

Instituto Politécnico de Portalegre
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Preparação e caracterização de eletrodos de óxido níquel para
eletrolisadores alcalinos de produção de hidrogénio

Mestrado em Tecnologia e Valorização Ambiental e Produção de Energia

Dissertação de Mestrado

Manuel Augusto Rodrigues De Carvalho

Orientadores:

Prof. Doutor Paulo Brito

Prof. Doutor Luís Rodrigues

Dezembro, 2013

«Sim, meus amigos, eu acredito que a água será um dia usada como combustível, que o hidrogénio e o oxigénio, que a constituem, cada um ou juntos, fornecerão uma fonte inesgotável de calor e luz... eu acredito, então, que quando os depósitos de carvão estiverem esgotados, nós vamos aquecer e aquecer-nos com água. A água será o carvão do futuro.»

Júlio Verne.

Agradecimentos

Expresso aqui os meus mais sinceros agradecimentos aos meus orientadores, Professor Doutor Luís Rodrigues e Professor Doutor Paulo Brito, com muita admiração e respeito, pela orientação ao longo de todo o trabalho, no senso prático e objetivo com que orientaram este projeto, no crescimento pessoal e intelectual que me proporcionaram e na compreensão e amizade.

À Professora Doutora Anabela Sousa de Oliveira pelas importantes discussões científicas, colaboração na elaboração deste projeto e amizade.

Aos meus queridos pais, Aires Augusto Cordeiro de Carvalho e Maria Henriqueta Coruche Rodrigues e irmã, Ana Alexandra Rodrigues de Carvalho, pelo incondicional apoio não só neste, mas em todos os projetos da minha vida, e por todos os esforços que já realizaram para que eu pudesse chegar onde cheguei.

À minha esposa, Susana Marina Marques Neves, pela sua ajuda, auxílio e compreensão nesta longa caminhada, onde desabafei as minhas inquietações e com quem debati as incertezas, obstáculos que se foram deparando ao longo dos dias e por me ter acompanhado neste percurso que decidi trilhar.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Portalegre e ao Departamento de Tecnologia e Design, pela infraestrutura concedida na realização desta pesquisa.

Aos colegas e amigos da ESTG, por compartilharem o conhecimento e também pelos bons momentos de convivência e companheirismo ao longo desses dois anos de estudo.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

... a todos o meu profundo obrigado!!!

Resumo

O hidrogénio tem vindo a demonstrar ser a energia alternativa aos combustíveis fósseis e a ganhar terreno a nível mundial, existindo ainda algum caminho a percorrer para que esta energia seja a energia de futuro. Este tipo de energia alternativa pode ser obtida através da eletrólise da água, uma vez que esta é abundante e com o recurso a energias renováveis como auxílio ao eletrolisador para a produção de hidrogénio.

O trabalho desenvolvido, tem como objetivo a preparação e caracterização de eléctrodos modificados por oxi-hidróxido de níquel (NiOOH) para eletrolisadores alcalinos. Tem ainda como objetivo a utilização de um substrato adequado para utilizar como cátodo num eletrolisador alcalino pela alteração da sua superfície, permitindo um melhor desempenho nas reações químicas que aí ocorrem. Os processos de preparação utilizados visam contribuir para aumentar a eficiência do eléctrodo. As técnicas usadas para a fabricação dos eléctrodos, baseiam-se em deposições anódicas e tratamentos térmicos para alteração da superfície do substrato do aço inoxidável AISI 304.

A determinação da porosidade dos revestimentos de NiOOH obtidos por processos eletroquímicos sobre o substrato metálico, permitiram comparar e concluir sobre o melhor método a utilizar para deposição do níquel.

Os eléctrodos porosos de níquel foram desenvolvidos com vista a aumentar a área de contacto entre eléctrodo/eletrólito e a funcionar como catalisador, i.e., aumentar a velocidade da reação do processo, permitindo uma maior produção de gás na eletrólise. Os resultados obtidos na produção de hidrogénio, indicam uma eficiência do eléctrodo modificado por NiOOH, aumentando a velocidade do processo eletroquímico entre o eléctrodo e eletrólito. A análise dos resultados experimentais e dos voltogramas obtidos em solução aquosa de KHO permitiu concluir que o eléctrodo de aço inox revestido com NiOOH apresenta menor potencial para o desprendimento do hidrogénio, podendo-se considerar este material promissor para se usar como cátodo em eletrolisadores alcalinos.

Neste trabalho é apresentada a proposta de construção que deveria ser de um eletrolisador, alimentado pela corrente elétrica produzida por um aerogerador e/ou painel fotovoltaico em que o hidrogénio produzido poderá ser fornecido a uma célula de combustível para produção de energia elétrica. O produto final do eletrolisador, hidrogénio, será o substituto dos combustíveis fósseis, e ao usar energias renováveis, neste processo, estamos a reduzir o impacto ambiental, e o processo poderia ser classificado como eco sustentável.

Abstract

Hydrogen has been showing to be the alternative energy to fossil fuels and gaining ground on a worldwide basis but there is still a long way to go until this energy becomes “the energy of the future”. This kind of alternative energy can be obtained through the electrolysis of water, since this is abundant, as well as renewable energies resources may be used as aid in electrolysers in the production of hydrogen.

All the work developed aims to prepare and characterize electrodes modified by nickel oxyhydroxide for alkaline electrolysers. It also aims the identification of an adequate substrate as a cathode in an alkaline electrolysers through surface modification permits a better performance in the chemical reactions which occur at the surface. The preparation processes used aim to contribute to the increase of efficiency of the electrode. The techniques used for the fabrication of electrodes was based in anodic deposition and heat treatment of the AISI 304 stainless steel used as substrate surface.

The determination of the porosity in NiOOH cover layer obtained by electrochemical processes on the metallic substrate allowed to compare and conclude on which is the best method to the nickel deposition is. The results obtained indicate an increase on the H₂ production efficiency on the NiOOH modified electrode, increasing the velocity of the electrochemical process between the electrode and the electroactive species.

The analysis of the experimental results and the voltammograms obtained in KOH aqueous solution allowed to conclude that the NiOOH modified stainless steel electrode shows a lower potential for the hydrogen release, therefore it can be considered a promising material to use as cathode in alkaline electrolysers.

This work presents a proposal to build what should be an electrolyser, powered by the electric current produced by a photovoltaic panel and/or wind turbine where the hydrogen produced can be used as fuel cell for the production of electric power. The final product, hydrogen, will be the substitute for the fossil fuels and, through the use of renewable energies, in the process, reducing environmental impacts, and the process could be classified as eco-sustainable.

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

EA	Eléctrodo auxiliar
ET	Eléctrodo de trabalho
ER	Eléctrodo de referência
VC	Voltametria cíclica
XRF	Fluorescência de raio X
ECS	Eléctrodo calomelano saturado
ddp	Diferença de potencial
EQM	Eléctrodo quimicamente modificado
E⁰	Potencial padrão
I_{pc}	Corrente de pico catódico
I_{pa}	Corrente de pico anódico
E_p	Potencial de pico
v	Velocidade de varrimento
ΔE_p	Diferença entre os picos anódico e catódico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
F	Constante Faraday $\cong 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
I	Intensidade de corrente
R	Constante universal do gás perfeito $\cong 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T	Temperatura
Z	Impedância
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária de impedância
FER	Fontes energias renováveis
FC	Fuel cell
GEE	Gás efeito estufa
CG	Cromatografia gasosa

θ	Ângulo de fase
ω	Frequência angular
R_{Ω}	Resistência óhmica
R_p	Resistência de polarização
PCA	Potencial de circuito aberto
p_{H_2}	Pressão parcial de H_2
CA	Corrente alternada
CD	Corrente direta
RDH	Reação de desprendimento do hidrogénio
CPP	Curva polarização potenciodinâmica - Tafel
AFC	Alcaline fuel cells
PAFC	Phosphoric acid fuel cells
PEMFC	Proton exchange fuel cells
MCFC	Molten carbonate fuel cells
SOFC	Solid oxide fuel cells
PEM	Protón exchange membrane
NHE	Elétrodo normal de hidrogénio

Índice geral

Agradecimentos	3
Resumo	4
<i>Abstract</i>	5
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	6
Índice geral.....	8
Enquadramento	11
CAPÍTULO I – Economia do Hidrogénio	13
1 – Economia do Hidrogénio e Células de Combustível	14
1.1 – H ₂ a Energia Alternativa de Futuro	17
1.2 – Células de Combustível.....	19
1.2.1 – Funcionamento de uma Célula de Combustível	20
1.2.2 – Tipos de Células de Combustível.....	21
1.2.2.1 – Célula de Combustível Alcalina.....	22
1.2.2.2 – Célula de Combustível de Ácido Fosfórico.....	23
1.2.2.3 – Célula de Combustível com Membrana Permutadora de Protões	24
1.2.2.4 – Células de Combustível de Carbonatos Fundidos	25
1.2.2.5 – Célula de Combustível de Óxidos Sólidos	27
1.2.3 – Eletrocatalisadores e Células de Combustível.....	28
1.2.4 – Aplicações das Células de Combustível	29
1.3 – Porquê as Células de Combustível?	29
CAPÍTULO II – Introdução	32
2 – Produção de Hidrogénio e Eletrolisadores.....	33
2.1 – Produção do Hidrogénio	33
2.1.1 – Tecnologias de Produção do Hidrogénio	33
2.1.1.1 – Eletrólise da Água	34
2.1.1.2 – Reformação de Vapor - gás natural/hidrocarbonetos	35
2.1.1.3 – Processo Fotobiológico	35
2.1.1.4 – Gaseificação e Pirólise de Biomassas	36
2.1.1.5 – Outras Formas de Produzir o Hidrogénio	36
2.1.2 – Distribuição do Hidrogénio.....	37
2.1.3 – Formas de Armazenamento do Hidrogénio	38
2.1.3.1 – Hidrogénio Líquido	39
2.1.3.2 – Armazenamento do Hidrogénio Sob a Forma de Gás Comprimido.....	39
2.1.3.3 – Absorção do gás num sólido.....	40
2.1.3.4 – Armazenamento em Microesferas de Vidro.....	41

2.1.3.5 – Armazenamento em Hidretos Metálicos de Alta e Baixa Temperatura	41
2.1.3.6 – Armazenamento em Hidretos Alcalinos.....	42
2.1.3.7 – Armazenamento em Nanotubos de Carbono.....	43
2.1.3.8 – Armazenamento com Metanol - CH ₃ OH	43
2.1.3.9 – Gasolina e Outros Hidrocarbonetos.....	43
2.1.4 – Produção Eletrolítica de H ₂	44
2.1.4.1 – Eletrólise da Água	44
2.1.4.2 – Termodinâmica da Eletrólise da Água	46
2.1.4.3 – Eletrocatalise e Eletrocatalisadores	48
2.2 – Eletrolisadores	51
2.2.1 – Eletrólise Alcalina da Água.....	51
2.3 – Eletrodeposição	54
2.3.1 – Aço Inoxidável (AISI-304).....	57
2.3.2 – Eléttodos	57
2.3.2.1 – Eléttodo de Referência (ER).....	57
2.3.2.2 – Eléttodo Trabalho “Eléttodo Quimicamente Modificado”	58
CAPÍTULO III – Trabalho Experimental.....	60
3 – Metodologia.....	61
3.1 – Tratamento e Modificação do Substrato.....	62
3.1.1 – Preparação Prévia do Substrato.....	62
3.1.2 – Deposições Eletroquímicas “Parte I”	62
3.1.3 – Deposições Eletroquímicas “Parte II”	64
3.2 – Caracterização do Eléttodo.....	67
3.3 – Produção de H ₂	67
CAPÍTULO IV – Resultados e Discursão.....	69
4 – Deposição Eletroquímica.....	70
4.1 – Deposição a Partir de Mistura de Soluções.....	70
4.1.1 – Influência da Agitação do Eletrólito a Temperatura Constante	73
4.1.2 – Caracterização Morfológica dos Revestimentos	75
4.1.3 – Análise da Composição Química do Substrato e do Revestimento Eletrodepositado.....	75
4.1.4 – Efeito do Potencial e da Intensidade de Corrente.	80
4.1.5 – Efeito da Concentração	80
4.1.6 – Tratamento Térmico dos Eléttodos	81
4.2 – Voltametria Cíclica	82
4.2.1 – Efeito da Velocidade de Varrimento	83
4.2.2 – Efeito Variação da Concentração do Eletrólito na Deposição	90
4.2.3 - Efeito da Variação da Temperatura no Sistema.....	91

4.2.4 - Efeito da Variação da Natureza do Eletrólito (KHO e NaHO)	91
4.3 - Impedância Eletroquímica	92
4.4 – Potencial de Circuito Aberto.....	96
4.5 - Curva Polarização Potenciodinâmica (CPP) – Curvas de Tafel	97
4.6 - Produção e Análise do Hidrogénio	99
4.6.1 – Produção de hidrogénio.....	99
4.6.1.1 - Produção de Hidrogénio – <i>Parte I</i>	99
4.6.1.2 - Produção de hidrogénio – <i>Parte II</i>	101
4.6.2 – Análise do gás hidrogénio.....	103
4.6.3 – Resistência Eletrolítica - Soluções Aquosas de NaHO e KHO.....	105
4.6.4 – Volume de Gás <i>vs.</i> Resistência, Distância entre os Eléttodos.....	106
4.7 – Eficiência do eletrodo na produção de hidrogénio H ₂	109
4.8 – Resultados	110
CAPÍTULO V – Conclusões	111
Conclusão.....	112
CAPÍTULO VI – Prespetivas Futuras	114
Prespetivas Futuras	115
CAPÍTULO VII – Bibliografia	116
Referências Bibliográficas.....	117

Enquadramento

Nas últimas décadas, o mundo voltou-se para discussões em relação ao aumento do aquecimento global, o chamado “efeito de estufa”, causado principalmente pela emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono, provenientes da queima de combustíveis fósseis amplamente utilizados como fonte de energia na economia atual. Esta tendência climática do planeta comporta desafios económicos e ambientais, proporcionando um grande interesse em pesquisas voltadas para a descoberta de formas alternativas de produção de energia, em especial, elétrica.

