calibração para o eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH) ₂ eletrodepositado durante 30 minutos.....	30
Figura 13: Curva de calibração para o eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH) ₂ eletrodepositado durante 60 minutos.....	31

Lista de Tabelas:

Tabela 1: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol feita em diversas concentrações e medida com eletrodo de platina sem modificação.....	21
Tabela 2: Valores de corrente para o ensaio em branco feito com eletrodo de platina sem modificação e resultados para os cálculos dos limites de detecção e quantificação.....	21
Tabela 3: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol feita em diversas concentrações e medida com eletrodo de platina com mediador eletroquímico Ni(OH) ₂ suportado com acetato de polivinila.....	24
Tabela 4: Valores de corrente para o ensaio em branco feito com eletrodo de platina modificado com Ni(OH) ₂ suportado com acetato de polivinila e resultados para os cálculos dos LD e LQ.....	25
Tabela 5: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol com eletrodo de Níquel.....	27
Tabela 6: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol feita em diversas concentrações com eletrodo de Níquel com filmes de Ni(OH) ₂ eletrodepositados durante 15, 30 e 60 minutos.....	29
Tabela 7: Valores de LD experimental, grandeza de corrente detectada e coeficiente de correlação linear para os eletrodos de Níquel metálico com e sem modificação.....	32
Tabela 8: Valores de corrente do ensaio em branco para os eletrodos de Níquel metálico com e sem modificação.....	32
Tabela 9: Resultados de LD e LQ para os eletrodos de Níquel metálico com e sem modificação.....	32
Tabela 10: Resultados de LQ teórico e experimental e R.....	33

Lista de Siglas:

Branco – Valor de corrente para o ensaio em branco.

DMFC – Célula a combustível de metanol direto

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

G – Teste de Grubbs

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

S_{branco} – Desvio padrão do ensaio em branco

S – Desvio Padrão

S^2 – Variância

X – Concentração de metanol

Y (1) – Valor de corrente do primeiro ponto

Y (2) – Valor de corrente do segundo ponto

Y (3) – Valor de corrente do terceiro ponto

Y branco – Valor de corrente médio para o ensaio em branco

Y média – Valor de corrente médio dos três pontos

Y reta – Valor de corrente teórico

RESUMO

TÍTULO: OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE METANOL UTILIZANDO ELETRODOS MODIFICADOS COM HIDRÓXIDO DE NÍQUEL

ALUNO: Tiago Leite Rittmeyer

ORIENTADOR: Roberto Salgado Amado, DQI- Instituto de Química- UFRJ

Estudos eletrocatalíticos se referem ao efeito da natureza do material, do qual o eletrodo é feito, e sobre a cinética de uma reação eletroquímica, podendo ser usado em diferentes finalidades, como em células a combustível de metanol direto (DMFC). Neste trabalho, estudou-se o comportamento eletrocatalítico de eletrodos quimicamente modificados usando como eletrodos base, Platina e Níquel, na oxidação de metanol. Como mediador eletroquímico, foi eletrodepositado um filme de hidróxido de níquel, que possui características eletroquímicas interessantes em estudos de oxidação de álcoois.

A modificação no eletrodo de Platina foi realizada com a prensagem de Ni(OH)_2 suportado com dois materiais diferentes, nujol e acetato de polivinila. Já no eletrodo de Níquel, o filme de Ni(OH)_2 foi feito eletroquimicamente com uma corrente catódica de -0,1 mA. Essa deposição foi aplicada durante quatro diferentes tempos: 15, 30, 60 e 120 minutos. Para a quantificação de metanol, a partir da reação de oxidação, foi utilizada a cronoamperometria aplicando-se um potencial de $0,435 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ e os dados foram tomados pela técnica do “ponto final”.

O eletrodo de Platina modificado suportado com nujol não apresentou a região do Ni^{3+} , quando caracterizado por voltametria cíclica, não podendo ser utilizado na quantificação do analito, pois a oxidação do Ni(OH)_2 está relacionada com a do metanol. O eletrodo modificado suportado com acetato de polivinila apresentou uma resistência elétrica maior do que o eletrodo de platina pura, detectando assim correntes mais altas, porém quantificando uma concentração menor de metanol. Dentre os eletrodos de Níquel modificados, o que teve tempo de eletrodeposição de 120 minutos apresentou um filme de baixa aderência e que não pode ser utilizado enquanto que os eletrodos depositados nos demais tempos foram os mais sensíveis à reação de oxidação do metanol quando comparados ao eletrodo base metálico.

O conjunto dos dados obtidos confirma que se pode considerar como promissor o uso de hidróxido de níquel eletrodepositado em Níquel como uma forma alternativa e de baixo custo à eletrocatalise da reação de oxidação de metanol na utilização como material anódico em DMFC em meio alcalino.

1 - Introdução

Estudos eletrocatalíticos se referem, genericamente, ao efeito da natureza do material, do qual o eletrodo é feito, e sobre a cinética de uma reação eletroquímica. O eletrodo de trabalho serve, geralmente, como um aceitador ou doador de elétrons e participa do processo através de etapas de adsorção de reagentes e/ou intermediários (TICIANELLI, 2005). Porém, com o avanço das pesquisas, o eletrodo de trabalho ganhou uma importância maior sendo alterado de diversas formas para uma maior participação na reação e assim melhoraria em seus aspectos, como aumentar a sensibilidade à substância de interesse e a velocidade de reação. Ambos os fatores dependem do tamanho da área superficial e da composição química presente no eletrodo de trabalho (BRAUNCHWEIGA, 2013).

Dessa forma, as possibilidades de alterações químicas em eletrodos de trabalho foram uma necessidade. O termo eletrodo quimicamente modificado refere a eletrodos que sofrem alterações químicas em sua constituição ou superfície a fim de melhorar a sensibilidade e seletividade em relação ao material de interesse (KUBOTA, 2002). Sua principal função é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo o desenvolvimento destes eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse.

Nas últimas décadas, as reações eletrocatalíticas têm despertado grande interesse dos pesquisadores (ASGARI, 2012; BRAUNCHWEIGA, 2013; DANAEAA, 2008). Essas reações estão relacionadas a novas fontes de energia, como por exemplo, as células a combustível de metanol direto (DMFC) (FERREIRA, 2010). Essas células utilizam platina como eletrodo de trabalho (BRAUNCHWEIGA, 2013), que é um metal que possui alto valor de mercado. Assim, esforços na busca de eletrodos quimicamente modificados com materiais de menor custo e mais eficazes se tornam interessantes no intuito de substituir a platina para que possam ser usados como eletrodos no processo de oxidação de metanol.

1.1 Eletrodo quimicamente modificado

O eletrodo quimicamente modificado possui em sua composição duas partes: um eletrodo base e uma camada do material modificador químico, que é chamado de mediador eletroquímico. São diversas as vantagens deste eletrodo, destacando-se as interações seletivas

e a pré-concentração de um analito na camada modificadora, a eletrocatalise das reações redox de um analito com transferência lenta de elétrons sobre o eletrodo base, a permeseletividade com o uso de membranas para a inibição de interferentes eletroativos, a detecção eletroquímica de analitos iônicos não-redox, a incorporação de biomoléculas, particularmente enzimas, no desenvolvimento de biossensores e, a incorporação de monocamadas em grupamentos pré-definidos em eletrodos auto-arranjados (VIEIRA, 2007).

A forma de preparação de um eletrodo quimicamente modificado é determinada pelas características analíticas do analito, ou seja, o mediador eletroquímico deve interagir bem com o mesmo e assim apresentar elevada razão sinal-ruído e reprodutibilidade. O material que funciona como eletrodo base deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser apropriado ao método de imobilização a ser utilizado. Entre os materiais mais usados como eletrodo base estão: ouro, platina, carbono vítreo e fibras de carbono. Por existir uma vasta gama de materiais e a possibilidade de combiná-los, o uso desses dispositivos proporciona um grande campo de atuação (FERREIRA, 2010).

Os principais métodos para a formação de eletrodos quimicamente modificados ocorrem a partir de:

1. Ligações covalentes: Neste método, o modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. Superfícies de carbono apresentam grupos óxidos funcionais tais como álcoois (fenóis), ácidos carboxílicos, cetonas (quinonas) e anidridos, resultantes da oxigenação de átomos de carbono do plano vertical, contendo ligações incompletas. Estas funções, cuja concentração pode ser aumentada através de reações de oxidação, são passíveis de derivatização. Portanto, a modificação de superfícies de carbono, via ligação covalente do modificador, tem sido em grande parte baseada na manipulação da reatividade destes grupos funcionais, frente a reagentes como aminas, organosilanos, cloreto de tionila, cloreto cianúrico, entre outros. Os eletrodos modificados via ligação covalente são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar (SOUZA,1997; KUBOTA, 2002).

2. Adsorção, ou mais apropriadamente quimisorção: foi o processo pioneiro e é a maneira mais simples de fixar um modificador ao substrato do eletrodo base. Consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado, e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo à esta solução. Pode também envolver a disposição desta solução, por exemplo com o auxílio de uma micro-pipeta, sobre a superfície a ser modificada, com posterior evaporação

do solvente. Eletrodos de carbono apresentam uma particular capacidade de quimissorver reagentes que possuam sistemas de elétrons π estendidos, como por exemplo, compostos orgânicos aromáticos. Embora simples, esta técnica apresenta a desvantagem de produzir eletrodos quimicamente modificados com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que limita a faixa de resposta linear. Além disso, em se tratando do fenômeno de adsorção de um processo em equilíbrio, inevitavelmente ocorrerá desorção do modificador para o meio, durante sua utilização, o que redundará em perda de reprodutibilidade e, portanto, a vida útil do eletrodo (SOUZA,1997; KUBOTA, 2002).