O hidrogénio pode ser considerado como uma fonte de energia intermédia, sendo necessário produzi-lo, transportá-lo e armazená-lo antes de o usar. Neste sentido é preciso encontrar soluções tecnologicamente eficientes, económicas e seguras para o seu manuseamento.

O esgotamento acelerado e inexorável dos recursos energéticos baseados nos combustíveis fósseis e os graves problemas ambientais originados pela sua utilização colocam como se disse, um desafio permanente a toda a humanidade, a substituição daqueles combustíveis por fontes de energia renováveis e menos poluentes. Nesse contexto a utilização do hidrogénio como veículo de armazenamento e produção de energia tem sido apontado, por diversos autores ^[1,2], como uma alternativa viável, em função das excelentes características energéticas e de transporte desse combustível. Todavia, para que a utilização do H₂ seja, de facto, ambientalmente compatível será necessário que a fonte primária do hidrogénio e a forma como se obtém sejam, eles mesmos, amigos do ambiente. Nessa perspetiva a eletrólise da água, em especial a realizada em meios alcalinos e a que utiliza como fonte de energia elétrica as energias renováveis tais como a eólica e a solar fotovoltaica, tem sido a mais indicada como uma solução viável para o problema ^[1,3]. De facto, a intercalação de eletrolisadores alcalinos de água para produção de H₂ em sistemas eólicos e solares de produção de energia elétrica pode constituir-se numa excelente solução para o problema da intermitência destas fontes e reforçar a possibilidade da produção de energia elétrica descentralizada e em função das necessidades de cada instante ^[4].

Há, porém algumas melhorias a desenvolver antes que a produção de H₂ através da eletrólise da água se possa tornar competitiva em relação a outras tecnologias disponíveis. As melhorias a desenvolver prendem-se, essencialmente, com as ineficiências relativamente elevadas dos eletrolisadores atualmente conhecidos ^[1]. Tem havido muito esforço no sentido de minimizar essas ineficiências, seja através da alteração da configuração da célula eletrolítica (por exemplo através da redução do espaço entre os elétrodos nas células chamadas de “zero gap” ^[3,5]), quer pela alteração da composição do eletrólito (por exemplo, fazendo a eletrólise da ureia, em vez da água pura ^[6]), ou ainda através da alteração da composição e morfologia de ambos os elétrodos para lhes conferir características eletrocatalisadoras ou para lhes aumentar a superfície específica ^[1,7].

Os elétrodos baseados em níquel, em particular em óxi-hidróxido de níquel, têm sido apresentados como tendo excelente atividade catalítica para processos de eletroxidação em meios alcalinos^[Ref]. Para além de existirem poucos estudos sistematizados deste tipo de elétrodos^[1], pensa-se que a alteração das condições de preparação dos elétrodos poderá ter enorme influência sobre as prestações eletroquímicas dos mesmos. Por essa razão, no presente trabalho pretendeu-se desenvolver novos tipos de elétrodos baseados em níquel e ligas de níquel no sentido de melhorar as suas prestações em relação à evolução de H₂ no contexto da eletrólise alcalina da água.

CAPÍTULO I – Economia do Hidrogénio



1 – Economia do Hidrogénio e Células de Combustível

A industrialização ao longo dos anos tem vindo a proporcionar mudanças na atividade humana, deste modo vivemos numa sociedade automatizada, em que a eletricidade é a base de todo o funcionamento. Vivemos numa época de mudança, na qual se procura fazer face, de forma rápida, mas nem sempre clara, nem consciente, dos fatores responsáveis pelos impactos ambientais que sofremos atualmente e cujas previsões para o futuro só têm tendência para um agravamento. O desenvolvimento da sociedade atual, está dependente e direcionado para a queima de combustíveis fósseis na produção de energia, sendo que o consumo exagerado destes conduziu e levará, a algumas consequências, como a crescente poluição ambiental e a delapidação rápida dos recursos naturais, caso não seja travada esta evolução e dependência ^[8].

Tendo em conta as formas de produção de energia convencionais que recorrem aos combustíveis fósseis (cujo esgotamento está previsto para dentro de 40 a 50 anos caso a sua utilização não diminua), é necessário e exigível uma busca incessante de alternativas, conducente a diversas fontes de energia “limpas” ^[8]. O protocolo de Quioto define metas e objetivos a atingir pelos países signatários, com vista à redução das emissões de gases de efeito de estufa (GEE), embora estas reduções não são iguais para todos os países, sendo colocados níveis diferenciados em função do potencial poluidor de cada país. Neste sentido o mundo tem procurado soluções para um desenvolvimento sustentável e o conceito de “energias limpas/verdes” ^[37] tende a vulgarizar-se, devido ao elevado número de tecnologias emergentes nesta área. O consumo de energia tende a apresentar valores de maior crescimento e até 2020 atingirá os 60% devido ao aumento populacional, expansão económica e industrial ^[9]. Devido a este ritmo elevado de procura de energia, ao iminente esgotamento das fontes energéticas não renováveis e aos problemas ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis, fez com que se procurasse fontes de energia renováveis de baixo impacto ambiental, de fácil acesso e ao mesmo tempo que fossem ao encontro da satisfação e necessidades da sociedade.

A sociedade tem demonstrado dependência em relação aos combustíveis fósseis, mas cada vez mais tem havido uma crescente procura de energias alternativas, com destaque para as energias renováveis assim como o seu uso racional em todos os setores. O dever de implementar novos quadros energéticos que possam conduzir a uma diminuição da dependência dos hidrocarbonetos respondendo de forma adequada ao crescimento das economias emergentes, implicando o uso de energias renováveis como fonte primária de energia ^[33].

A redução do consumo de combustíveis fósseis e adoção de energias renováveis é já hoje uma realidade. O desenvolvimento de estratégias a longo prazo, tem vindo a colocar desafios consideráveis dada a complexa interação dos sistemas de energia com os fatores socioeconómicos, políticos, tecnológicos e científicos.

A identificação de barreiras tecnológicas que têm de ser vencidas para a satisfação das necessidades energéticas e a redução das emissões de gases efeito estufa é um passo e um esforço em que as entidades se devem envolver para competir num mercado global desde a produção de energia até ao consumidor final.

A partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, passou-se a considerar o hidrogénio como uma possível fonte de energia, através da conversão eletroquímica, usando células de combustível com elevado rendimento e reduzido impacto ambiental. O recurso ao hidrogénio pode ser fundamental como sistema energético regulador de fontes intermitentes e como combustível adequado à mobilidade ^[36].

Espera-se que nas próximas décadas ocorram desenvolvimentos tecnológicos significativos para que a produção, armazenamento, transporte, distribuição e conversão do hidrogénio possam ser efetuados de forma competitiva, face às alternativas clássicas ^[34].

A economia do hidrogénio, ainda em fase emergente, poderá apresentar um grande potencial de crescimento nas próximas décadas ^[32]. A humanidade tem vindo progressivamente a descarbonizar as fontes energéticas utilizadas e a próxima era será “*carbon free*”. As energias renováveis e o hidrogénio assegurarão os recursos energéticos necessários ao desenvolvimento sustentado a uma escala global ^[35].

Devem ser tomadas iniciativas de criar e consolidar bases para que na área do hidrogénio e células de combustível, Portugal possa ser um ator interveniente na economia global, criando tecnologias e capacidade industrial, desenvolvendo uma plataforma tecnológica a nível nacional para o desenvolvimento de sistemas baseados no hidrogénio, com implementação de uma logística para o armazenamento energético, investigação e desenvolvimento de novos materiais para o aumento da durabilidade e fiabilidade dos dispositivos ^[33].

Na figura a seguir apresentada mostra os diferentes tipos de energia utilizada na obtenção de hidrogénio e os diferentes setores de atividade onde o H₂ pode ser aplicado.

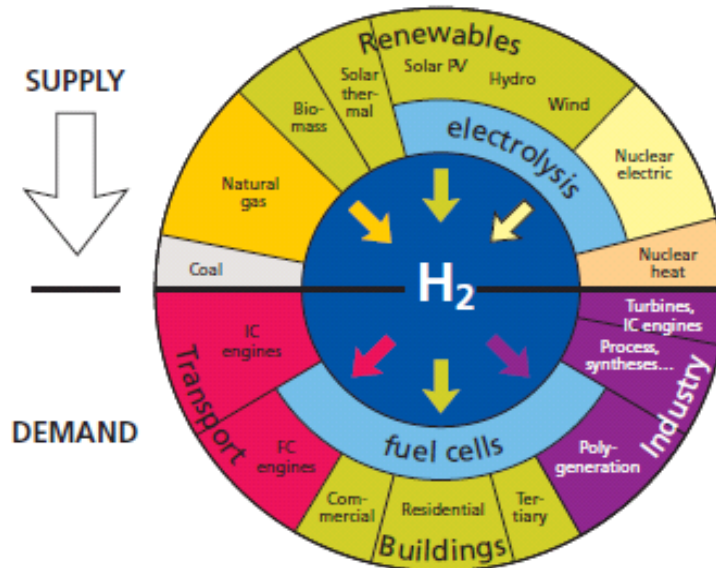


Figura 1.1 – Diferentes tipos de energias utilizadas na obtenção de hidrogénio e os diferentes setores de atividade onde o H₂ pode ser aplicado [10].

Parece inevitável que o hidrogénio seja uma alternativa ao petróleo num futuro próximo, pois renova-se eternamente, não produz mau cheiro nem produtos tóxicos secundários e dependendo da forma como é produzida é uma energia não poluente, sendo que a sua grande vantagem reside nessa mesma forma de produção, que terá de estar relacionada com as fontes renováveis, garantindo uma maior segurança energética e redução das emissões de CO₂ [38].

Na figura 1.2 apresenta-se o esquema de produção e utilização sustentável do hidrogénio.

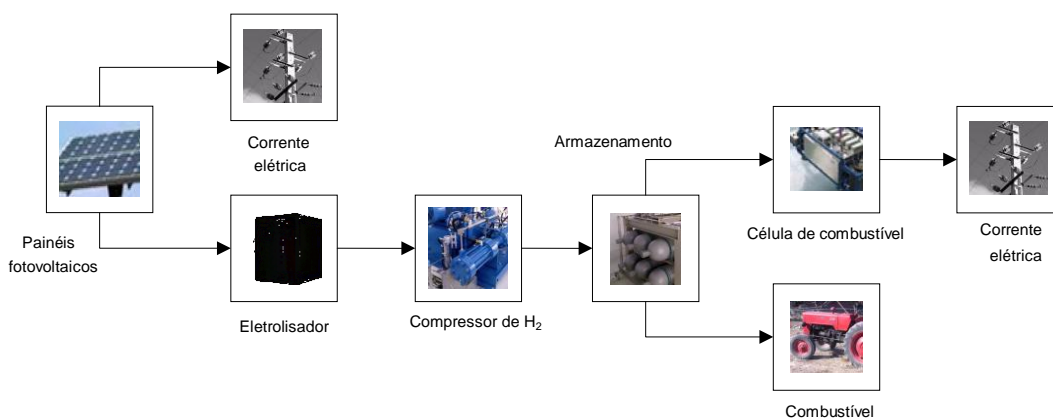


Figura 1.1 – Esquema de produção e utilização sustentável do hidrogénio.

O processo de produção do hidrogénio a partir de fontes renováveis pode resultar num ciclo energético limpo ^[37]. Hoje é necessário tomar decisões para que essa mudança se realize. Se hoje tomarmos decisões certas e oportunas o hidrogénio poderá vir a ser competitivo na economia portuguesa e mundial, gerando riqueza, criando emprego qualificado, oferecendo um contributo bastante importante no equilíbrio da balança comercial e no impacto ambiental. Podemos, assim dizer que este tipo de energia é uma janela de oportunidades aberta à economia portuguesa com a emergência deste novo paradigma energético ^[35].

1.1 – H₂ a Energia Alternativa de Futuro

Atualmente, a viabilidade de qualquer forma alternativa de energia não depende apenas dos custos de produção ou do potencial energético em causa, mas fundamentalmente da obtenção de energias limpas e renováveis ^[39].