3. Formação de compósitos: Um compósito é uma mistura de componentes com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas em sua composição, portanto outra forma de preparar um eletrodo quimicamente modificado é simplesmente misturar o agente modificador com o substrato do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de carbono, etc.), tais como: eletrodos de pasta de carbono, de grafite-epóxi e de pastilhas. Consiste em misturar o carbono em pó à uma solução adequada do agente modificador. Após a evaporação do solvente, as partículas de carbono ficam recobertas pelo modificador. Isto resulta numa distribuição mais homogênea deste último. Em ambos os casos, também pode ocorrer perda gradual do modificador para a solução de medida, prejudicando a reprodutibilidade (SOUZA,1997; KUBOTA, 2002).

4. Recobrimento com membranas poliméricas: ao contrário da modificação por adsorção ou por formação de ligação covalente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas (1 a 20.000) da espécie ativa na superfície modificada, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica. Dependendo da aplicação, pode ser escolhido um polímero eletroativo (se o objetivo é uma eletrocatalise), quimicamente ativo (propriedades ligante ou de troca iônica para pré-concentração), ou inerte (apenas exclusão de interferentes). Os filmes eletroativos se subdividem em duas categorias principais, que dependem de como o centro redox é imobilizado: polímeros redox, se o centro redox é parte do esqueleto polimérico; e polímeros de troca iônica, se o componente redox ativo é um contra-íon de um filme poli-iônico como polivinilpiridina ou Nafion[®]. A cobertura polimérica pode ser obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados, ou através de polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. Neste último caso, o recobrimento polimérico pode ser obtido via eletropolimerização ou por meio de métodos não eletroquímicos como por

exemplo, polimerização ativada por plasma, fotoinduzida por ultravioleta ou polimerização de organossilanos (SOUZA,1997; KUBOTA, 2002).

5. Materiais inorgânicos: Estes formam praticamente uma nova categoria de eletrodos quimicamente modificados. Dentre as matrizes inorgânicas utilizadas, estão sílica-gel, óxidos, hidróxidos, fosfatos metálicos, zeólitas e outros tipos. Óxidos mistos permitem a introdução de altas concentrações de metais de transição nestes materiais, promovendo homogeneidade na matriz e permitindo a obtenção de matérias com alta pureza e alta concentração destes metais na superfície dos eletrodos. Dentro desta classe tem destaque o uso de fosfato de zircônio que é muito conhecido devido a sua alta capacidade de troca-iônica e de suas propriedades de condutividade elétrica (KUBOTA, 2002).

Um dos elementos mais utilizados em matrizes de materiais inorgânicos é o níquel, por ser encontrado em abundância na natureza, ser economicamente viável e ter baixa toxicidade (MIAO, 2014). O Níquel puro tem sido comumente usado como eletrocatalisador para os processos redox em reações de síntese orgânica. Um dos mais importantes usos do Níquel como catalisador é na oxidação de alcoóis (DANAEE, 2008). O comportamento deste metal em solução alcalina tem sido estudado utilizando a técnica de voltametria cíclica e indica a presença de vários derivados químicos na superfície, dependendo do potencial e do período de envelhecimento do eletrodo. O derivado mais importante formado em solução alcalina é o hidróxido de Níquel e o mesmo tem sido investigado por diversos pesquisadores (VIDOTTI, 2009; HUTTON, 2011) por possuir características eletroquímicas interessantes como por exemplo sua mobilidade estrutural.

1.2 – Hidróxido de Níquel

O hidróxido de níquel possui uma célula unitária do tipo brucita, empacotada em uma distribuição em lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), apresentando distintas variedades estruturais, tanto no estado reduzido como no oxidado, de acordo com a ordenação destas lamelas. Basicamente, pode-se apresentar sob dois polimorfos, denominados α e β , cuja diferença estrutural é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico γ para a estrutura β e desordenado para a estrutura α , sendo que neste último, moléculas de água e ânions ocupam os espaços entre as camadas. Usualmente, a fase β (II)/ β (III) representa o

material clássico na aplicação em baterias comerciais; entretanto, o α -Ni(OH)₂, por possuir maior desordem e distanciamento entre as lamelas, possui melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase β , uma vez que desta forma há uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, além da facilidade de difusão iônica (VIDOTTI, 2010). Um esquema que representa as reações eletroquímicas do hidróxido de níquel e das suas diferentes formas cristalinas está apresentado na figura 1.

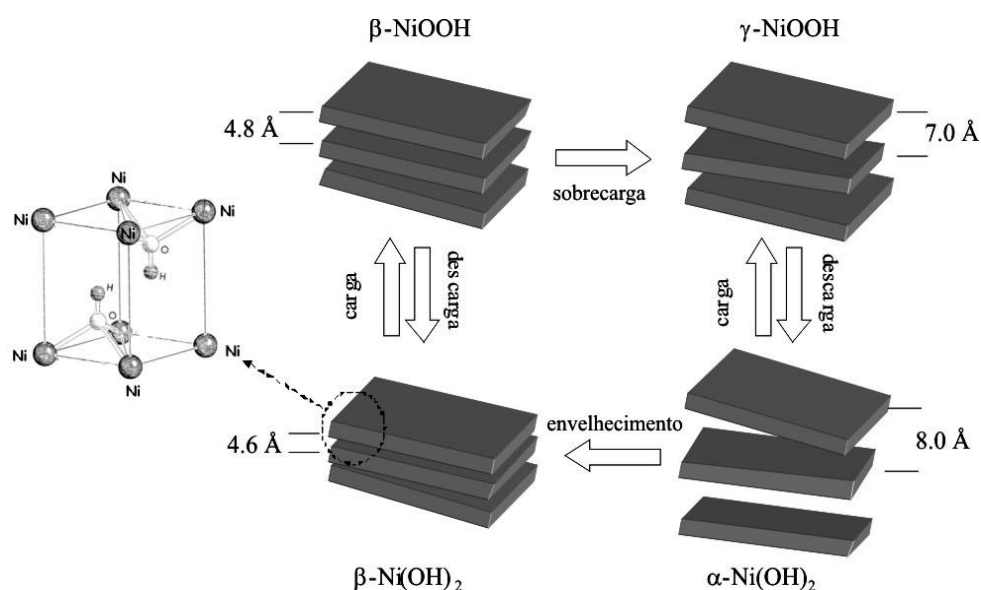
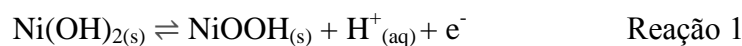


Figura 1: Diagrama de Bode que descreve as diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel; no detalhe a estrutura do tipo brucita (VIDOTTI, 2010).

Esse diagrama descreve que o Ni(OH)₂ e seu composto oxidado NiOOH podem ambos existir em duas diferentes estruturas, diferenciadas pela organização entre as lamelas. O α -Ni(OH)₂ é altamente desorganizado, possuindo uma distância interlamelar de 8 Å, diferente das distâncias encontradas para as estruturas β e γ com valores de 4,6 e 7 Å, respectivamente. A fase α -Ni(OH)₂ é convertida em β durante a ciclagem contínua, perdendo parte da capacidade de carga. Além disso, a fase β -Ni(OH)₂ também é convertida na fase γ , durante uma sobrecarga; porém, essa transformação causa um grande estresse mecânico ao hidróxido, pela variação brusca entre a distância inter lamelar, provocando sua irreversibilidade (VIDOTTI, 2010).

As reações eletroquímicas que envolvem as fases do hidróxido de níquel possuem o processo de troca iônica, onde íons são inseridos e expelidos da matriz do material para que se obtenha um balanço de cargas elétricas. A reação que descreve o comportamento das fases é a seguinte:

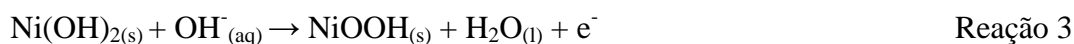


Porém, as diferentes fases do hidróxido de níquel apresentam diferentes comportamentos eletroquímicos. Desta forma, a fase α -Ni(OH)₂ por apresentar maiores espaços lamelares e mais desordenados possui um comportamento eletroquímico com uma maior capacidade de carga, se comparado com o da fase β -Ni(OH)₂, uma vez que os processos de troca iônica são mais favorecidos. (VIDOTTI, 2010)

A abordagem principal para a eletrodeposição direta de hidróxido de níquel ao eletrodo base consiste em gerar eletroquimicamente hidroxilas na presença de uma fonte de Ni²⁺. A reação que acontece posteriormente está descrita na reação 2.



O mecanismo de oxidação de alcoóis primários por hidróxido de níquel foi proposto por Fleishmann e colaboradores (1971):



A primeira etapa (reação 3), corresponde à oxidação, ocorrida na superfície do eletrodo, do hidróxido de níquel a oxi-hidróxido de níquel (NiOOH). Na segunda (reação 4), o álcool é adsorvido na superfície e é oxidado à aldeído pelo NiOOH, que é reduzido e forma novamente Ni(OH)₂ que é prontamente reoxidado devido ao potencial aplicado (DALL'ANTONIA, 2010).

1.3 – Eletrocatalise com eletrodos modificados com Hidróxido de Níquel.

A catálise redox para pequenas moléculas, especialmente orgânicas, é de suma importância em uma vasta variedade de áreas incluindo células a combustível, armazenamento de energia, síntese orgânica, tratamento de água residual e sensores eletroquímicos para medicamentos, comida e análises ambientais. (MIAO, 2014)

Desenvolvimentos recentes na eletrocatalise foram impulsionados pelo progresso na teoria *ab initio* de catálise, que em suas equações não possuem parâmetros empíricos ou semi-

empíricos (sendo derivados diretamente dos princípios teóricos, não incluindo dados experimentais). Esta levou ao desenvolvimento de novos métodos experimentais para o estudo de materiais e superfícies. A síntese de novos materiais catalíticos e a descoberta destes em nanoescala com estruturas de superfície única e arquiteturas geométricas muitas vezes fornecem propriedades de superfície inesperadas, bem como um melhor desempenho eletrocatalítico. Este processo de integração sinérgica entre o desempenho eletrocatalítico e o uso de novos materiais possibilita a quantificação de novas moléculas e o desenvolvimento de novos dispositivos eletrocatalíticos. (BRAUNCHWEIGA, 2013)

Para a formação de nanoestruturas de metais imobilizados, o critério na escolha do potencial de eletrodo e tempo, abre a possibilidade de controlar o tamanho e a cobertura de nanoestruturas eletrodepositadas. A escolha do material do eletrodo, que permite a ligação elétrica para as nanopartículas, também é um fator importante a ser considerado. As propriedades da superfície deve ser tal que a forte interação nanopartícula-eletrodo é favorecida (HUTTON, 2011).

A direta formação de partículas de hidróxido de níquel *in situ* sobre o eletrodo de interesse é uma técnica simples para formar o eletrodo quimicamente modificado. Eletrodos de carbono vítreo modificados com diferentes compostos de níquel, inclusive o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, foram testados em muitas reações de interesse, tais como a detecção amperométrica de hidratos de carbono, aminas e aminoácidos, oxidação eletrocatalítica de álcool e peróxido de hidrogênio relacionado ao desenvolvimento na tecnologia de células a combustível e a redução de CO_2 , o gás responsável pelo efeito estufa (EL-SHAFEI, 1999).

Como se pode observar, os eletrodos quimicamente modificados podem ser feitos de diferentes formas com diferentes empregos. Eletrodos com hidróxido de Níquel possuem uma vasta gama de aplicação e um baixo custo comercial, comparado com o eletrodo comumente usado de platina. Neste trabalho, os eletrodos quimicamente modificados serão desenvolvidos e utilizados para o estudo de oxidação do metanol para possível uso em DMFC.

2 – Objetivo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver eletrodos modificados quimicamente com hidróxido de níquel por eletrodeposição e síntese química utilizando dois diferentes metais como eletrodos base: platina e níquel e avaliar o uso destes na oxidação de metanol. Os filmes obtidos serão caracterizados por voltametria cíclica e os que apresentarem melhores resultados eletroquímicos serão usados na eletrooxidação de metanol em meio básico.

3 – Materiais e Métodos

3.1 – Síntese do Hidróxido de Níquel

A síntese de hidróxido de níquel foi realizada a partir de uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (VETEC) 3 mol L^{-1} em meio alcalino ($\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e a mesma foi levada a secar obtendo-se um sólido verde ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). O material obtido foi caracterizado por difração de raios X em 2θ padrão (0° a 80°) com uma fonte $\text{Cu}_{K\alpha}$ no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Química da UFRJ.

3.2 – Preparação dos Eletrodos de Platina.

Os eletrodos quimicamente modificados utilizando platina como eletrodo base foi confeccionado a partir de um eletrodo de platina (ANALYSER) previamente desengordurado com acetona. A este foi recoberto por um filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sintetizado quimicamente, através da prensagem manual. Foram realizados três diferentes tipos de composições:

- 1) 60% de hidróxido de níquel e 40% de grafite;
- 2) 60% de hidróxido de níquel, 30% de grafite e 10% de Nujol;
- 3) 60% de hidróxido de níquel, 30% de grafite e 10% de acetato de polivinila.

3.3 – Preparação do Eletrodo de Níquel

O eletrodo base de Níquel metálico foi confeccionado no laboratório. O eletrodo foi montado a partir de um paralelepípedo de Níquel com as dimensões de $0,5 \times 2 \text{ cm}$, polido e desengordurado com acetona, conectado a um fio de cobre de forma que o sistema transmitisse um contato elétrico. O Níquel foi colocado dentro de um tubo de PVC com o fundo fechado, onde foi preenchido com resina epóxi, servindo assim como um molde. Após alguns dias, com a resina seca, o PVC foi retirado, e o sistema final consistiu de uma camada de resina circular envolvendo as partes laterais do Níquel e expondo somente a face do metal.

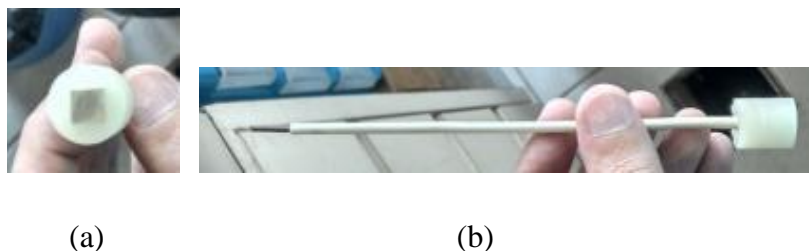


Figura 2: Fotografias do eletrodo de Níquel metálico preparado em laboratório (a) vista frontal; (b) vista lateral.

3.3.1 – Eletrodo de Níquel Quimicamente Modificado com Hidróxido de Níquel

O eletrodo de Níquel preparado foi lixado e desengordurado com acetona e, em seguida, foi submerso em uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O filme de hidróxido de níquel foi depositado eletroquimicamente, utilizando a técnica de cronopotenciometria, onde uma corrente fixa em $-0,1 \text{ mA}$ é aplicada e obtêm-se respostas em potencial na forma de um gráfico de potencial x tempo. Os tempos de deposição foram de 15, 30, 60 e 120 minutos.

3.3.2 – Caracterização dos Filmes de Hidróxido de Níquel

Os filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eletrodepositados no eletrodo de Níquel foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , na faixa de potencial de $-0,8$ a $0,8 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, com a célula eletrolítica contendo solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, contra eletrodo de platina e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 128N, Autolab.

3.4 – Determinação de Metanol

Para a determinação do metanol (VETEC), foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, os eletrodos metálicos e os quimicamente modificados com hidróxido de níquel como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e Ag/AgCl como referência, em uma solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A técnica eletroquímica utilizada para a quantificação do metanol foi a cronoamperometria, onde se aplica um potencial fixo e se obtêm respostas em corrente na forma de um gráfico de corrente x tempo. O potencial aplicado foi de $0,435$

$V_{Ag/AgCl}$ durante 60 segundos, e os valores de corrente foram determinados pelo método do “ponto final”. Cada ponto, na curva de calibração, com concentração definida de metanol foi realizada em triplicata em todos os eletrodos citados.

3.5 – Tratamento estatístico

3.5.1 – Avaliação da linearidade do método

Esta avaliação tem como objetivo principal verificar a capacidade de um método analítico de gerar resultados proporcionais a concentração do analito em questão, dentro de uma faixa analítica específica, tornando-se possível relacionar a resposta do equipamento à concentração (AMADO, 2010). As representações algébricas capazes de relacionar de maneira linear a resposta do equipamento (y) e a concentração do analito (x) estão descritas na equação 1:

$$y = a + b * x \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde a é o coeficiente linear da reta e b o coeficiente angular. A forma da relação entre x e y depende da natureza do método de determinação no qual o equipamento em estudo é utilizado. Esta equação obtida foi utilizada para o cálculo do valor teórico esperado para cada concentração de metanol e assim começar o tratamento estatístico dos resultados.

3.5.2 – Desvio padrão e Variância

O desvio padrão mostra o quanto de variação ou "dispersão" existe em relação à média e a variância é uma medida da sua dispersão estatística, indicando quão longe em geral os seus valores se encontram do valor esperado.

3.5.3 – Teste de Grubbs

Este teste foi utilizado para o refinamento dos resultados, ou seja, eliminar os resultados discrepantes. O mesmo é um cálculo matemático onde o valor obtido experimentalmente é subtraído da média e dividido pelo desvio padrão (equação 2), e este resultado obtido é comparado a uma tabela (a), que está em anexo. Ao analisar a tabela,

observa-se que os dados obtidos neste trabalho que apresentam resultados, em módulo, para o teste de grubbs acima de 1,155, resultado estipulado para triplicatas, são rejeitados.

$$G = (Y_{(x)} - Y_{\text{med}}) / S \quad \text{Equação 2}$$

Onde G é o teste de Grubbs, $Y_{(x)}$ a corrente obtida experimentalmente, Y_{med} o valor de corrente médio e S o desvio padrão.

3.5.4 – Limite de detecção e quantificação

O cálculo do limite de detecção (LD), que é a menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e do limite de quantificação (LQ) que é a menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão, pelo método utilizado, foram calculados para o uso do eletrodo de platina. Os cálculos desses limites foram realizados utilizando os resultados dos ensaios obtidos para as leituras eletroquímicas da solução sem metanol (branco). O LD é a soma da média dos valores de corrente (Y_{Branco}) com três vezes o desvio padrão (S_{branco}), e o LQ é três vezes o LD, ambos possuem a mesma unidade dos resultados de corrente obtidos no ensaio, que é o Ampère (A). Conforme mostrado nas equações 3 e 4 (AMADO, 2010).

$$LD = Y_{\text{Branco}} + (3 \times S_{\text{branco}}) \quad \text{Equação 3}$$

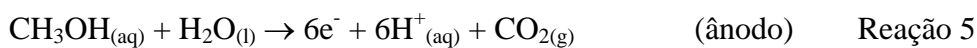
$$LQ = 3 \times LD \quad \text{Equação 4}$$

4 – Resultados e discussão

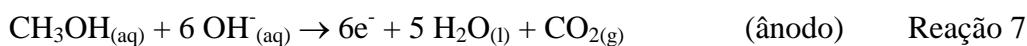
A primeira parte deste trabalho foi estudar o comportamento dos eletrodos de trabalho de platina com e sem o mediador eletroquímico a partir da construção de curvas de calibração utilizando a técnica de cronoamperometria. Este potencial foi escolhido por já ter sido utilizado na literatura (CURILAZO, 2007). Os valores obtidos para as curvas foram coletados e submetidos ao tratamento estatístico.