A tecnologia do hidrogénio abrange várias áreas, já que conhecimentos relativos ao armazenamento, transporte e manuseio são essenciais para a implementação de uma economia baseada neste tipo de combustível. Hoje em dia é necessário apostar e incentivar a investigação em fontes de energia não poluentes de forma a promover um Desenvolvimento Sustentado ^[39].

O hidrogénio tem diversas aplicações, entre as quais o tratamento e craqueamento de petróleo, a hidrogenação de moléculas orgânicas, a produção de amoníaco, a fabricação de semicondutores, a produção e refinação de metais de alta pureza, e ainda, como combustível e solução energética ^[12].

Uma vez que o hidrogénio não é um combustível primário, e está quase sempre associado a outros elementos químicos, para a sua utilização devemos extraí-lo da sua fonte de origem, o que implica um gasto energia. Neste sentido o hidrogénio produzido contém uma grande parte da energia química, térmica e/ou elétrica usada para a sua obtenção. De todos os combustíveis o hidrogénio é o que possui, maior quantidade de energia por unidade de massa, ou seja, cerca de três vezes o poder calorífico médio dos combustíveis derivados de petróleo (ver Tabela 1.1). Apesar da energia armazenada ser menor do que a energia total utilizada na sua obtenção, mesmo assim o H₂ apresenta vantagens importantes que o qualificam como um dos combustíveis que irão, certamente, substituir os derivados de petróleo ^[40].

Os poderes caloríficos de diferentes combustíveis são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Poder Calorífico de diferentes combustíveis ^[11].

<i>Combustível</i>	<i>Poder Calorífico Superior (a 25°C e 1 atm) kJ/g</i>	<i>Poder Calorífico Inferior (a 25°C e 1 atm) kJ/g</i>
Hidrogénio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

A principal vantagem do hidrogénio é que as reações químicas necessárias para a sua reconversão em energia, produzem somente água como produto final, ou seja, não há emissão de gases poluentes ou gases de efeito estufa ^[40]. Outras vantagens são o seu elevado poder calorífico, apesar da sua pequena massa específica, não ser tóxico e ser bastante reativo ^[40]. O H₂ tem a maior energia específica (energia por unidade de massa) comparativamente a qualquer outro combustível, uma vez que é o elemento químico mais leve da Tabela Periódica. A quantidade de energia libertada durante a reação do hidrogénio é cerca de três vezes superior à do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, metano, propano, etc...) ^[11] como se apresentou na Tabela 1.1.

A produção economicamente favorável de hidrogénio puro pode ser alcançada através da eletrólise da água em meio alcalino, apesar do custo elevado da energia elétrica ^[13,14]. Porém, a produção eletrolítica de hidrogênio pode ser muito interessante quando aplicada em eletrolisadores instalados em centrais hidroelétricas, parques eólicos e campos solares fotovoltaicos para armazenar a energia excedente em períodos de menor consumo ^[15].

De um modo geral, nos eletrolisadores convencionais (estes pelo trabalho aqui desenvolvido), verifica-se que o material mais usado como cátodo para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), é o níquel eletrodepositado em substrato de aço inox. A atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogénio pode ser intensificada em elétrodos constituídos por depósitos de níquel, incluindo alguns elementos tais como enxofre, ferro, molibdénio, tungsténio e fósforo, que aumentam a rugosidade e as propriedades catalíticas do material ^[16-19].

1.2 – Células de Combustível

A tecnologia das células de combustível é reconhecida como uma forma limpa de produzir eletricidade, apresenta elevada eficiência de conversão e pode ser adaptada para as diversas aplicações, desde a produção portátil de energia em pequena escala até à produção centralizada de grande escala. Elas oferecem importantes benefícios para os utilizadores domésticos ou individuais, empresas de energia e para a sociedade em geral ^[41].

As células de combustíveis são de fácil instalação, quer devido às suas dimensões, quer à facilidade de transporte. Comparativamente com as restantes formas de produção de energias “limpas”, as células de combustível não necessitam de condições especiais de instalação, podendo ser instaladas o mais próximo possível dos locais de consumo, reduzindo assim as perdas quer nas redes de transporte, quer nas de distribuição de energia. Relativamente aos aspetos socioeconómicos, esta tecnologia poderá contribuir para estimular a economia nacional, criando postos de trabalho desde as áreas de investigação e desenvolvimento (I&D) como nas áreas da prestação de serviços, tais como a montagem e reparação dos sistemas, desde que para isso se recorra, ao tecido empresarial português para a sua realização aumentando assim a atividade nos setores das matérias-primas, dos transportes e prestação de serviços relativamente as células de combustível ^[8]. Atualmente a grande barreira que existe para a implementação generalizada das células de combustível está relacionada com o custo elevado desta tecnologia. Esse custo elevado resulta dos custos da investigação, preços dos materiais e custo dos processos de fabrico. Futuramente, o surgimento de fontes alternativas de energia “limpas” e renováveis, a produção em massa das células de combustível e também devido à escassez crescente das fontes de energia não renováveis, conduzirá, certamente, a uma nova filosofia de produção energética.

As células de combustível apresentam atualmente uma evolução em durabilidade, diminuição dos custos e constituem uma das principais soluções energéticas ambientalmente amigáveis. É só uma questão de tempo para que as células de combustível façam parte da vida das pessoas ^[8].

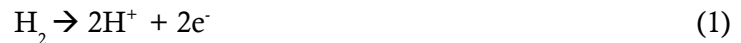
O rendimento elétrico alcançado pelas células de combustível é superior ao que se obtém por exemplo no caso dos motores de combustão interna. No caso das células de combustível a energia química contida no combustível sofre uma série de conversões até atingir a forma de energia elétrica (química → térmica → mecânica → elétrica), resultando em sucessivas perdas de energia. Numa célula de combustível, durante o processo de conversão da energia química do combustível em energia elétrica, liberta-se calor, o que implica que uma parte da energia química não é convertida em eletricidade e portanto o processo não tem um rendimento de 100 %. Em sistemas de cogeração, o calor libertado pode ser aproveitado, o que faz aumentar o rendimento global. O rendimento de

uma pilha de combustível varia de forma inversa à potência devido às perdas por efeito de joule e de polarização [8].

1.2.1 – Funcionamento de uma Célula de Combustível

As células de combustíveis são dispositivos eletroquímicos que produzem energia elétrica (corrente contínua), a partir de reações redox (de oxidação e redução), em que o oxigénio é o agente oxidante e o hidrogénio o agente redutor. O processo eletroquímico baseia-se em três etapas [20]:

1. Junto ao ânodo (eletrodo negativo) ocorre a oxidação do H₂ com formação de prótons (H⁺), que vão atravessar o eletrólito, e eletrões que se vão deslocar no circuito exterior.



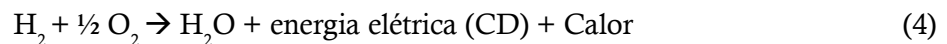
2. Junto ao cátodo (eletrodo positivo) o oxigénio, que é absorvido do ar, sofre uma redução ao receber eletrões vindos do circuito externo. Este movimento de cargas constitui a corrente elétrica.



3. A nível do eletrólito os iões positivos (H⁺) e negativos (O²⁻) que surgem das reações que ocorrem a nível na interface entre eletrodos e a solução ligam-se entre si para formar a água.



A reação química global do processo é a seguinte:



O processo descrito é ilustrado na figura 1.3 onde está representado o diagrama de uma célula de combustível.

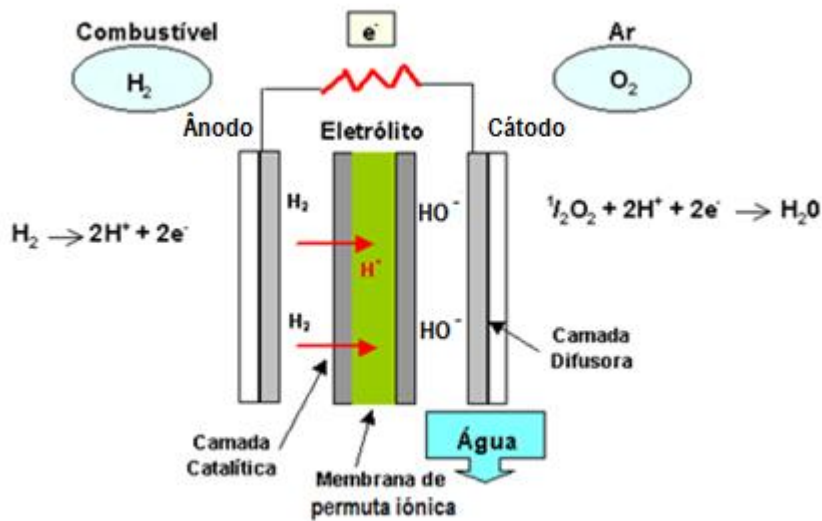


Figura 1.3 – Diagrama de uma célula de combustível.

1.2.2 – Tipos de Células de Combustível

São vários os tipos e configurações de células de combustível que se encontram em fase de estudo e desenvolvimento, sendo a classificação delas feita de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e as temperaturas de operação.

As células que operam entre a temperatura ambiente e 200°C são classificadas como sendo de baixa temperatura de operação ^[42,43,44] e entre elas podemos ter as:

- Células Alcalinas (AFC – *Alcaline Fuel Cells*) que utilizam soluções aquosas alcalinas como eletrólito;
- Células de Ácido Fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cells*) que utilizam soluções aquosas ácido fosfórico como eletrólito;
- Células de Membrana de Permuta de Protões (PEMFC – *Proton Exchange Fuel Cells*) que utilizam membranas poliméricas condutoras de protões como eletrólito.

As células de combustível com temperaturas de operação superiores a 200°C são classificadas como células de alta, encontrando-se nesta classe as:

- Células de Carbonato Fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cells*) que utilizam sais de carbonato como eletrólito;
- Células de Óxidos Sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cells*) que utilizam óxidos sólidos fundidos como eletrólito;

Na figura 1.4 apresentam-se os diversos tipos de células de combustível (referidas anteriormente) e as suas aplicações.

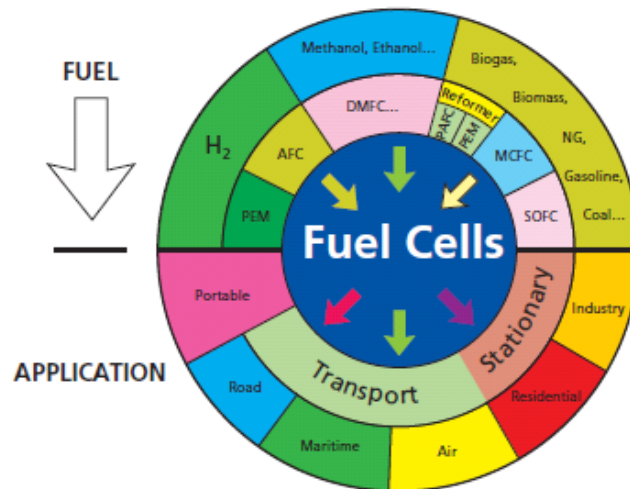


Figura 1.4 – Tipo de células de combustível e suas aplicações ^[22].

1.2.2.1 – Célula de Combustível Alcalina

As células de combustíveis alcalinos (AFC) são constituídas por elétrodos porosos de platina, o eletrólito é geralmente constituído por soluções aquosas de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, e a temperatura de funcionamento ronda os 100 °C. Estas células são utilizadas em aparelhos portáteis e em sistemas de transporte ^[9].

A figura 1.5 representa um esquema de uma célula de combustível alcalina.

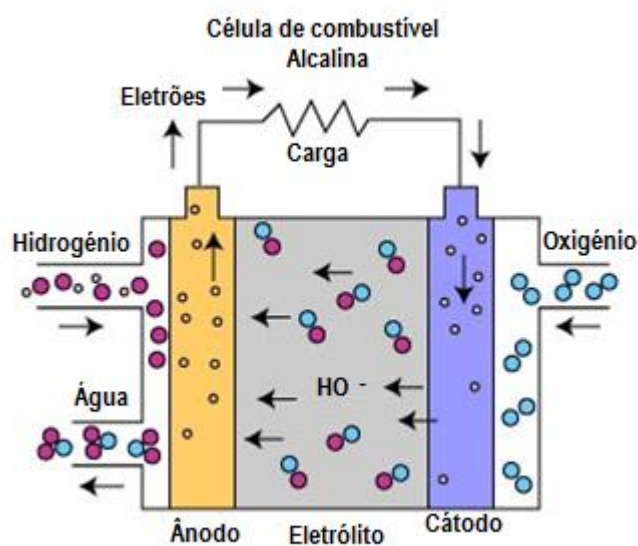


Figura 1.5 – Esquema de uma célula de combustível alcalina.

Estas células podem trabalhar a frio, quando operam a 80 °C a sua potência é de apenas ¼ da sua potência normal a 250 °C. O seu funcionamento a baixas temperaturas minimiza os problemas ligados à corrosão dos componentes da pilha, o que se torna numa vantagem ^[8]. Na composição dos elétrodos entram quantidades elevadas de platina (Pt), a fim de se alcançarem potências elevadas, o que torna as AFC economicamente dispendiosas.