4.1 – Eletrodos de Platina

O eletrodo de trabalho composto de platina é utilizado frequentemente em DMFC. A mesma serve como suporte onde ocorre a adsorção do metanol e de intermediários até que a reação de oxidação esteja terminada. Esta reação pode ser incompleta e gerar como subproduto CO, que quando adsorvido gera o envenenamento do eletrodo, pois é necessária a aplicação de um alto potencial para oxidá-lo a CO₂. Esta adsorção indesejada torna o eletrodo ineficiente ao longo do tempo e assim comercialmente inviável (FERREIRA, 2010; SALGADO, 2004). O esquema de reações a seguir mostra como o metanol é oxidado na DMFC (PAULINO, 2006).



As reações que ocorrem na célula eletroquímica deste trabalho são semelhantes as reações 5 e 6, porém ocorrem em meio básico e estão representadas nas reações 7 e 8.



Os resultados obtidos, após o tratamento estatístico, para a oxidação de metanol utilizando eletrodo de platina sem modificação estão representados na figura 3.

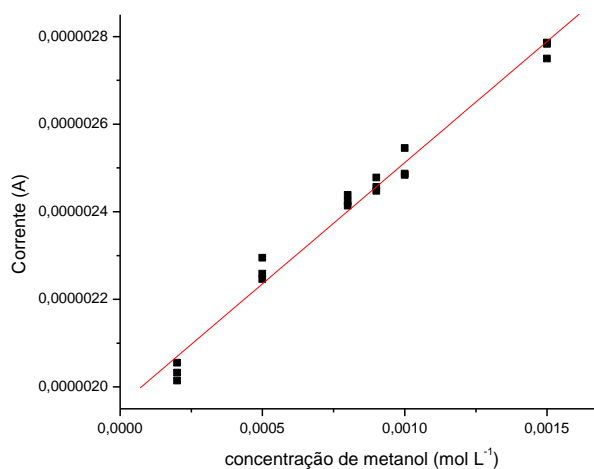


Figura 3: Curva de calibração para oxidação de metanol medido com o eletrodo de platina.

Pode-se observar que o gráfico apresenta uma boa linearidade apresentando uma equação de reta de $y = 6,00 \times 10^{-4} x + 2,00 \times 10^{-6}$ com um bom coeficiente de correlação linear (R) de 0,992. Na tabela 1, são apresentados os valores obtidos, os desvios padrão, as variâncias e o cálculo do teste de Grubbs. Pode-se observar que os valores de desvio padrão foram baixos, mostrando a sensibilidade do método.

Tabela 1: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol feita em diversas concentrações e medida com eletrodo de platina sem modificação.

\times (mol L ⁻¹)	Y_{reta} (A)	$Y_{(1)}$ (A)	$Y_{(2)}$ (A)	$Y_{(3)}$ (A)	$Y_{\text{média}}$ (A)	S	S ²	G ₍₁₎	G ₍₂₎	G ₍₃₎
$2,00 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-8}$	$4,19 \times 10^{-16}$	-0,963	1,03	-0,0695
$5,00 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-6}$	$2,29 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-8}$	$6,45 \times 10^{-16}$	-0,800	1,12	-0,321
$8,00 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-6}$	$2,41 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-8}$	$1,52 \times 10^{-16}$	-0,165	-0,907	1,07
$9,00 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-6}$	$2,48 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^{-16}$	-0,260	1,10	-0,844
$1,00 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-6}$	$2,48 \times 10^{-6}$	$2,49 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-6}$	$2,50 \times 10^{-6}$	$3,44 \times 10^{-8}$	$1,18 \times 10^{-15}$	-0,621	-0,532	1,15
$1,50 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-6}$	$2,78 \times 10^{-6}$	$2,79 \times 10^{-6}$	$2,75 \times 10^{-6}$	$2,77 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-8}$	$4,13 \times 10^{-16}$	0,501	0,651	-1,15

Os resultados dos ensaios em branco e dos cálculos dos limites de detecção e quantificação para o eletrodo de platina sem o mediador eletroquímico é apresentado na tabela 2.

Os resultados teóricos para o eletrodo de platina foram de $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ($2,06 \times 10^{-6}$ A) para o LD e $7,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ ($6,19 \times 10^{-6}$ A) para o LQ, este último valor maior que a última concentração medida para a curva de calibração ($1,50 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Para este trabalho, o limite de quantificação experimental do método foi o primeiro valor de concentração medido para cada eletrodo.

Tabela 2: Valores de corrente para o ensaio em branco feito com eletrodo de platina sem modificação e resultados para os cálculos dos limites de detecção e quantificação.

Y (A)	Y_{Branco} (A)	S_{Branco}	LD (A)	LD (mol L ⁻¹)	LQ (A)	LQ (mol L ⁻¹)
$1,88 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-6}$	$7,27 \times 10^{-8}$	$2,06 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$6,19 \times 10^{-6}$	$7,00 \times 10^{-3}$
$1,92 \times 10^{-6}$						
$1,85 \times 10^{-6}$						
$1,84 \times 10^{-6}$						
$1,73 \times 10^{-6}$						

A oxidação do metanol utilizando os eletrodos modificados com mediador eletroquímico Ni(OH)_2 obedecem as reações 3 e 4, onde o hidróxido de níquel em meio básico é oxidado a oxihidróxido de níquel, que em seguida se reduz na presença de metanol, que é oxidado a metanal.

Este modificador eletroquímico, Ni(OH)_2 , foi sintetizado e posteriormente caracterizado por difração de raios X. O difratograma está apresentado na figura 4 e mostra uma mistura entre o reagente e o produto. O halo amorfo por volta de 2θ igual a 5° é característico da difração das lamelas formadas no $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e o pico, que possui maior intensidade, centrado em 19° e os de menores intensidade em 33° e 38° são causados pelas unidades cristalinas do mesmo. Os outros picos obtidos devem corresponder ao reagente que ficou impregnado ao sólido final, caracterizado pelos picos centrados em 24° , 29° e 42° .

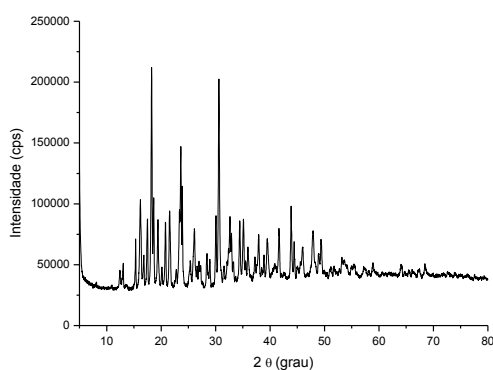
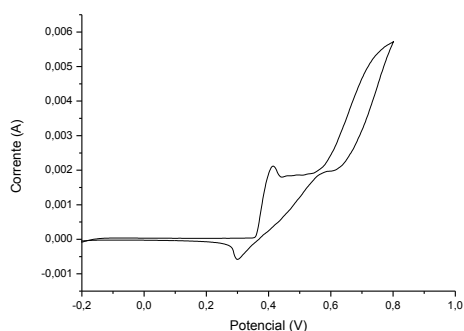
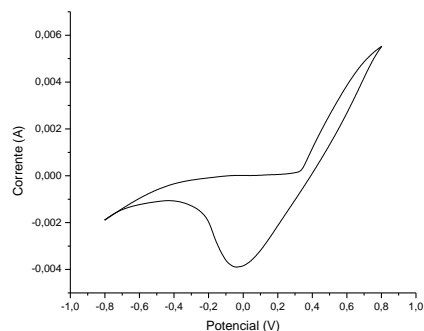


Figura 4: Difratograma de raios X do mediador eletroquímico Ni(OH)_2 sintetizado.

O eletrodo quimicamente modificado com a composição 1, 60% de mediador eletroquímico e 40% de grafite, gerou um filme que apresentou baixa aderência ao eletrodo base não podendo ser utilizado na cela eletrolítica. Os eletrodos quimicamente modificados com hidróxido de níquel utilizando as metodologias de deposição com acetato de polivinila e nujol foram caracterizados por voltametria cíclica. Essa técnica teve como objetivo verificar se houve uma adesão do mediador eletroquímico com a platina a partir da caracterização do Ni(OH)_2 . Os resultados estão apresentados na figura 5.



(1)



(2)

Figura 5: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de platina com Ni(OH)_2 depositado a partir de acetato de polivinila (1) e nujol (2).

Como pode ser observado, o eletrodo feito com acetato de polivinila apresentou em seu gráfico a região conhecida como a do Ni^{3+} , onde se percebe o processo de oxidação $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ em $0,4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e de redução $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ em $0,3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (RITTMAYER, 2013). Esse resultado corrobora ao observado no difratograma, pois o Ni^{2+} do hidróxido é primeiramente oxidado e em seguida reduzido. O eletrodo composto com nujol não apresentou as bandas características de oxidação do Ni(OH)_2 , ou seja, de alguma forma o nujol não permitiu que o processo redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ocorresse.