Um problema associado às AFC é o uso do eletrólito, KHO, que reage facilmente com o dióxido de carbono (CO₂) formando carbonatos de potássio que para além de degradarem gradualmente o eletrólito provoca a obstrução dos poros dos elétrodos, porque se depositam sobre os elétrodos ^[8].

O rendimento energético das AFC ronda os 70%, possuem elevada densidade de potência para uma temperatura de trabalho entre 40°C e 90°C. Esta tecnologia requer que as reações químicas ocorram entre gases com elevado grau de pureza ^[8].

1.2.2.2 – Célula de Combustível de Ácido Fosfórico

Na célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC) a temperatura de funcionamento deste tipo de células situa-se entre os 160°C e os 220°C, utilizam elétrodos de platina e o eletrólito é constituído por soluções aquosas de ácido fosfórico (figura 1.6). São normalmente aplicadas em sistemas estacionários de geração de energia ^[9].

A figura 1.6 representa o esquema de uma célula de combustível de ácido fosfórico.

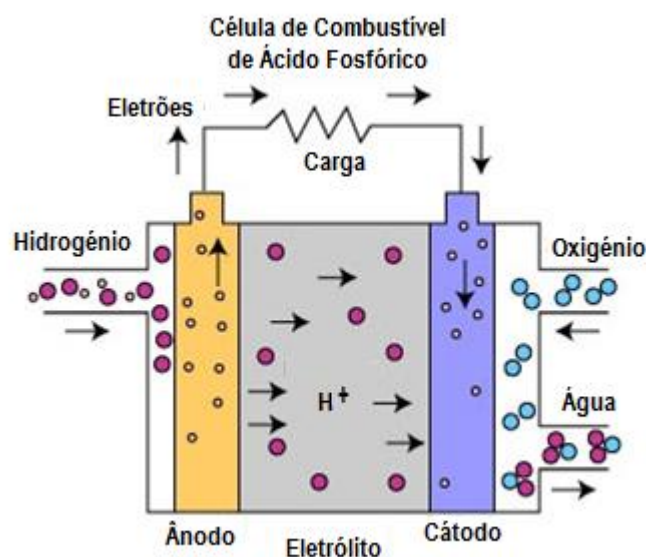


Figura 1.6 – Esquema de uma célula de combustível de ácido fosfórico.

A reduzida condutibilidade do eletrólito, e o baixo coeficiente de difusão do O_2 a baixas temperaturas, conduz à necessidade de se utilizarem temperaturas entre 190 – 220 °C. A eficiência das PAFC é de cerca de 85 % quando usada em sistemas de cogeração em função do aproveitamento térmico. Quando alimentadas com gás natural requerem que este seja transformado num gás rico em hidrogénio que é posteriormente usado como combustível [8].

Outros combustíveis podem ser utilizados, tais como o metanol, etanol, biogás, implicando todavia cuidados adicionais, otimização, pré-tratamento do combustível a fim de evitar a corrosão do ânodo pelo monóxido de carbono e os hidrogenossulfatos que podem estar presentes nestes combustíveis [45].

Numa perspetiva a médio e longo prazo, os desenvolvimentos previstos para esta tecnologia específica situa-se ao nível da melhoria da sua viabilidade económica, através da redução de custos de produção e materiais.

As PAFC estão a ser utilizadas em alguns sistemas de produção de energia distribuída de pequena e média dimensão até 11 MW com vista a servir hospitais, hotéis, escolas e terminais de aeroportos [8].

1.2.2.3 – Célula de Combustível com Membrana Permutadora de Protões

As células de combustível com membrana permutadora de protões (PEMFC) também designadas por “ Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell (SPEFC), são bastante promissoras para aplicações no sector dos transportes [20]. O uso de membranas feitas de polímeros permite a permuta de protões (H^+) entre a região anódica e a região catódica da célula. O combustível base usado neste tipo de células é o hidrogénio, que pode ser obtido a partir de combustíveis ricos em hidrocarbonetos como o gás natural e o metanol. Por sua vez, o oxigénio pode ser obtido diretamente do ar. O eletrólito é um ácido o que torna necessário o uso de platina como catalisador. Os produtos que se obtêm é a água e energia, por isso as PEMFC podem ser leves [20].

A figura 1.7 representa um esquema de uma célula de combustível com membrana permutadora de protões.

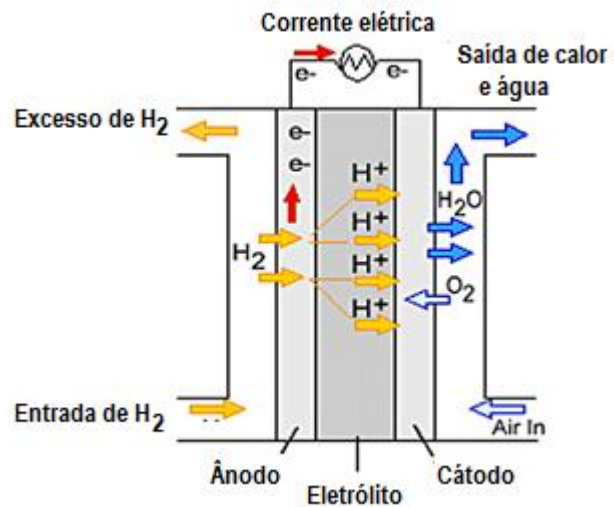


Figura 1.7 – Esquema de uma célula de combustível com membrana permutadora de prótons.

Estas células de combustível funcionam a baixas temperaturas entre 60 °C e os 90 °C e os rendimentos elétricos são da ordem dos 40 a 50% (tabela 1.2). O uso de polímeros do tipo poliestireno contribui para o aumentar aumentam significativamente o tempo de vida deste tipo célula, mas a temperatura de funcionamento não deve ultrapassar os 80°C. A grande inovação surgiu com o desenvolvimento das membranas de Nafion 117 que permite que as PEMFC possam funcionar a temperaturas na ordem dos 100 °C.

As PEMFC têm tempos de vida longo devido à sua tolerância ao dióxido de carbono, o que torna estas células de combustível possíveis candidatas à utilização direta do metanol como combustível ^[8].

Estas células de combustível têm tido uma grande evolução tecnológica, bem como o facto de apresentarem um elevado rendimento energético e uma elevada densidade energética, torna-as interessantes em aplicações no sector automóvel ^[20].

1.2.2.4 – Células de Combustível de Carbonatos Fundidos

As células de combustível de carbonatos fundidos (MCFC) são idênticas às células de combustível com membrana permutadora de prótons (PEMFC), com as mesmas aplicações ao nível da produção de energia as MCFC, contudo, uma vez que funcionam a temperaturas mais elevadas, necessitam de materiais tão dispendiosos para o seu fabrico ^[37]. Utilizam níquel e óxido de níquel no ânodo e cátodo respetivamente, enquanto o eletrólito é constituído por carbonatos de sódio, potássio e lítio ^[9] (tabela 1.2).

A figura 1.8 representa um esquema representativo de uma célula de combustível de carbonatos fundidos.

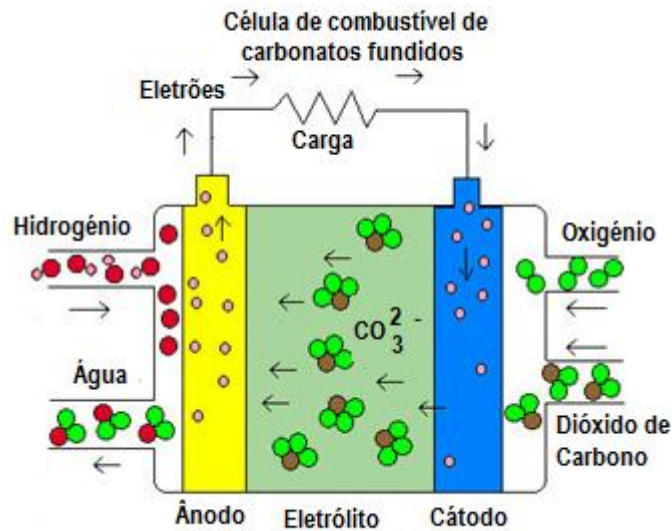


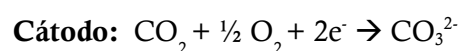
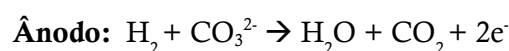
Figura 1.8 – Esquema de uma célula de combustível de carbonatos fundidos.

Pelo facto de funcionarem a uma temperatura entre 600 a 650°C as células de combustível de carbonatos fundidos apresentam a vantagem de ter uma menor necessidade electrocatálise e, por outro lado, de permitirem a utilização como combustível, do gás natural diretamente sem pré-tratamento.

Os ânodos são de níquel e os cátodos são de um material poroso à base de óxido de níquel e lítio. A sua eficiência elétrica ronda os 55% (tabela 1.2). Outra particularidade desta pilha é a necessidade em CO₂ (existente no ar) para funcionar e de um dispositivo (bateria auxiliar) para a fusão dos carbonatos. Este tipo de tecnologia, devido às altas temperaturas geradas, possibilita a integração de turbinas de gás/vapor (cogeração), sendo que, quando alimentadas a gás natural o seu rendimento global aumenta para 70 a 80 %^[8].

A cogeração industrial de calor e a produção de energia elétrica em larga escala parecem ser a chave do mercado para este tipo de pilha.

Nas reações eletroquímicas da célula o oxigénio absorvido reage com o dióxido de carbono do ar para formar os íons carbonato (CO₃²⁻). Estes, por sua vez, migram através do eletrólito para reagirem com o hidrogénio do ânodo produzindo água, dióxido de carbono e energia^[8].



Um problema neste tipo de células é a rápida degradação dos elétrodos pelo facto de a pilha funcionar a temperaturas elevadas e num meio muito corrosivo, assim como as perdas de eletrólito que acontecem por evaporação e em função do próprio processo de corrosão. Estes obstáculos poderão ser um fator limitativo do tempo de vida útil destas células de combustível. Como o funcionamento das MCFC requer altas temperaturas e pressões, o avanço desta tecnologia tem retardado. As aplicações vão, sobretudo, no sentido dos sistemas de produção de energia elétrica e cogeração ^[20].

1.2.2.5 – Célula de Combustível de Óxidos Sólidos

As células de combustível de óxidos sólidos (SOFC) são as mais utilizadas em sistemas estacionários de energia em grande escala, apesar de apresentarem custos de fabrico elevados, são aplicadas no fornecimento de energia a fábricas e cidades, operam a temperaturas muito altas, normalmente em torno dos 1000 °C. Os elétrodos são constituídos de diferentes materiais, sendo que o ânodo é uma solução sólida cobalto-óxido de zircónio (Co/ZrO₂) ou níquel-óxido de zircónio (Ni/ZrO₂), o cátodo é composto por uma solução sólida de estrôncio-manganato de lantânio (Sr/LaMnO₃) ^[8,9]. Por sua vez, o eletrólito é constituído por um sólido não poroso o óxido de ítrio (Y₂O₃), que apresenta uma grande capacidade de transportar os iões O²⁻ entre os elétrodos ^[9]. Os gases H₂ e O₂ atingem as interfaces através dos poros dos elétrodos ^[20].

A figura 1.9 representa um esquema de uma célula de combustível de óxidos sólidos.

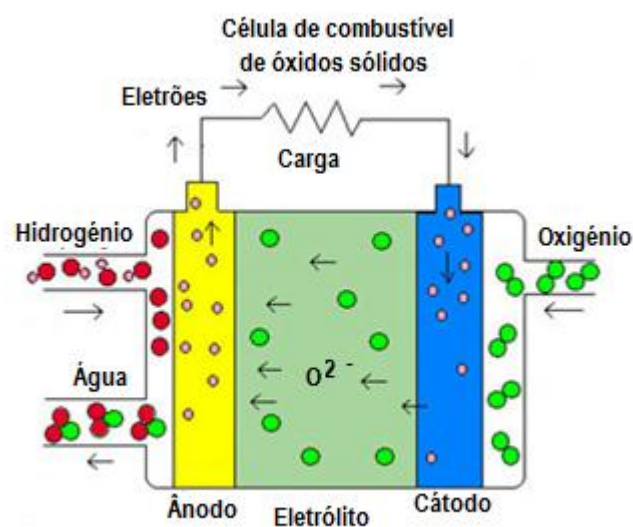


Figura 1.8 – Esquema de uma célula de combustível de óxidos sólidos.

Estas células trabalham a temperaturas elevadas da ordem dos 1000 °C podendo atingir temperaturas superiores a 1500 °C como apresentado na tabela abaixo. As elevadas temperaturas permitem a associação de uma turbina a vapor o que faz com que os rendimentos subam de 50 % para 70 %. Os problemas de corrosão nas SOFC são reduzidos pelo facto de que a difusão é muito lenta num sólido [8].