O impedimento do processo redox feito pelo nujol tem influencia direta nos resultados, pois a oxidação do metanol está relacionada diretamente com a oxidação do níquel (EL-SHAFEI, 1999). Os resultados de corrente para oxidação do metanol, a curva de calibração e o tratamento estatístico para o eletrodo modificado usando acetato de polivinila como selante estão apresentados na figura 6 e na tabela 3, enquanto que para o de nujol, as leituras de corrente foram discrepantes tanto nas análises com a mesma concentração quanto com o aumento delas, não sendo possível obter uma curva de calibração na faixa de concentração avaliada para esses eletrodos. Deste modo, os resultados para este eletrodo não serão reportados neste trabalho.

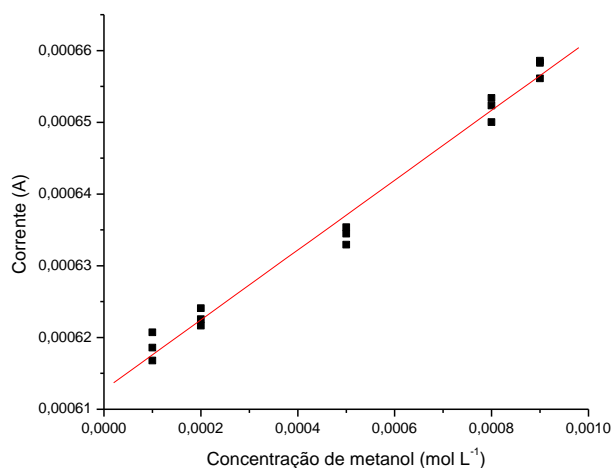


Figura 6: Curva de calibração para oxidação de metanol com o eletrodo de modificado com Ni(OH)₂ suportado com acetato de polivinila.

A curva de calibração apresentou uma boa linearidade, com a seguinte equação de reta $y = 4,87 \times 10^{-2} x + 6,00 \times 10^{-4}$ com um R de 0,992, mostrando que o método proposto como eletrodo modificado é viável na quantificação de metanol.

Tabela 3: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol feita em diversas concentrações e medida com eletrodo de platina com mediador eletroquímico Ni(OH)₂ suportado com acetato de polivinila.

\times (mol L ⁻¹)	Y_{reta} (A)	$Y_{(1)}$ (A)	$Y_{(2)}$ (A)	$Y_{(3)}$ (A)	$Y_{\text{média}}$ (A)	S	S^2	$G_{(1)}$	$G_{(2)}$	$G_{(3)}$
$1,00 \times 10^{-4}$	$6,05 \times 10^{-4}$	$6,19 \times 10^{-4}$	$6,21 \times 10^{-4}$	$6,17 \times 10^{-4}$	$6,19 \times 10^{-4}$	$1,97 \times 10^{-6}$	$3,88 \times 10^{-12}$	-0,0572	1,03	-0,970
$2,00 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-4}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$6,24 \times 10^{-4}$	$6,22 \times 10^{-4}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-12}$	-0,165	1,07	-0,907
$5,00 \times 10^{-4}$	$6,24 \times 10^{-4}$	$6,34 \times 10^{-4}$	$6,35 \times 10^{-4}$	$6,33 \times 10^{-4}$	$6,34 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-12}$	0,165	0,907	-1,07
$8,00 \times 10^{-4}$	$6,39 \times 10^{-4}$	$6,53 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$6,52 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-6}$	$2,95 \times 10^{-12}$	0,853	-1,10	0,248
$9,00 \times 10^{-4}$	$6,44 \times 10^{-4}$	$6,58 \times 10^{-4}$	$6,59 \times 10^{-4}$	$6,56 \times 10^{-4}$	$6,58 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-12}$	0,459	0,688	-1,15

Os resultados teóricos para o LD e o LQ para o eletrodo modificado com Ni(OH)₂ suportado com acetato de polivinila foram de $5,14 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ($6,25 \times 10^{-4}$ A) para o LD e $2,61 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ ($1,87 \times 10^{-3}$ A) para o LQ. As concentrações avaliadas nesse trabalho foram menores que as calculadas como LD e LQ, mostrando que a metodologia proposta consegue quantificar com uma boa confiabilidade, como pode ser visto pelo valor de R, baixas concentrações de metanol. Os valores para este cálculo estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Valores de corrente para o ensaio em branco feito com eletrodo de platina modificado com Ni(OH)₂ suportado com acetato de polivinila e resultados para os cálculos dos LD e LQ.

Y (A)	Y _{Branco} (A)	S	LD (A)	LD (mol L ⁻¹)	LQ (A)	LQ (mol L ⁻¹)
$5,89 \times 10^{-4}$	$5,94 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-5}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$5,14 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-2}$
$6,10 \times 10^{-4}$						
$5,98 \times 10^{-4}$						
$5,88 \times 10^{-4}$						
$5,84 \times 10^{-4}$						

Comparando as curvas de calibração dos eletrodos de platina com o eletrodo modificado com acetato de polivinila, pode-se observar que os R são equivalentes (0,992). Porém, o eletrodo de platina obteve valores de corrente na ordem de grandeza de 10⁻⁶ A, enquanto que o eletrodo modificado com acetato de polivinila, na ordem de 10⁻⁴ A, indicando que o eletrodo suportado possui uma menor sensibilidade ao metanol. Este fato deve ter ocorrido devido à resistência elétrica do acetato de polivinila no filme com hidróxido de níquel. Porém, o eletrodo modificado pode detectar a reação de oxidação do metanol em uma concentração menor (1,00 × 10⁻⁴ mol L⁻¹) em relação ao eletrodo sem modificação (2,00 × 10⁻⁴ mol L⁻¹), devido a uma sinergia da platina e do mediador eletroquímico (Ni(OH)₂) na reação de oxidação do metanol.

4.2 – Eletrodos de Níquel Metálico

A oxidação do metanol também foi avaliada usando o eletrodo de Níquel metálico com ou sem a deposição de um filme de hidróxido de níquel como mediador eletroquímico.

Para o eletrodo de Níquel metálico, a voltametria cíclica (figura 7) apresentou a região redox característica do Ni³⁺, onde está configurado o processo redox Ni²⁺/Ni³⁺, indicando que a detecção da oxidação do metanol que ocorre a partir da redução de Ni³⁺ poderá ser efetuada.

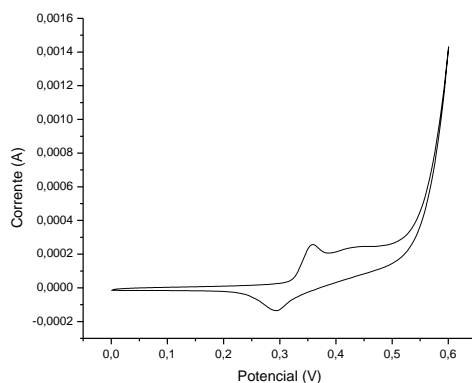


Figura 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de Níquel metálico.

A curva de calibração (figura 8) para a quantificação de metanol utilizando o eletrodo de Níquel metálico apresentou uma boa linearidade, tendo como equação de reta, $y = 4,80 \times 10^{-3} x + 5,00 \times 10^{-5}$ e um R de 0,996. Mais uma vez, o teste de Grubbs foi utilizado para excluir os valores discrepantes e selecionar os valores válidos. Os resultados obtidos e o tratamento estatístico estão apresentados na tabela 5.

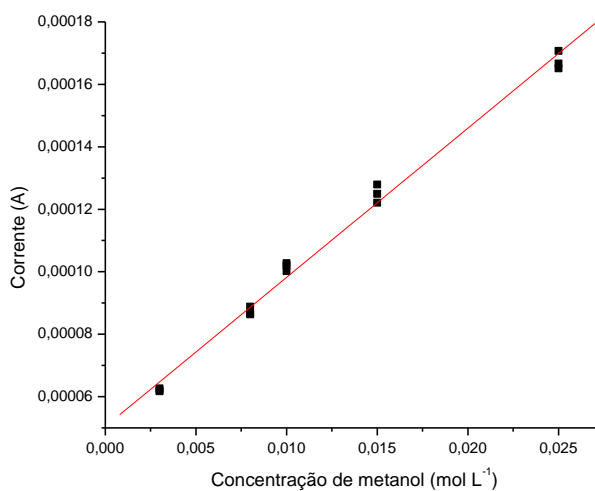


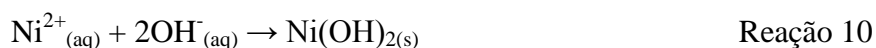
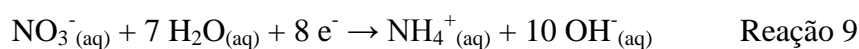
Figura 8: Curva de calibração para a oxidação de metanol com o eletrodo de Níquel.

Tabela 5: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol com eletrodo de Níquel.

x (Mol/L)	Y reta (A)	Y (1) (A)	Y (2) (A)	Y (3) (A)	Y média (A)	S	S ²	G (1)	G (2)	G(3)
$3,00 \times 10^{-3}$	$6,44 \times 10^{-5}$	$6,17 \times 10^{-5}$	$6,26 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	$6,21 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-7}$	$2,17 \times 10^{-13}$	-0,873	1,09	-0,218
$8,00 \times 10^{-3}$	$8,84 \times 10^{-5}$	$8,88 \times 10^{-5}$	$8,68 \times 10^{-5}$	$8,63 \times 10^{-5}$	$8,73 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-6}$	$1,81 \times 10^{-12}$	1,13	-0,386	-0,749
$1,00 \times 10^{-2}$	$9,80 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$1,75 \times 10^{-12}$	0,831	-1,11	0,278
$1,5 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-6}$	$8,32 \times 10^{-12}$	1,01	-0,0175	-0,991
$2,5 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-6}$	$8,35 \times 10^{-12}$	1,11	-0,274	-0,834

Os eletrodos modificados a partir do eletrodo de Níquel foram construídos utilizando uma técnica eletroquímica chamada cronopotenciometria, onde uma corrente de -0,1 mA foi aplicada durante um certo intervalo de tempo formando assim um filme eletrodepositado.