Estas células podem ser alimentadas com diversos tipos de combustível como o gás natural, carvão gaseificado, metanol, diesel e nafta. Dadas as elevadas temperaturas de funcionamento, este tipo de célula de combustível é principalmente utilizada em aplicações de produção descentralizada de energia elétrica. A sua aplicação na indústria automóvel é uma possibilidade, porém, há que ter em conta a evolução dos materiais de modo garantir a segurança das aplicações em automóveis [20]. A tabela 1.2 apresenta o tipo de células de combustível e as suas características mais importantes.

Tabela 1.2 - Tipo de células de combustível e suas características mais importantes.

<i>Tipo de Célula de combustível</i>	<i>Eletrólito</i>	<i>Combustível</i>	<i>Oxidante</i>	<i>Ião</i>	<i>Temperatura de funcionamento (°C)</i>	<i>Rendimento elétrico (% PCI)</i>	<i>Potência típica</i>
AFC	KHO	H ₂ puro	Ar + H ₂ O (s/CO ₂)	HO ⁻	60-90	55-60	< 7 kW
PEFC/PEM	Membrana de polímero	H ₂ puro	Ar (s/CO)	H ⁺	70-90	35-45	5-250 kW
PAFC	Ácido fosfórico	H ₂	Ar (s/CO)	H ⁺	200	35-45	200 kW
MCFC	Carbonato de lítio ou potássio fundido	CH ₄ , H ₂ , CO	Ar + CO ₂	CO ₃ ²⁻	600-650	45-55	2-3 MW
SOFC	Óxido de ítrio ou zircónio	CH ₄ , H ₂ , CO	Ar	O ²⁻	800-1000	45-55	Tubular: 100-5000 kW Planar: 50-100 kW

1.2.3 – Eletrocatalisadores e Células de Combustível

A diferença entre uma célula ideal a trabalhar com 85 a 92 % de eficiência e as atuais células de combustível que trabalham com eficiência de 55 a 65 % depende em muito do grau de eletrocatalise envolvida no processo. A platina tem sido bastante utilizada em eletroquímica como agente catalisador em determinadas reações, todavia, há uma necessidade de moderar o seu uso e eventualmente procurar-se novos catalisadores para substituí-la uma vez que a produção em massa deste tipo de células deverá esgotar as reservas deste metal e elevar o seu preço.

1.2.4 – Aplicações das Células de Combustível

A aliança da célula de combustível com o mercado automóvel é evidente, uma vez que esta tecnologia aplicada neste sector tem sido alvo de um forte investimento por vários produtores de veículos, conjuntamente com o marketing e publicidade inerentes ^[9]. No sector dos transportes as aplicações são várias, sendo que já se pode encontrar esta tecnologia em autocarros, motos, empilhadores, comboios, barcos e até nos aviões onde existem desenvolvimentos no sentido de se criar um modelo com célula de combustível. Esta tecnologia, conjuntamente com os veículos elétricos e híbridos, enfrenta dificuldades de entrada no mercado, e o resultado final é os preços elevados dos veículos que as utilizam ^[37]. No que respeita ao mercado das “scooters”, são um alvo atrativo para a introdução das células de combustível e respetiva diminuição das emissões poluentes. Outro exemplo interessante é dos empilhadores, que pelos baixos custos associados, são considerados um caso de sucesso, visto que com a tecnologia das células de combustível se consegue menor reabastecimento e menor manutenção, comparativamente com as baterias normais ^[9].

Contudo, as aplicações das células de combustível não estão naturalmente limitadas a este setor. Os sistemas estacionários de produção de energia, atualmente estão distribuídos por escolas, escritórios, hospitais, centrais energéticas entre outros. Podemos ainda referir a utilização em dispositivos eletrónicos, como sendo computadores e telemóveis em que da mesma forma constituem uma alternativa às baterias atuais, conseguindo-se melhorias ao nível do tempo de recarregamento e tempo útil de utilização ^[37].

1.3 – Porquê as Células de Combustível?

As células de combustível podem ser construídas em pequenas unidades modulares, grandes quantidades, de fácil transporte, montadas num determinado local e num intervalo de tempo muito reduzido. Reduzem, desse modo, as perdas elétricas associadas ao transporte e distribuição, apresentam elevada densidade energética alta e grande eficiência com baixo fator de carga e não produzem vibrações (são quase silenciosas).

No processo de funcionamento normal das células de combustível gera-se uma quantidade significativa de calor que pode ser aproveitado para produzir vapor ou água quente. Esta otimização permite que haja um aumento da eficiência do sistema ^[8].

Caso a fonte de energia primária das células de combustível seja o H₂, este pode ser obtido a partir da eletrólise, recorrendo às energias renováveis (fotovoltaico, eólico, hídrico). Usando o hidrogénio como combustível os subprodutos da reação são o calor e a água, o que significa que a

pilha de combustível pode ser vista como tendo “zero emissões”. Mesmo usando combustíveis fósseis os níveis de poluição são consideravelmente mais baixos, devido ao elevado rendimento deste tipo de tecnologia, o que permite reduções no consumo destes combustíveis.

A transformação de energia tem perdas associadas daí que, quanto menores forem as operações unitárias, melhor é o rendimento. Nas células de combustível ocorre a transformação direta da energia química em elétrica, o que é uma vantagem face as tecnologias convencionais de produção de energia elétrica. A sua simplicidade em termos de princípios de funcionamento, com a inexistência de movimento mecânico no seu interior, pode conduzir a sistemas altamente seguros e de longa duração ^[8].

As células de combustível apresentam alguns benefícios ambientais, nomeadamente: minimizam a dependência dos produtos derivados do petróleo para produzir energia, satisfazendo a necessidade de energia. A maior parte das células de combustível emite apenas água como subprodutos, evitando assim a emissão de gases causadores do efeito estufa. Poderemos imaginar na vantagem de dentro de alguns anos a maior parte da frota de automóvel emita somente este subproduto ao invés de monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases nocivos. Embora algumas células de combustível emitam dióxido de carbono (devido ao combustível e ao eletrólito da célula - MCFC), a sua emissão acontece em quantidades relativamente pequenas ^[9].

Atualmente, os motores a combustão interna mais eficientes apresentam valores de eficiência de 25 a 30 %, no entanto, a média, varia entre 13 a 20 %. As células de combustíveis mais usuais atualmente são as de ácido fosfórico (PAFC) e as que utilizam metanol como combustível (DMFC), que apresentam uma eficiência de 40 %. Entretanto, quando é utilizado num sistema de cogeração, as células de ácido fosfórico podem alcançar eficiências de 85 %. Outras tecnologias de células de combustível têm eficiências que variam entre os 40 e 85 %. De um modo geral, verifica-se que todas as células de combustível têm eficiência maior que os motores a combustão ^[46].

As microcélulas de combustível são potenciais substitutos da maioria das baterias recarregáveis, usadas hoje em dia em muitos tipos de equipamentos eletrónicos. Além dos benefícios em termos do desempenho que as células oferecem, elas podem reduzir potencialmente uma vasta quantidade de baterias colocadas nos lixos e que vão parar aos aterros sanitários ^[9].

As células de combustível têm uma vida muito superior quando comparadas com as baterias recarregáveis e são construídas com materiais menos nocivos ^[47]. Com o aumento do fabrico e uso das células de combustível em microaplicações, espera-se que diminua a contaminação de metais pesados nos aterros sanitários evitando a contaminação dos lençóis freáticos, fontes de água potável, que tendem a rarear à medida que o tempo avança ^[8].

No entanto, as células de combustível apresentam também alguns inconvenientes, tais como, os custos elevados, devido aos custos elevados de investigação, dos materiais usados na produção e

da própria fabricação das células. Outros inconvenientes são a falta de infraestruturas para a produção, transporte e armazenamento ^[9].

A produção de automóveis elétricos em grande escala irá, depender muito das baterias de lítio, mas é seguro que os automóveis e outros veículos elétricos vão depender das células de combustível em que o hidrogénio será, certamente, um dos combustíveis mais apropriados. Assim, as células de combustível tornar-se-ão, certamente, nas mais importantes tecnologias emergentes de conversão de energia dos nossos dias ^[8].

É plausível concluir que as células de combustível são uma tecnologia em clara ascensão e que o futuro das mesmas aparenta ser risonho. Serão efetivamente uma mais valia em termos de sustentabilidade económica e redução de gases nocivos para o ambiente. Como acontece com todas as tecnologias, a fase inicial e de desenvolvimento lida com custos elevados ao nível dos materiais e dificuldades de entrada no mercado, mas as vantagens em termos de eficiência, garantia e durabilidade são vistos como grandes trunfos num futuro a médio/longo prazo. Considera-se então, que as células de combustível serão mais tarde ou mais cedo uma tecnologia a adotar em variados setores, dependendo apenas das apostas e objetivos realizados pelas políticas energéticas ^[9].

CAPÍTULO II - Introdução



2 – Produção de Hidrogénio e Eletrolisadores

A possibilidade de utilização de hidrogénio, como um combustível alternativo e renovável tem sido objeto de muita atenção por parte da comunidade científica nos últimos anos ^[27,28]. Devido às suas excelentes características energéticas, o hidrogénio constitui um vetor energético muito atraente para substituir os combustíveis fósseis.

Uma possibilidade para a obtenção de hidrogénio de uma forma economicamente viável e amiga do ambiente é a sua produção através da eletrólise da água, particularmente em soluções alcalinas ^[29]. Contudo existem, vários problemas relacionados com os diferentes componentes dos eletrolisadores, que requerem maior investigação para aumentar a eficiência destes dispositivos. Os problemas incluem aspetos relacionados com a natureza dos materiais, a morfologia dos elétrodos, as suas posições relativas, da massa e características de transporte do gás, do separador de membrana do eletrólito, e da composição do eletrólito ^[30,31].

2.1 – Produção do Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido de diversas formas: a partir da eletrólise, fotólise e termólise da água, pela gasificação e pirólise de biomassas (ver figura 2.1).

As fontes de energia renováveis (eólica, solar, excedentes de energia hídrica) podem ser utilizadas na produção de hidrogénio como energia primária ^[48]. O consumo de hidrogénio em larga escala no futuro dependerá da existência das infraestruturas adequadas à sua comercialização. Essas infraestruturas, assim como toda a área envolvente na produção, armazenamento e consumo, deverá contar com um trabalho essencial no estabelecimento de normas e padrões de segurança ^[49].

2.1.1 – Tecnologias de Produção do Hidrogénio

Na terra não existe hidrogénio livre, este está sempre associado a outros elementos em compostos químicos e para ser obtido “isolado” é necessário gastar energia no seu isolamento utilizando uma fonte primária de energia. Sendo assim, o hidrogénio não é uma fonte primária de energia mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, mas sim apenas um vetor energético ^[11].

A escolha do melhor método para a produção do hidrogénio vai depender da quantidade que se quer produzir e do seu grau de pureza. As tecnologias de produção do hidrogénio necessitam de energia sob a forma de calor, luz ou eletricidade para a ativação do processo.

Na figura 2.1 apresentam-se as fontes, processos de produção e tecnologias de conversão e utilização do hidrogénio para fins energéticos.

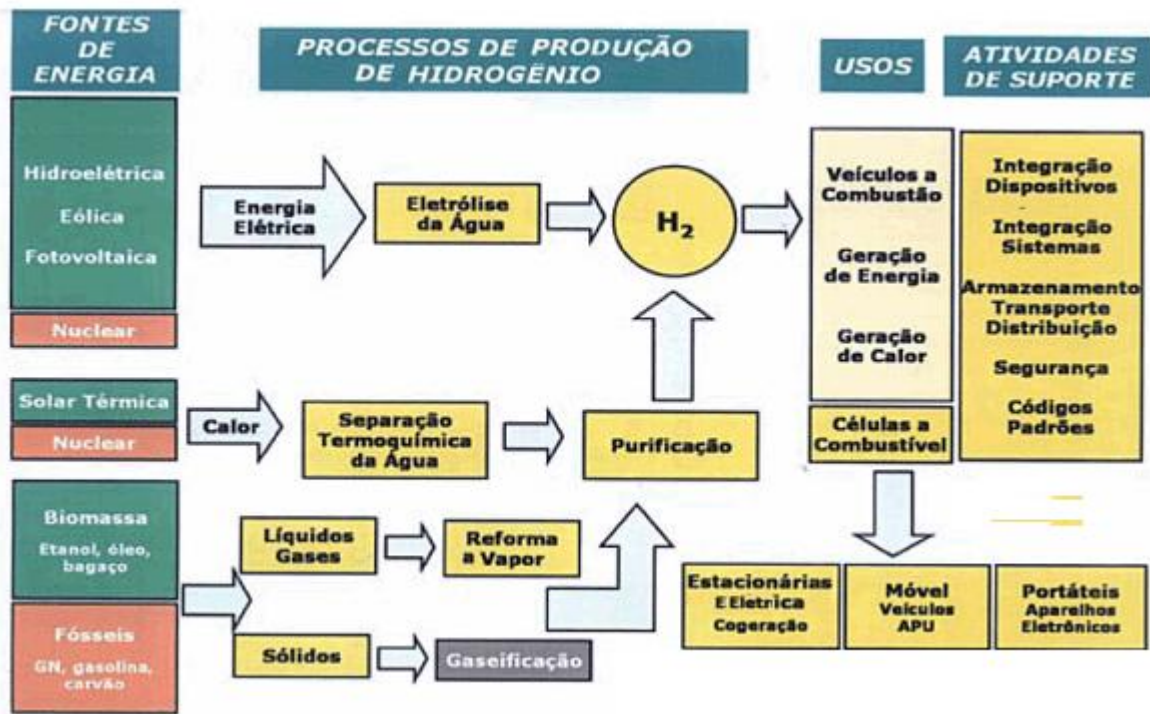
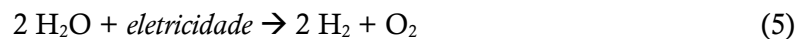


Figura 2.1 – Fontes, processos de produção e tecnologias de conversão e utilização do hidrogénio para fins energéticos.