Este procedimento é chamado de eletrodeposição catódica e ocorre a partir de uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A redução do nitrato a amônio produz hidroxilas aumentando o pH na superfície do eletrodo. Dessa maneira, os íons metálicos reagem com essas hidroxilas acarretando na precipitação do hidróxido de níquel conforme as reações 9 e 10 (CURILAZO, 2007).



Quanto maior o tempo de reação, maior é a quantidade de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depositado na superfície do eletrodo e assim, uma maior espessura do filme. O eletrodo modificado com hidróxido de níquel eletrodepositado com o tempo de 120 minutos foi muito espesso e não apresentou boa aderência, desprendendo da superfície do metal quando colocado em contato com o eletrólito e, desta forma, não se tornou um eletrodo durável. Assim, não se pode obter respostas eletroquímicas para este tempo de deposição. Os filmes depositados nos tempos de 15, 30 e 60 minutos não apresentaram estes problemas e puderam ser utilizados como eletrodos de trabalho na reação de oxidação do metanol.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de níquel modificados com os três diferentes tempos apresentaram as bandas da reação redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e pode ser vistos na figura 9.

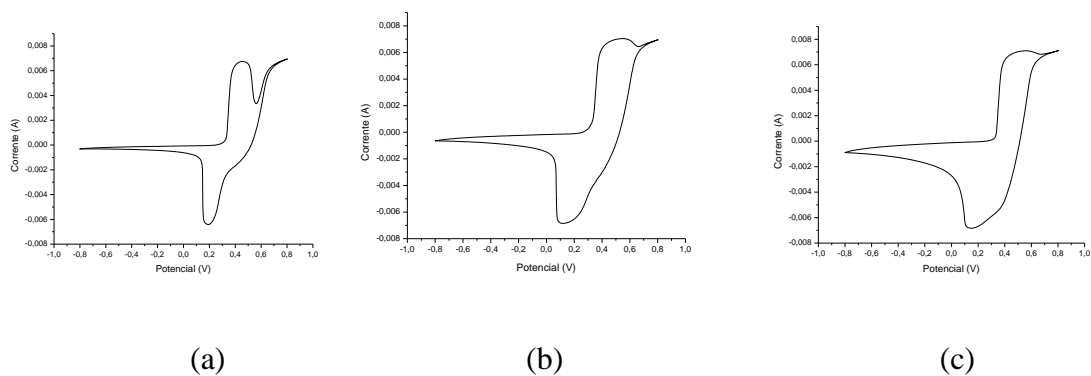


Figura 9: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Níquel modificados com filmes eletrodepositados de Ni(OH)_2 nos seguintes tempos: (a) 15, (b) 30 e (c) 60 minutos.

Nos filmes eletrodepositados, foram observados que após a ciclagem, houve uma mudança na coloração do filme de verde (Ni(OH)_2) para preto devido a redução a níquel (Ni(OOH)) (TORRESI, 2013), como pode ser visto pelas fotografias da superfície do eletrodo que estão apresentados na figura 10. Esta cor negra não se desfaz, indicando que na voltametria cíclica a fase α do hidróxido de níquel se converte na β e posteriormente se oxida a $\gamma\text{-NiOOH}$. Este processo faz com que haja um estresse na estrutura do mediador eletroquímico fazendo com que a reação de oxidação se torne um processo irreversível. A reação de redução do $\gamma\text{-NiOOH}$ só se torna possível com a presença do metanol no meio, e assim pode ser detectada a reação de oxidação do álcool.

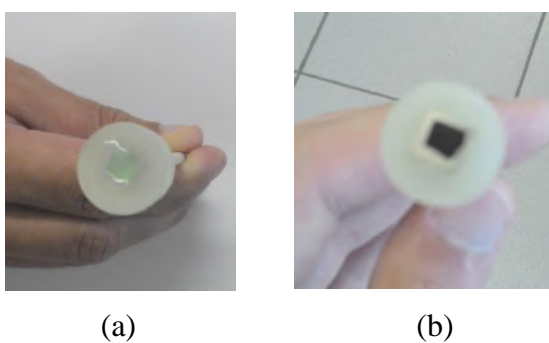


Figura 10: Fotografia da superfície do eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH)_2 depositado antes (a) e depois (b) da ciclagem eletroquímica.

Os resultados obtidos e o tratamento estatístico para os três eletrodos de níquel modificados estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Valores de corrente experimental e teórico, desvio padrão, variância e teste de Grubbs para reação de oxidação do metanol feita em diversas concentrações com eletrodo de Níquel com filmes de Ni(OH)₂ eletrodepositados durante 15, 30 e 60 minutos.

x (Mol/L)	Y reta (A)	Y (1) (A)	Y (2) (A)	Y (3) (A)	Y média (A)	S	S ²	G (1)	G (2)	G(3)
15 minutos										
5,00× 10 ⁻⁴	7,92× 10 ⁻⁵	8,26× 10 ⁻⁵	8,34× 10 ⁻⁵	8,47× 10 ⁻⁵	8,36× 10 ⁻⁵	1,06× 10 ⁻⁶	1,13× 10 ⁻¹²	-0,909	-0,163	1,07
8,00× 10 ⁻⁴	9,07× 10 ⁻⁵	8,78× 10 ⁻⁵	8,96× 10 ⁻⁵	8,86× 10 ⁻⁵	8,87× 10 ⁻⁵	9,00× 10 ⁻⁷	8,10× 10 ⁻¹³	-0,994	1,01	-0,0113
9,00× 10 ⁻⁴	9,46× 10 ⁻⁵	9,80× 10 ⁻⁵	9,60× 10 ⁻⁵	9,61× 10 ⁻⁵	9,67× 10 ⁻⁵	1,10× 10 ⁻⁶	1,22× 10 ⁻¹²	1,15	-0,618	-0,535
1,00× 10 ⁻³	9,84× 10 ⁻⁵	1,08× 10 ⁻⁴	1,05× 10 ⁻⁴	1,08× 10 ⁻⁴	1,07× 10 ⁻⁴	1,72× 10 ⁻⁶	2,97× 10 ⁻¹²	0,496	-1,15	0,655
1,50× 10 ⁻³	1,18× 10 ⁻⁴	1,20× 10 ⁻⁴	1,23× 10 ⁻⁴	1,23× 10 ⁻⁴	1,22× 10 ⁻⁴	1,84× 10 ⁻⁶	3,39× 10 ⁻¹²	-1,15	0,602	0,552
2,00× 10 ⁻³	1,37× 10 ⁻⁴	1,39× 10 ⁻⁴	1,38× 10 ⁻⁴	1,39× 10 ⁻⁴	1,39× 10 ⁻⁴	5,66× 10 ⁻⁷	3,21× 10 ⁻¹³	1,04	-0,952	-0,0901
30 minutos										
8,00× 10 ⁻⁴	1,08× 10 ⁻⁴	1,11× 10 ⁻⁴	1,10× 10 ⁻⁴	1,08× 10 ⁻⁴	1,09× 10 ⁻⁴	1,47× 10 ⁻⁶	2,17× 10 ⁻¹²	0,807	0,310	-1,12
9,00× 10 ⁻⁴	1,12× 10 ⁻⁴	1,16× 10 ⁻⁴	1,17× 10 ⁻⁴	1,16× 10 ⁻⁴	1,16× 10 ⁻⁴	1,88× 10 ⁻⁷	3,55× 10 ⁻¹⁴	0,260	0,844	-1,10
1,00× 10 ⁻³	1,16× 10 ⁻⁴	1,19× 10 ⁻⁴	1,21× 10 ⁻⁴	1,20× 10 ⁻⁴	1,20× 10 ⁻⁴	9,79× 10 ⁻⁷	9,59× 10 ⁻¹³	-0,872	1,09	-0,218
1,50× 10 ⁻³	1,33× 10 ⁻⁴	1,36× 10 ⁻⁴	1,37× 10 ⁻⁴	1,38× 10 ⁻⁴	1,37× 10 ⁻⁴	1,24× 10 ⁻⁶	1,53× 10 ⁻¹²	-0,886	-0,197	1,08
2,00× 10 ⁻³	1,51× 10 ⁻⁴	1,54× 10 ⁻⁴	1,55× 10 ⁻⁴	1,52× 10 ⁻⁴	1,54× 10 ⁻⁴	1,25× 10 ⁻⁶	1,57× 10 ⁻¹²	-0,0651	1,03	-0,965
60 minutos										
5,00× 10 ⁻⁴	3,17× 10 ⁻⁴	3,28× 10 ⁻⁴	3,28× 10 ⁻⁴	3,26× 10 ⁻⁴	3,27× 10 ⁻⁴	9,60× 10 ⁻⁷	9,22× 10 ⁻¹³	0,593	0,561	-1,15
8,00× 10 ⁻⁴	3,27× 10 ⁻⁴	3,34× 10 ⁻⁴	3,35× 10 ⁻⁴	3,34× 10 ⁻⁴	3,34× 10 ⁻⁴	6,16× 10 ⁻⁷	3,80× 10 ⁻¹³	0,165	0,906	-1,07
9,00× 10 ⁻⁴	3,31× 10 ⁻⁴	3,40× 10 ⁻⁴	3,38× 10 ⁻⁴	3,37× 10 ⁻⁴	3,38× 10 ⁻⁴	1,82× 10 ⁻⁶	3,32× 10 ⁻¹²	1,07	-0,178	-0,898
1,00× 10 ⁻³	3,34× 10 ⁻⁴	3,45× 10 ⁻⁴	3,44× 10 ⁻⁴	3,42× 10 ⁻⁴	3,44× 10 ⁻⁴	1,48× 10 ⁻⁶	2,19× 10 ⁻¹²	1,03	-0,0616	-0,967
1,50× 10 ⁻³	3,51× 10 ⁻⁴	3,60× 10 ⁻⁴	3,61× 10 ⁻⁴	3,61× 10 ⁻⁴	3,61× 10 ⁻⁴	4,32× 10 ⁻⁷	1,87× 10 ⁻¹³	-1,14	0,686	0,460

A curva de calibração do eletrodo de Níquel modificado com Ni(OH)₂ eletrodepositado durante o tempo de 15 minutos está representado na figura 11 e apresentou a seguinte equação de reta: $y = 0,0384x + 6,00 \times 10^{-5}$, e um R de 0,984.