2.1.1.1 – Eletrólise da Água

Este método baseia-se na utilização da energia elétrica para separar os componentes da água (hidrogénio e oxigénio); o rendimento global deste processo ronda os 95% ^[51].



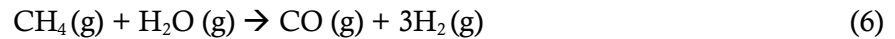
Um método altamente promissor e não agressivo para o meio ambiente a utilizar é obtenção do hidrogénio por eletrólise da água usando um eletrolisador com membrana (PEM – *Próton Exchange Membrane*).

A energia elétrica poderá ter origem em fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, marés, de biomassas e geotérmica. Com o uso deste tipo de fontes de energia a eletrólise tem

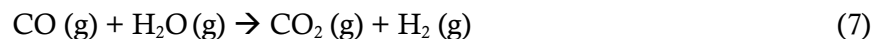
como vantagem produzir hidrogénio de forma perfeitamente limpa. Mas também tem aspetos negativos, tais como, requer grandes quantidades de energia para a sua obtenção, sendo que, em geral, as fontes de energia usadas atualmente são não renováveis e conseqüentemente poluidoras ^[52].

2.1.1.2 – Reformação de Vapor - gás natural/hidrocarbonetos

Esta técnica de obtenção de H₂ consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos ao vapor de água a altas temperaturas para produzir o hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Esta tecnologia é usada na indústria, sendo a maioria do hidrogénio obtido a partir da reformação de gás natural (metano) por vapor de água ^[53]:



O passo seguinte é converter o monóxido de carbono com vapor para produzir hidrogénio e dióxido de carbono adicional.



O hidrogénio que é possível aproveitar do gás natural através deste processo rondará os 70 a 90%. Recorrendo aos combustíveis fósseis como o metano (CH₄), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀) e octano (C₈H₁₈) que contêm hidrogénio na sua constituição, alcança-se uma forma económica de produzir o gás hidrogénio. Porém este método apresenta três desvantagens. A primeira é a de que a produção de hidrogénio através deste método fica mais cara, por unidade energética, do que se o combustível primário fosse simplesmente usado para a combustão. A segunda é a de que este método só se aplica aos combustíveis fósseis que são uma fonte não renovável de energia e um dia deixarão de ser usados como tal. A terceira é a formação do dióxido de carbono que se liberta para o meio ambiente ^[11].

2.1.1.3 – Processo Fotobiológico

Esta tecnologia é baseada no facto de alguns micróbios, ditos fotossintéticos, produzirem hidrogénio nas suas atividades metabólicas com o auxílio da energia luminosa. Com o recurso a sistemas catalíticos específicos e de engenharia a eficiência de produção de hidrogénio pode atingir os 24% de rendimento para esta tecnologia ^[11].

Esta técnica tem a vantagem de ser um método de produção de hidrogénio limpo e poderá, eventualmente, até ser barato, mas apresenta como desvantagem o facto de haver ainda um caminho longo a percorrer, em termos de pesquisa no sentido de aperfeiçoar a tecnologia para o tornar mais eficiente.

2.1.1.4 – Gaseificação e Pirólise de Biomassas

Em 1996, investigadores americanos encontraram duas enzimas resistentes ao calor associadas a diferentes estirpes de bactérias: uma foi descoberta em montes de escória de carvão queimando sem chama e a outra em aberturas vulcânicas profundas no oceano Pacífico, onde o gás hidrogénio é libertado a partir de moléculas de glicose. Uma vez que ambas as enzimas são resistentes ao calor, poderão, certamente, ser usadas, na obtenção de H₂ por pirólise, com aceleração significativa das reações envolvidas no processo ^[11].

A madeira e o papel são constituídos por celulose, que é um polímero da glicose, o que torna possível, o uso destas enzimas na produção de hidrogénio a partir de aparas ou pedaços de madeira e de papel usado. A produção de hidrogénio por este método pode ser o resultado da decomposição da celulose a alta temperatura que a gaseifica, bem como da pirólise, de baixa temperatura, da biomassa tendo como catalisador estas bactérias resistentes ao calor ^[54].

2.1.1.5 – Outras Formas de Produzir o Hidrogénio

As algas podem produzir hidrogénio sob condições cuidadosamente controladas. Um litro da cultura de algas poderá fornecer aproximadamente 3 cm³ de hidrogénio por hora ^[11].

O hidrogénio pode ser obtido pela reação de metais muito reativos (como cálcio ou sódio) com água, ou, pela ação de ácidos sulfúricos ou clorídrico com metais moderadamente reativos como o ferro ou zinco.

Algum do hidrogénio que é produzido na indústria usa o processo de Haber como quando se fabrica a amoníaco. Outros métodos incluem processos durante a refinação do crude, durante a fabricação da margarina e do metanol ^[55].

2.1.2 – Distribuição do Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido em grandes quantidades, em fábricas especializadas, ou em pequenas quantidades no local de consumo. A produção de grandes quantidades beneficia a economia de escala e a fábrica pode ser localizada perto de uma grande massa de água, indispensável à produção de hidrogénio por electrólise ^[56].

A produção de pequenas quantidades pode, certamente, reduzir os problemas relacionados com o transporte de energia. Todavia, com uma produção local de hidrogénio, devido ao facto de não existir uma grande unidade de produção, mas várias dispersas por um espaço geográfico mais ou menos extenso, a quantidade de equipamento utilizado na produção será significativamente maior, aumentando assim o custo de manutenção em relação à produção de energia em larga escala ^[11].

Uma infraestrutura de energia com base no hidrogénio inclui a produção, o armazenamento, as estruturas e meios de transporte, estações de abastecimento, as várias tecnologias que convertem o combustível hidrogénio em energia para abastecimento de edifícios, veículos e para diversas aplicações portáteis ^[53].

O transporte do hidrogénio gasoso efetuado através de gasodutos é semelhante ao usado para a distribuição do gás natural. Um gasoduto é uma rede de tubagens que permitem a circulação do hidrogénio gasosa, das instalações de produção para as indústrias, em áreas fortemente industrializadas, bem como, por meio de ligações mais curtas entre a produção local e os locais de consumo ^[57].

Nos gasodutos é preciso ter presente que pequenos orifícios, juntas ou soldaduras mal feitas podem dar origem a fugas perigosas, devido ao facto de as moléculas do hidrogénio serem muito pequenas e o gás poder inflamar facilmente em presença do oxigénio do ar. Um outro problema relacionado com a distribuição do hidrogénio é que este pode interagir física ou quimicamente com as paredes metálicas do gasoduto, fragilizando, com o tempo, o que pode resultar em fugas e explosões. Para se evitar estes problemas recorrem-se a métodos tais como a mistura do gás hidrogénio com outros gases, o uso de cimento comprimido, plásticos ou vários aços na construção do gasoduto ou ainda à adição de inibidores desta reação no próprio tubo ^[57].

O hidrogénio também pode ser distribuído sob a forma gasosa em cilindros e reboques com tanques próprios para o efeito, com pressões normalizadas da ordem dos 150 a 400 bar ^[11]. Para as distribuições a grandes distâncias o hidrogénio é transportado normalmente sob a forma líquida, evaporando-se no local de uso. Relativamente ao transporte de hidrogénio sob a forma líquida também pode ser feito por camiões, barcos e vagões. Estes devem possuir tanques refrigerados com bons isolamentos para que o hidrogénio se mantenha frio e se evite a passagem do estado líquido para o gasoso ^[11].

2.1.3 – Formas de Armazenamento do Hidrogénio

Os combustíveis fósseis são um bem escasso, na posse de apenas alguns países, tornando-se cada vez mais caros e cuja utilização em motores de combustão interna liberta poluentes atmosféricos. Neste contexto, procura-se uma forma alternativa e competitiva de produzir energia que possa vir a substituir os combustíveis fósseis ^[58].

Aspetos importantes como a segurança, o espaço e condições necessárias para armazenar o combustível e um bom sistema de abastecimento devem ser tomados em consideração ^[11].

Relativamente aos aspetos da segurança há uma perceção pública de que o hidrogénio é perigoso. Mas, durante quase um século e meio, muitas cidades foram iluminadas por gás de coque, e durante mais de um século foi usado por milhões de pessoas para cozinhar. Tipicamente, 50% do volume de gás de carvão é hidrogénio ^[11].

O hidrogénio é inflamável e explosivo no ar. Em caso de qualquer fuga, o hidrogénio dispersar-se-á rapidamente por causa da sua baixa densidade, assim como a chama resultante da queima de hidrogénio que subirá, em vez de se espalhar na horizontal. Quanto ao volume necessário do tipo de recipiente e do lugar de armazenamento vai depender do método para que seja usado.

A reformação (*reforming*) dos hidrocarbonetos ou metanol poderá ser uma fase intermédia da transição para uma economia do hidrogénio em larga escala. Se a combustão fosse eficiente a 100 %, a energia libertada pela queima de 1 dm³ de petróleo é aproximadamente igual que a libertada na combustão de 30 dm³ de hidrogénio à pressão de 100 atmosferas ^[53].

Em locais onde exista mais espaço disponível o hidrogénio pode ser armazenado na forma gasosa, ainda que comprimido. Este método de armazenamento é usado, por exemplo, nos tetos dos autocarros com células de combustível PEMFC, e em unidades de células de combustíveis usadas nas habitações. O hidrogénio líquido tem a desvantagem de ter que ser mantido temperaturas muito baixas, pois liquefaz-se apenas a -253 °C, de forma que quando está sob pressão, precisa de muita energia para se liquefazer e manter-se frio, o que torna o processo bastante caro, e menos eficiente energeticamente ^[59].

O armazenamento por absorção num metal ou por formação de um hidreto de metal é muito caro, e para ser utilizado é preciso aquecer a temperaturas perto de 300 °C antes do hidrogénio ser libertado ^[59].

Uma possibilidade que se põe atualmente e é tecnicamente possível é a substituição das infraestruturas de armazenamento dos combustíveis fósseis pelas de hidrogénio, ou de metanol, o que significaria custos avultados na conversão das estações de abastecimento. Porém este custo depende, e de um modo considerável, do método usado para armazenar o hidrogénio. Para que se dê uma transformação do mercado, atualmente dominado pelos combustíveis fósseis, há que

continuar o desenvolvimento da tecnologia do hidrogénio a nível da segurança, produção, distribuição, armazenamento e utilização para que aquela ganhe, cada vez mais, em competitividade ^[53].

Postos estes aspetos em consideração resta fazer uma breve descrição de cada um dos métodos possíveis para o armazenamento do combustível, hidrogénio.

2.1.3.1 – Hidrogénio Líquido

O hidrogénio é um gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica normal, e com uma forte diminuição da temperatura pode condensar-se, passando para o estado líquido. Consegue-se armazenar uma quantidade maior de hidrogénio por unidade de volume, bem como, facilitar o seu transporte. A conversão do hidrogénio do estado gasoso para o estado líquido requer uma grande quantidade de energia sendo um processo caro, em que cerca de 40 % da energia contida no hidrogénio pode ser perdida, pois como já foi referido só se mantém líquido a temperaturas inferiores a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[61]. Este aspeto pode ser uma desvantagem, mas em contrapartida requer menor volume para armazenar maiores quantidades de energia, o que torna este método ideal para a aplicação em automóveis e aviões pois os tanques podem ser pequenos e leves ^[59]. O hidrogénio líquido é consideravelmente mais denso que o gasoso, ainda que muito mais volumoso que a gasolina. Recipientes de hidrogénio com iguais quantidades de energia podem ser 4 a 10 vezes mais pesados do que um tanque a gasolina equivalente ^[60].

Os perigos do hidrogénio liquefeito são menores que o comprimido, pois se existir uma fuga o combustível vai ter de arrefecer, perder energia de forma a se evaporar, libertando-se sobre a forma gasosa mais lentamente para a atmosfera. O uso, manipulação do hidrogénio líquido e conhecimentos sobre o mesmo estão muito avançados, existindo já aplicações práticas, nomeadamente, na indústria automóvel com as pilhas de células de combustível ^[53].

2.1.3.2 – Armazenamento do Hidrogénio Sob a Forma de Gás Comprimido

Esta tecnologia está atualmente disponível nomeadamente sob a forma de botijas ou tanques sobre pressão, sendo um método de armazenamento direto amplamente usado quando são necessárias pequenas quantidades de gás ^[11].

O hidrogénio armazenado deste modo pode ser fornecido à indústria, estabelecimentos de investigação e de ensino, podendo estes cilindros ou tanques ser facilmente obtidos em vários tamanhos e também para pequenos equipamentos com pequenas células de combustível ^[11].

Pode ser usada a mesma tecnologia que é desenvolvida para o armazenamento de gás natural, podendo as botijas ou tanques ser construídos com base em vários tipos de materiais, nomeadamente: aço, alumínio ou plástico. Este método é bom para utilizações onde o espaço disponível não é um problema, podendo o hidrogénio ser comprimido em tanques ou outro tipo de recipiente próprio ^[54].

A pressão de compressão do hidrogénio pode rondar os 200 a 250 bar para os tanques de armazenamento de 50 litros, normalmente de alumínio ou carbono (grafite), podendo ser usados em pequenos projetos industriais ou nos transportes ^[61].

Se for comprimido, o hidrogénio para utilização em larga escala, as suas pressões podem atingir os 500-600 bar, aumentando a densidade do armazenamento à medida que a pressão aumenta, como é evidente. Relativamente ao custo da compressão do hidrogénio para uma pressão de 350 bar poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5 % do valor energético total do hidrogénio a comprimir, variando este valor com a capacidade do fluxo e a eficiência dos compressores usados ^[53]. As vantagens principais de se armazenar o hidrogénio como gás comprimido são: a simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo. Este método de armazenamento é amplamente usado em aplicações onde a solicitação de hidrogénio é variável e não é muito alta, nomeadamente em unidades de células de combustível, nos autocarros, automóveis, em habitações, em estabelecimentos comerciais e industriais ^[53].

2.1.3.3 – Absorção do gás num sólido

Este é um método pouco conhecido, sabendo-se apenas que as técnicas de “*absorção de carbono*” consistem na ligação do carbono com moléculas de hidrogénio. É introduzido o hidrogénio num recipiente com um substrato de partículas finas de carbono, onde este é seguro por ligações covalentes. O carbono absorve o hidrogénio entre -185 a -85 °C e pressões entre 21 a 48 bares, aumentando a quantidade absorvida quanto menor for a temperatura. Aquecendo o substrato a 150 °C o hidrogénio será libertado ^[11].

Este método de absorção do gás num sólido, aproxima-se, em termos de densidade, a do armazenamento do hidrogénio líquido, sendo também uma forma segura, tal como no caso do armazenamento em hidretos a altas e baixas temperaturas.

A vantagem do armazenamento em carbono é que este pode ser produzido de forma económica e em grandes quantidades. Este sistema de armazenamento de hidrogénio ainda não foi completamente desenvolvido, mas os investigadores dizem que esta tecnologia será comercialmente viável ^[53].

2.1.3.4 – Armazenamento em Microesferas de Vidro

As microesferas de vidro, embora muito pequenas, podem guardar o hidrogénio a pressões elevadas. As esferas são carregadas com o gás hidrogénio a altas temperaturas, deixando-o passar através das paredes de vidro. Com a diminuição da temperatura o hidrogénio fica aprisionado no interior da esfera. Uma vez armazenado o H₂, as bolas podem ser guardadas em condições ambientes sem perda de hidrogénio, mas com o fornecimento de algum calor o hidrogénio pode ser libertado. Atualmente estão a ser feitas experiências para se conseguir aumentar a taxa de libertação do hidrogénio quebrando-se as esferas ^[53].

2.1.3.5 – Armazenamento em Hidretos Metálicos de Alta e Baixa Temperatura

Vários tipos de metais podem combinar-se com o hidrogénio, sob pressão para originar hidretos do metal que se decompõem com libertação de hidrogénio quando aquecidos.



O hidrogénio pode assim ser armazenado em metais, alcançando densidades mais elevadas do que pela compressão simples ^[62].

É um sistema seguro pois o hidrogénio é armazenado a uma pressão baixa em que as fugas não se dão de um modo rápido e perigoso. Além disso, a temperatura do reservatório baixa com a libertação do hidrogénio. Estes tipos de sistemas de armazenamento são eficientes, sendo necessário utilizar um metal com boa capacidade de absorção a temperaturas apropriadas ^[53].

Quando as moléculas do hidrogénio chegam à superfície dos hidretos metálicos são separadas em dois átomos de hidrogénio. Estes átomos são tão pequenos que conseguem entrar dentro da estrutura cristalina dos metais e ocupando os espaços vazios (intersticiais) entre os átomos metálicos. Este tipo de absorção num metal ou por formação de um hidreto de metal é dispendiosa, pois depois do armazenamento do hidrogénio nalguns metais ou hidretos, é preciso gastar energia de forma a aumentar a temperatura para a libertação do hidrogénio ^[11].

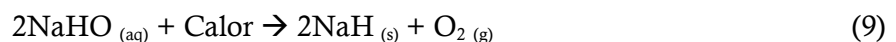
As desvantagens são particularmente notáveis quando são armazenadas grandes quantidades de hidrogénio, por exemplo, em veículos devido à energia específica (relação energia armazenada por unidade de massa) ser baixa. Os reservatórios à base de hidretos metálicos podem ser até 30 vezes mais pesados e 10 vezes maiores que um tanque de gasolina para o mesmo conteúdo de energia ^[53].

Um aspeto importante a ter em consideração é que o hidrogénio armazenado deve ter um grau de pureza muito elevado para que as impurezas, especialmente resíduos de monóxido de carbono, oxigénio e água, não reajam com o material do reservatório e o danifiquem (corroam). Esta forma de armazenamento a baixa pressão é indicada para aplicações portáteis que usem células de combustível, simplificando os sistemas de fornecimento do combustível ^[53].

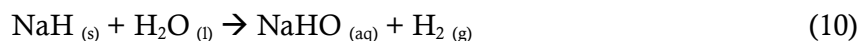
2.1.3.6 – Armazenamento em Hidretos Alcalinos

Este método de armazenamento do hidrogénio é uma variação recente da do armazenamento em hidretos, oferecendo mais vantagens do que os métodos anteriores. A utilização do hidróxido de sódio, de potássio ou compostos de lítio reagem com a água libertando hidrogénio sem a adição externa de calor.

Atualmente o processo comercialmente mais desenvolvido envolve o uso do hidróxido de sódio (NaHO) que está disponível abundantemente como um resíduo da indústria de papel, tecidos, plástico, petróleo e de outras indústrias. O hidróxido de sódio é convertido em hidreto de sódio (NaH) pela separação do oxigénio por fornecimento de calor ^[63].



O hidreto de sódio, pode ser guardado coberto com um plástico ou transportado facilmente. Para produzir o hidrogénio o sólido é reduzido ao tamanho adequado sendo depois mergulhado na água ^[53].



Esta é uma reação que rapidamente se dá a libertação do hidrogénio. Além do hidrogénio, forma-se o hidróxido de sódio que pode ser recuperado e permitir a repetição do processo (9) ^[11].

As vantagens desta técnica de armazenamento de H₂ são as mesmas das que utilizam outros hidretos metálicos, nomeadamente, de não requererem altas pressões ou temperaturas criogénicas para o funcionamento. Tem ainda vantagens em relação à tecnologia dos hidretos metálicos não alcalinos de não necessitarem de calor para a libertação do hidrogénio e eliminar os problemas de contaminação. Este processo é interessante porque combina inteligentemente a produção com armazenamento ^[11].

2.1.3.7 – Armazenamento em Nanotubos de Carbono

Investigadores da Universidade Nordeste Boston (*Northeastern University Boston*), afirmaram que fizeram um sólido cristalino, constituído por tubos muito pequenos de carbono que podem armazenar hidrogénio sob pressão numa quantidade de até 300 % da sua própria massa ^[36]. Segundo os investigadores, com um volume de nanotubos equivalente a um tanque de gasolina de um automóvel normal, o H₂ neles armazenado, permitia uma autonomia cerca de 8000 Km ^[36]. Outros investigadores, verificaram que o material de nanotubo armazenou apenas 8 % de hidrogénio da sua respetiva massa, não atingindo os valores referidos anteriormente.

2.1.3.8 – Armazenamento com Metanol - CH₃OH

O metanol tem sido avaliado como um combustível aceitável para os automóveis, é um líquido que tem na sua constituição um elevado teor de hidrogénio. Uma vez armazenado no metanol, o hidrogénio pode ser extraído por eletrólise, embora a perda de energia nestes processos seja alta e a eficiência global do sistema muito baixa. Esta situação pode ser melhorada através da construção de uma célula de combustível de alta eficiência que trabalhe diretamente com metanol ^[53].

O metanol tem a desvantagem de ser um fluido extremamente venenoso, com muitas semelhanças com etanol. O metanol é muito corrosivo, uma fuga descontrolada poderia causar graves danos ao ambiente. Caso fosse implementada em larga escala, a distribuição de metanol um acidente poderia resultar na libertação de substâncias venenosas para os humanos e animais. Conseguir um armazenamento de metanol de forma segura poderá ser uma solução bastante cara ^[11].

2.1.3.9 – Gasolina e Outros Hidrocarbonetos

A gasolina e a nafta podem ser consideradas formas de armazenamento do hidrogénio. Muita pesquisa e desenvolvimento têm sido efetuado nesta área, muitas vezes com o apoio de grandes companhias petrolíferas. Estas investiram somas enormes numa infraestrutura de gasolina e outros combustíveis fósseis, e estão a ficar preocupadas com o futuro ^[11].

Esta solução oferece uma atratividade menor que as baseadas em hidrogénio puro, e são também tecnicamente muito mais complicadas. Este processo de armazenamento e recuperação de hidrogénio levaria à libertação de gases nocivos, em particular, de CO e NOx. Assim sendo, o armazenamento do hidrogénio sob a forma de combustível fóssil, num hidrocarboneto, numa

economia futura baseada no hidrogénio, parece ser uma solução pouco aceitável, atualmente e no futuro, quer por questões técnicas, quer pela poluição ambiental que daí pode advir ^[11].

2.1.4 – Produção Eletrolítica de H₂

Atualmente, quase todo o hidrogénio produzido ao nível mundial é obtido a partir de combustíveis fósseis. Cerca de 48 % da produção total é feita a partir de gás natural, 30 % a partir de petróleo, 18 % a partir de carvão e apenas cerca de 4 % é obtido com recurso a eletricidade via eletrólise ^[64]. Na produção a partir de combustíveis fósseis, além do hidrogénio forma-se também o dióxido de carbono, pelo que contribui para a poluição da atmosfera ^[64].

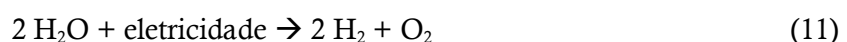
As principais fontes de hidrogénio são a água e alguns hidrocarbonetos, tais como os combustíveis fósseis, em particular o gás natural. Para quebrar esta cadeia de átomos de carbono nas moléculas desses hidrocarbonetos ou separar o hidrogénio do oxigénio, na molécula de água, é necessário consumir energia. Idealmente, toda a energia fornecida deveria ser armazenada no hidrogénio, mas, uma parte ficará retida nos outros produtos da reação e, como em qualquer transformação de energia, ocorrem perdas que dependem do processo utilizado para a obtenção do hidrogénio no seu estado elementar.

A escolha do melhor método para a produção do hidrogénio depende da quantidade que se pretende produzir e do seu grau de pureza. É preciso encontrar soluções tecnológicas eficientes, económicas e seguras para o manuseamento do H₂, uma vez que o hidrogénio é um combustível leve, com baixa massa volúmica ^[65].

Atualmente podemos perceber a grandiosa fonte de energia que a água esconde, para além do aproveitamento hidroelétrico ou maré-motriz da energia mecânica resultante do movimento de massas de água, ela pode servir de matéria-prima para produção de hidrogénio e oxigénio gasosos utilizáveis em células combustíveis. As células de combustíveis são dispositivos silenciosos que transformam energia química em energia elétrica.

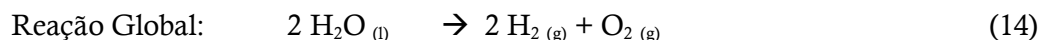
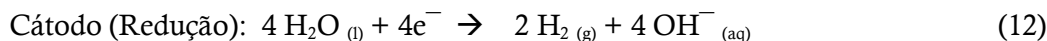
2.1.4.1 – Eletrólise da Água

A produção de hidrogénio pelo método da eletrólise da água baseia-se na utilização da energia elétrica, para separar os componentes da água em hidrogénio e oxigénio ^[57].



Um método, altamente promissor é a obtenção do hidrogénio pela eletrólise da água usando um eletrolisador. O fornecimento da tensão e da corrente contínua é efetuado através de elétrodos, estando estes separados por um eletrólito que apresente, de preferência uma boa condutividade iónica.

A energia absorvida no processo é convertida em calor nos elétrodos e energia química na forma de hidrogénio gasoso. As equações químicas que ocorrem nos elétrodos são descritas nas equações 12 a 14:



Neste processo, verifica-se que, por cada 2 mol de moléculas de H₂O dissociadas são produzidos 2 moles de moléculas de H₂ no estado gasoso para 1 mol de moléculas de O₂ no estado gasoso, logo o volume de H₂ produzido é o dobro do volume de O₂.