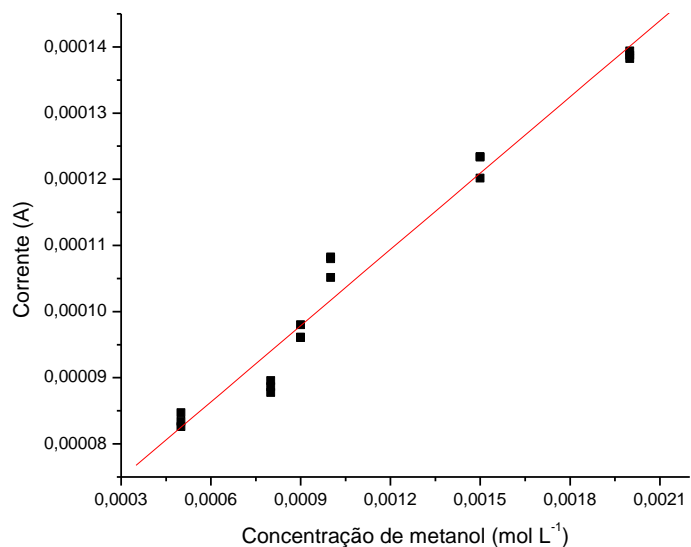


Figura 11: Curva de calibração para o eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH)₂ eletrodepositado durante 15 minutos.

Para o eletrodo de Níquel modificado com Ni(OH)₂ eletrodepositado por 30 minutos, a equação de reta foi $y = 0,0356x + 8,00 \times 10^{-5}$ e obteve um R de 0,995 (figura 12).

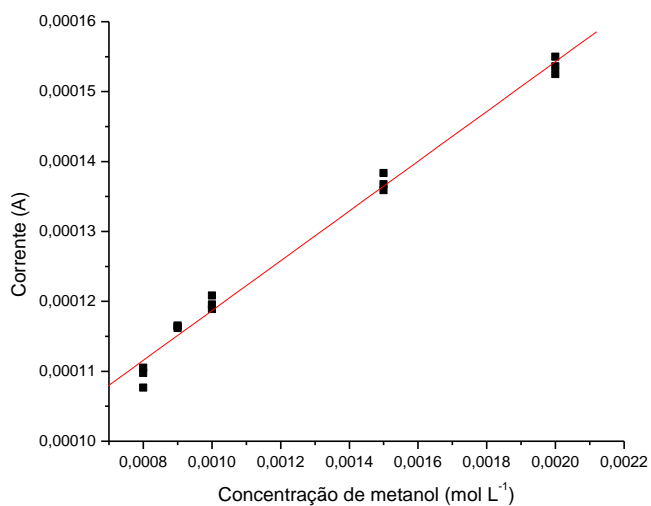


Figura 12: Curva de calibração para o eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH)₂ eletrodepositado durante 30 minutos.

O último filme foi eletrodepositado durante 60 minutos e os valores obtidos para a oxidação do metanol geraram a curva de calibração que está representada na figura 13. A equação de reta foi $y = 0,0342x + 3 \times 10^{-4}$ e um R de 0,990.

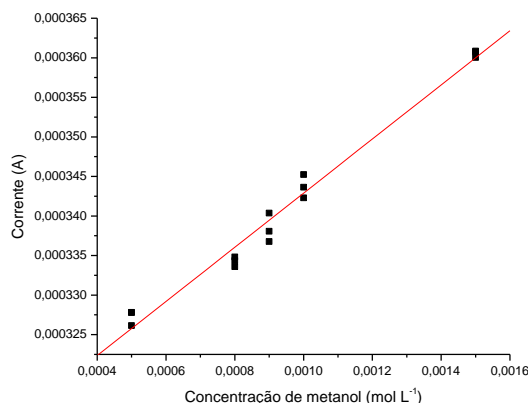


Figura 13: Curva de calibração para o eletrodo de Níquel com filme de Ni(OH)₂ eletrodepositado durante 60 minutos.

A reação de oxidação do metanol gerou respostas de corrente diferentes nos três eletrodos modificados. O eletrodo de Níquel com filme eletrodepositado durante 15 minutos teve como LD experimental, uma concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com um valor de corrente na grandeza de 10^{-5} A . O filme depositado por 30 minutos teve um LD de $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em uma grandeza de 10^{-4} A . E por último, o eletrodo de 60 minutos teve um LD de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com a grandeza de 10^{-4} A . Além disso, o eletrodo eletrodepositado durante 30 minutos apresentou um maior R em relação aos demais, significando que aparentemente este é um eletrodo mais confiável, ou seja, os valores de corrente obtidos na oxidação do metanol resultam em valores de concentração mais precisos.

Contudo, o eletrodo com 30 minutos de deposição não é o mais sensível dentre os três, pois obteve um alto valor de LD experimental. Os eletrodos de 15 e 60 minutos de deposição apresentaram valores iguais de LD, porém com diferentes grandezas de corrente. O filme feito com o menor tempo de exposição apresentou os menores valores de corrente sugerindo ser o melhor eletrodo para o uso na oxidação do metanol. Este filme tem uma menor espessura em relação aos outros dois, pois há uma relação entre o tempo e a quantidade de hidróxido de níquel depositado. Deste modo, o aumento no tempo gera um filme mais espesso que provoca uma resistência ôhmica maior do mediador eletroquímico na superfície do eletrodo base. Esses resultados podem ser comparados na tabela 7.

Tabela 7: Valores de LQ experimental, grandeza de corrente detectada e coeficiente de correlação linear para os eletrodos de Níquel metálico com e sem modificação.

Eletrodos	LQ (mol L ⁻¹)	Corrente (A)	R
Ni metálico	$3,00 \times 10^{-3}$	10^{-5}	0,996
15 min	$5,00 \times 10^{-4}$	10^{-5}	0,984
30 min	$8,00 \times 10^{-4}$	10^{-4}	0,995
60 min	$5,00 \times 10^{-4}$	10^{-4}	0,990

As leituras de corrente para os quatro diferentes eletrodos de Níquel com a solução sem o analito foram realizadas com o intuito de calcular os LD e LQ e os resultados estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Valores de corrente do ensaio em branco para os eletrodos de Níquel metálico com e sem modificação.

Eletrodos	Branco (1)	2	3	4	5	Branco média
Ni metálico	$5,46 \times 10^{-5}$	$4,83 \times 10^{-5}$	$4,66 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^{-5}$	$4,04 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-5}$
Ni c/ deposição de 15 min	$7,18 \times 10^{-5}$	$7,17 \times 10^{-5}$	$7,15 \times 10^{-5}$	$7,16 \times 10^{-5}$	$7,14 \times 10^{-5}$	$7,16 \times 10^{-5}$
Ni c/ deposição de 30 min	$1,09 \times 10^{-4}$	$9,84 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-4}$	$9,84 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-4}$
Ni c/ deposição de 60 min	$2,36 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-4}$

Os resultados dos cálculos teóricos para os LD e LQ dos eletrodos de Níquel com e sem modificação estão apresentados na tabela 9. Os eletrodos modificados apresentam valores tanto de LD quanto de LQ menores que os calculados para o eletrodo sem modificação. O eletrodo eletrodepositado por 15 minutos tem a menor concentração para os LD e LQ, indicando ser um eletrodo promissor para o uso na oxidação de metanol. O LD para o eletrodo eletrodepositado por 60 minutos não pode ser calculado, pois o valor médio obtido para a corrente do branco é menor que o coeficiente linear da equação da reta.

Tabela 9: Resultados de LD e LQ para os eletrodos de Níquel metálico com e sem modificação.

Eletrodos	LD (A)	LD (mol L ⁻¹)	LQ (A)	LQ (mol L ⁻¹)
Ni metálico	$6,27 \times 10^{-5}$	$2,65 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-2}$
15 min	$7,21 \times 10^{-5}$	$3,15 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-3}$
30 min	$1,16 \times 10^{-4}$	$9,83 \times 10^{-4}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$7,50 \times 10^{-3}$
60 min	$2,42 \times 10^{-4}$	-	$7,25 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-2}$

Os eletrodos de Níquel modificados apresentaram resultados de LQ experimental menores que o sem modificação, indicando que são melhores frente a reação de oxidação do metanol. Isto deve ocorrer devido ao Níquel ter que sofrer três oxidações na superfície do eletrodo, uma primeira de Ni/Ni⁺, outra de Ni⁺/Ni²⁺ e uma última de Ni²⁺/Ni³⁺, enquanto que no Ni(OH)₂ só ocorre uma oxidação Ni²⁺/Ni³⁺.

4.3 – Eletrodos de Platina x Eletrodos de Níquel

Na tabela 10, estão apresentados os resultados dos seis eletrodos estudados nesse trabalho como forma de comparação dos valores calculados e obtidos experimentalmente para o LQ teórico e experimental e os valores de R, entre os eletrodos metálicos e os quimicamente modificados.

Tabela 10: Resultados de LQ teórico e experimental e R.

Eletrodo	LQ _{Teórico} (mol L ⁻¹)	LQ _{Experimental} (mol L ⁻¹)	R
Platina	$7,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	0,992
Platina c/ Ni(OH) ₂	$2,61 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	0,992
Ni metálico	$2,88 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-3}$	0,996
Ni c/ deposição de 15 min	$4,06 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	0,984
Ni c/ deposição de 30 min	$7,50 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-4}$	0,995
Ni c/ deposição de 60 min	$1,24 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-4}$	0,990

Comparando os resultados da tabela, observa-se que os eletrodos de Platina são mais sensíveis a reação de oxidação de metanol do que os de Níquel, pois apresentaram LQ teórico e experimental para concentrações mais baixas. Dentre os dois eletrodos de Platina, o eletrodo modificado com o mediador eletroquímico Ni(OH)₂ obteve melhor resultado, ou seja, apresentou leituras de correntes para LQ experimental com menor concentração, assim este pode ser considerado o eletrodo mais sensível dentre todos.

Se tratando de confiabilidade, o eletrodo de Níquel sem modificação foi o que obteve melhor resultado, apresentando um R de 0,996, porém com o maior valor de concentração para o LQ experimental ($3,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) quando comparado aos outros eletrodos. Outro eletrodo que apresentou um alto R (0,995) foi o eletrodo de Níquel com filme de hidróxido de níquel eletrodepositado durante 30 minutos, que apresentou a mesma característica do eletrodo anterior, um alto valor de concentração ($8,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). Então, pelos resultados observados, pode-se associar uma melhor confiabilidade aos eletrodos que tiveram maiores

concentrações de metanol como LQ experimental. Este resultado era esperado, pois a linearidade das curvas aumenta à medida que aumenta a concentração. Como todas as concentrações usadas nas curvas de calibração foram muito próximas ao LQ do método, o valor de R tende a diminuir.

Os eletrodos de Níquel depositados em diferentes tempos apresentaram bons valores de concentração de LQ experimental e de R quando comparado aos resultados dos eletrodos de platina. Assim, pode-se afirmar que é possível o uso desses eletrodos de menor custo comercial para a oxidação de metanol como substituintes aos eletrodos de platina utilizados atualmente.

5 – Conclusão

Com base nos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, pode-se concluir que o eletrodo de Platina modificado com mediador eletroquímico Ni(OH)_2 suportado com acetato de polivinila foi o que apresentou maior sensibilidade dentre todos os eletrodos estudados ao ter o melhor resultado em relação ao LQ experimental. Mesmo apresentando um R um pouco menor que os demais, este valor deve aumentar conforme o deslocamento da curva para faixas de concentrações mais altas de metanol.

O eletrodo de platina modificado com Ni(OH)_2 e suportado com nujol não detectou a reação de oxidação de metanol devido a resistência do material que não permitiu a oxidação do níquel. Evidenciando assim, a relação direta entre a reação redox do níquel com a reação de oxidação do álcool.

No estudo sobre os eletrodos de Níquel, concluiu-se que os eletrodos feitos com a deposição eletroquímica do filme de Ni(OH)_2 são os mais sensíveis à reação de oxidação do metanol do que o eletrodo base metálico. O aumento no tempo de deposição de 60 para 120 minutos forma um filme de baixa aderência no eletrodo base que não teve como ser utilizado.

O conjunto dos dados obtidos confirma que os eletrodos de Níquel modificados apresentam um bom desempenho frente aos eletrodos de Platina. Assim, pode-se considerar como promissor o uso de hidróxido de níquel eletrodepositado em Níquel como uma forma alternativa e de baixo custo à eletrocatalise da reação de oxidação de metanol na utilização como material anódico em DMFC em meio alcalino.

6 – Referências Bibliográficas

AMADO, R. S. “Estudo de diferentes métodos eletroenzimáticos para análise de glicerol livre e total em amostras de Biodiesel”, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UFRJ, 2010.

ASGARI, M. *et al*, “Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel–cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium”, *Electrochimica Acta*, v. 59, p. 284 – 289, 2012.

BRAUNCHWEIGA, B. *et al*, “Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective”, *Catalysis Today*, v. 202, p. 197 – 209, 2013.

CURILAZO, R. *et al*, “Nickel hydroxide modified electrodes for urea determination”, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 28, p. 93 – 98, 2007.

DALL’ANTONIA, L. H. *et al*, “Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino”, *Química Nova*, v. 33, p. 2027 – 2031, 2010.

DANAEAA, I. *et al*, “Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode”, *international journal of hydrogen energy*, v. 33, p. 4367 – 4376, 2008.

EL-SHAFEI, A. A., “Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide: glassy carbon modified electrode in alkaline médium”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 471, p. 89 – 95, 1999.

FERREIRA, E. C. L. *et al*, “Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva”, *Química Nova*, v. 33, p. 1313 – 1319, 2010.

FLEISHMANN, M. *et al*, “The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 31, p. 39 – 49, 1971.

HUTTON, L. A. *et al*, “Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis”, *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 1649 – 1658, 2011.

KUBOTA, L. T. *et al*, “Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas”, *Química Nova*, v. 25, p. 1012 – 1021, 2002.

MIAO, Y. *et al*, “Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules”, *Biosensors and Bioelectronics*, v. 53, p. 428 – 439, 2014.

PAULINO, M. E., “Células a combustível de metanol direto: eletrocatalisadores binários de Pt-Ni/C”, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

RITTMAYER, T. L. *et al*, “Síntese e caracterização eletroquímica dos compósitos de níquel/hidróxido de níquel”, *Revista Pesquisa Naval*, v. 25, p. 26 – 31, 2013.

SALGADO, J. R. C. *et al*, “Células a combustível de metanol direto: eletrocatalisadores binários de Pt-Ni/C”, *2º Workshop Internacional de Células a Combustível*, 2004.

SOUZA, M. de F. B., “Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem”, *Química Nova*, v. 20, p. 191 – 195, 1997.

TICIANELLI, E. A. *et al*, “Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio”, *Química Nova*, v. 28, p. 664 – 669, 2005.

TORRESI, S. I. C., *et al*, “Filmes eletrocromáticos híbridos de hidróxido de níquel e polipirrol”, *Resumo submetido à Sociedade Brasileira de Química*, 2013.

VIDOTTI, M. *et al*, “Nickel hydroxide electrodes as amperometric detectors for carbohydrates in flow injection analysis and liquid chromatography”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 636, p. 18 – 23, 2009.

VIDOTTI, M. *et al*, “Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias”, *Química Nova*, v. 33, p. 2176 – 2186, 2010.

VIEIRA, S. N, “Contribuição para o desenvolvimento de biossensores eletroquímicos para a detecção de Hepatopatias”, *Dissertação de mestrado*, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

7 – Anexo A

Tabela do teste de Grubbs:

n	O maior ou o menor		Os dois maiores ou os dois menores	
	α		α	
	0.05	0.01	0.05	0.01
3	1.155	1.155	-	-
4	1.481	1.496	0.0002	0.0003
5	1.715	1.764	0.0090	0.0018
6	1.887	1.973	0.0349	0.0116
7	2.020	2.139	0.0708	0.0308
8	2.126	2.274	0.1101	0.0563
9	2.215	2.387	0.1492	0.0851
10	2.290	2.482	0.1864	0.1150
11	2.355	2.564	0.2213	0.1448
12	2.412	2.636	0.2537	0.1738
13	2.462	2.699	0.2836	0.2016
14	2.507	2.755	0.3112	0.2280
15	2.549	2.806	0.3367	0.2530
16	2.585	2.852	0.3603	0.2767
17	2.620	2.894	0.3822	0.2990
18	2.651	2.932	0.4025	0.3200
19	2.681	2.968	0.4214	0.3398
20	2.709	3.001	0.4391	0.3585
21	2.733	3.031	0.4556	0.3761
22	2.758	3.060	0.4711	0.3927
23	2.781	3.087	0.4857	0.4085
24	2.802	3.112	0.4994	0.4234
25	2.822	3.135	0.5123	0.4376
26	2.841	3.157	0.5245	0.4510
27	2.859	3.178	0.5360	0.4638
28	2.876	3.199	0.5470	0.4759
29	2.893	3.218	0.5574	0.4875
30	2.908	3.236	0.5672	0.4985
31	2.924	3.253	0.5766	0.5091
32	2.938	3.270	0.5856	0.5192
33	2.952	3.286	0.5943	0.5289
34	2.965	3.301	0.6027	0.5381
35	2.979	3.316	0.6101	0.5469
36	2.991	3.330	0.6175	0.5554
37	3.003	3.343	0.6247	0.5636
38	3.014	3.356	0.6316	0.5714
39	3.025	3.369	0.6382	0.5789
40	3.036	3.381	0.6445	0.5862

Tabela extraída do livro: MASSART, D. L. et al.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, v. 20A, Elsevier, New York, 1997.