Pode-se determinar o volume teórico de gás produzido, através da primeira de Lei de Faraday [66].

$$V = \frac{Q \times R \times T}{n \times F \times p} = \frac{R \times T \times I \times t}{p \times n \times F} \quad (15)$$

V – volume de gás produzido (L);

Q – quantidade de carga que passa durante a eletrólise (A·s⁻¹);

R – constante do gás perfeito $\cong 0,0820577 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

I – intensidade de corrente instantânea que passa pela célula eletrolítica (A);

T – temperatura que vigora no espaço em que se recolhe o gás (K);

t – tempo da eletrólise (s);

F – constante de Faraday = 96485,31 A·s·mol⁻¹;

P – pressão que vigora no espaço em que se recolhe o gás (atm);

n – n° de eletrões envolvidos no processo eletrolítico (2 para H₂ e 4 para o O₂);

A energia livre de Gibbs de ativação da reação, ΔG_0 , pode ser determinada por aplicação direta da Lei de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp \frac{-\Delta G_0}{R \cdot T} \Leftrightarrow \frac{R \cdot \ln k}{\ln A} = -\frac{1}{T} \Delta G_0 \quad (16)$$

Onde, k é a constante cinética da reação de eletrólise da água e A é o fator de frequência de colisões efetivas, definido por kT/h , onde k e h são as constantes de Boltzman e de Planck, respetivamente. ΔG_0 é determinada através de ensaios de cronoamperometria na célula eletrolítica a diferentes temperaturas, sendo obtidos valores de carga para cada medida. A carga Q , poderá ser calculada proporcionalmente em relação à área exposta (S), sendo traçado o gráfico $Q/S = f(1/T)$ possibilitando obter o valor de ΔG_0 para a reação de redução da água, em presença de vários tipos de electrocatalisadores ^[66].

2.1.4.2 – Termodinâmica da Eletrólise da Água

A primeira Lei da Termodinâmica para um sistema fechado pode ser expressa por:

$$Q - W = \Delta H \quad (17)$$

Q – calor fornecido ou retirado ao sistema;

W – trabalho realizado pelo ou sobre o sistema;

ΔH – variação de entalpia do sistema durante o processo em análise.

Como o único trabalho realizado é a energia elétrica aplicada pelo eletrolisador ao sistema constituído pelos eletrodos e eletrólito, W pode ser escrito como:

$$W = -n \cdot F \cdot E \quad (18)$$

Onde,

n – Número de eletrões transferidos;

F – Constante de Faraday;

E – Potencial elétrico da célula eletrolítica.

Combinando as equações anteriores (17) e (18), obtemos:

$$E = \frac{\Delta H - Q}{n \cdot F} \quad (19)$$

Para um processo isotérmico reversível (sem perdas de energia), o calor Q é dado por:

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (20)$$

Onde T é a temperatura e ΔS a variação de entropia.

Combinando agora as equações (19) e (20) vamos obter a equação do potencial mínimo reversível necessário para realização da eletrólise sem dissipação de energia:

$$E_{rev} = \frac{\Delta H - T \Delta S}{n \cdot F} \quad (21)$$

Onde $\Delta H - T \Delta S$ é a variação da energia livre de Gibbs, ΔG . Nas condições de pressão atmosférica normal e de temperatura a 25 °C, ΔS é igual a 39 J/K, ΔH é igual a 285577,6 J/mol e ΔG igual a 236954,2 J/mol.

A diferença de potencial reversível entre os eletrodos pode ser calculado por:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{n \cdot F} = \frac{236954,2}{2 \times 96485,31} = 1,23 \text{ V} \quad (22)$$

Uma vez que existem sempre perdas de energia no processo da eletrólise, em função da irreversibilidade de qualquer processo real (2ª lei da termodinâmica), a diferença de potencial entre os eletrodos é sempre maior do que o potencial reversível. Como n e F são constantes, considerando as mesmas condições de temperatura, pressão e concentração do eletrólito, ΔH é constante e só o Q vai variar conforme E variar. Como o processo à medida que se aumenta a diferença de potencial o processo torna-se mais irreversível, Q adsorvido pela vizinhança diminuirá e possivelmente pode tornar-se negativo, uma vez que a energia é perdida sob a forma de calor. No ponto em que $Q = 0$, ou seja, toda a energia necessária para o processo da eletrólise é suprida pela energia elétrica, a diferença de potencial passa a chamar-se de voltagem termoneutra [66].

Essa diferença de potencial é dado por:

$$E_{termo} = \frac{\Delta H}{n \cdot F} = \frac{68320}{2 \times 23074} = 1,48 \text{ V} \quad (23)$$

Todavia, a diferença de potencial a ser aplicado entre os eletrodos, deve ser maior do que o calculado pela equação anterior. Nessas condições, parte da energia elétrica é perdida na forma de calor que aumentará a temperatura dos eletrodos do eletrolisador. A voltagem a aplicar num eletrolisador, será dada por:

$$E = E_{rev} + Perdas \quad (24)$$

Onde as perdas no processo da eletrólise estão relacionadas com:

$$Perdas = E_{\hat{a}nodo} + E_{c\hat{a}todo} + E_{tm} + IR \quad (25)$$

$E_{\hat{a}nodo}$ – sobretensão ativação do ânodo;

$E_{c\hat{a}todo}$ – sobretensão ativação do cátodo;

E_{tm} – sobretensão da transferência de massa;

IR – sobretensão óhmica (I é a intensidade de corrente e R é a resistência interna da célula que inclui o eletrólito, eletrodos e os terminais);

A sobretensão “*overpotencial*” é a diferença entre o potencial elétrico do eletrodo com a corrente a fluir e sem corrente, no estado de equilíbrio.

A eficiência da eletrólise convencional na célula (par de eletrodos) é dada por:

$$\eta = \frac{\Delta H}{\Delta G + perdas} = \frac{E_{termo}}{E} \quad (26)$$

Porém, sob condições ideais de operação (sem perdas de energia, ou seja, processo reversível), a produção de hidrogénio acontece com uma eficiência de 120 % (condições teóricas), e sob condições de voltagem termoneutra a eficiência é de 100%. Os eletrolisadores modernos atingem uma eficiência que varia entre 75 a 90 % (4,0 a 5,0 kWh/Nm³ de hidrogénio), havendo atualmente um grande esforço no sentido de otimizar este processo a fim de reduzir as perdas de energia devido às resistências internas ^[66].

2.1.4.3 – Eletrocatalise e Eletrocatalisadores

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, mas, não é consumido durante na mesma reação. No caso de um eletrocatalisador a reação global envolve pelo menos uma reação eletroquímica, na qual ocorre uma transferência de elétrons. Para um mesmo sobrepotencial, uma reação eletroquímica catalisada ocorrerá a uma velocidade maior e, conseqüentemente, com uma densidade de corrente maior do que a mesma reação não catalisada. Essa velocidade depende do material dos eletrodos e da solução na qual se encontram submerso.

A velocidade de uma reação eletroquímica depende fundamentalmente da área de superfície disponível para a reação. Com este conceito pode-se desejar um eletrodo ideal, o qual seria

composto por átomos promovendo uma elevada área de superfície e, por conseguinte, uma elevada velocidade de reação.

O termo eletrocatalise começou a ser referido a partir de 1960 ^[67], na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética da reação eletroquímica de desprendimento do hidrogénio. Nos dias de hoje, o termo tornou-se mais abrangente, referindo-se essencialmente ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica. A eletrocatalise pode ser definida como o aumento da velocidade de reação, pela escolha correta do material eletrodepositado. Na maioria dos casos, o eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como aceitador ou dador de elétrons e participa no processo através de etapas de adsorção de reagentes e ou intermediários ^[67].

Algumas propriedades tais como, a atividade electrocatalítica (estrutura dos átomos na superfície do material que compõem o eletrodo) e as propriedades superficiais, químicas e estruturais são fundamentais na definição da velocidade e do caminho da reação. Nos processos electroquímicos estão sempre envolvidas reações de transferência de carga, sendo possível modificar a energia de ativação e/ou as propriedades da superfície ativa através do controle do potencial do eletrodo ^[68,69].

Algumas reações electroquímicas só são viabilizadas quando garantem uma velocidade (ou corrente eléctrica) adequada, apresentando elevada eficiência electroquímica. Fatores associados ao transporte de massa são importantes no processo global de transferência de carga, e a extensão da área superficial desempenha um papel crucial na velocidade da reação ^[68,69].

Alguns parâmetros de avaliação da eficiência do eletrolisador devem ser tomados em conta no desenvolvimento de materiais para esse fim:

- Para um mesmo valor de sobrepotencial a velocidade da reação é maior;
- Para um mesmo sobrepotencial obtêm-se maior densidade de corrente;
- O eletrodo deve apresentar um desempenho de longa duração;
- Maior área superficial, electroquimicamente ativa, específica, disponível para a reação;
- Boa condutividade eléctrica;
- Baixo custo e disponibilidade,
- Estabilidade química e mecânica;
- Possibilidade de redução das perdas óhmicas.

O objetivo da eletrocatalise é reduzir a energia de ativação da reação. A oxidação ou redução de um substrato que apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta, à superfície do eletrodo, é mediada por um sistema redox que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato, reduzindo desse modo o sobrepotencial de ativação. O sobrepotencial de

ativação é o potencial adicional, necessário para vencer a barreira correspondente à energia de ativação de uma dada eletrólise de sob um dado elétrodo, e manter a reação a uma dada velocidade [70]. Dessa forma, o eletrocatalisador deve ser utilizado para que apresente maior área superficial possível, na forma de nanopartículas [71].

As reações nos elétrodos são tipicamente reações heterogêneas nas quais acontece a transferência de carga entre o reagente e o substrato. Para que aconteça essa transferência de carga no caso de elétrodos metálicos é necessário que a energia da espécie reagente seja igual à energia no substrato. Esta situação acontece, por exemplo, no caso de um metal imerso numa solução que contém um sistema redox em equilíbrio. Por outro lado, se consideramos a oxidação de um combustível ou a redução de oxigénio sobre um substrato metálico qualquer, em princípio, essa situação energética é atingida espontaneamente. Isto é devido ao facto de ambas as reações serem irreversíveis, e, por isso, devem ser promovidas por outros meios. Uma das formas de acelerar essas reações irreversíveis é trabalhar em temperaturas elevadas. Por outro lado, quando o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente, a probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga, a temperaturas não muito acima da ambiente, aumenta consideravelmente. Aos materiais que possuem esta propriedade são chamados de eletrocatalisadores e as características descritas fazem da platina um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica [72].

Dependendo do tipo de eletrolisador, os materiais utilizados são o níquel para o ânodo e o aço carbono, ou também o níquel, para o cátodo. Sobre estes materiais, e para densidades de corrente operacionais $100\text{-}250\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, os sobrepotenciais das reações de desprendimento de hidrogénio e oxigénio atingem valores próximos a 400 mV para cada reação. Assim, considerando uma voltagem de operação do eletrolisador da ordem de 2 V por célula, esses sobrepotenciais podem contribuir com até 40 % dessa voltagem. Materiais eletrocatalíticos capazes de diminuir os sobrepotenciais da reação de desprendimento do hidrogénio (RDH) da reação de desprendimento do oxigénio (RDO), estão a ser constantemente pesquisados [73].

A preparação de elétrodos quimicamente modificados (EQM), elétrodos com espécies quimicamente ativas e imóveis na sua superfície, tem como finalidade estabelecer e controlar as propriedades físico-químicas e a interação elétrodo-eletrólito [70]. A modificação da sua superfície tem como objetivo favorecer uma forma de impor e controlar a reatividade e/ou seletividade dos elétrodos para vários fins e aplicações. Essa modificação tende também, a alterar as suas propriedades de transporte para a superfície do elétrodo, forçar as reações na superfície do elétrodo e melhorar a transferência de elétrões. A composição, forma e a estrutura de um depósito metálico obtido depende, da técnica de eletrodeposição e do metal (substrato), assim como das condições nas quais o processo de deposição é realizado. Os parâmetros, composição do banho, temperatura,

densidade de corrente e a agitação do eletrólito, vão influenciar diretamente na estrutura do depósito no eletrodo, gerando nos nanocristais regularidades ou irregularidades na sua superfície.

O desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados e a escolha de materiais para o substrato do eletrodo, é importante, uma vez que a sua superfície será alterada ou modificada para uma boa eficiência do eletrolisador. Neste sentido a adsorção, é o principal processo e o mais simples de fixar/modificar o nosso eletrodo de trabalho ^[73].

2.2 – Eletrolisadores

Para desenvolver o processo eletrolítico numa célula PEM, a água é separada em iões de oxigénio e hidrogénio. Os eletrões formados no ânodo apresentam um potencial de corrente contínua maior que o potencial termoneutro, de 1,48 V, para que a eletrólise ocorra ^[74]. A eficiência de um eletrolisador é inversamente proporcional à voltagem da célula, que por sua vez é determinada pela densidade de corrente ^[75]. Esta corresponde diretamente à taxa de produção de hidrogénio por unidade da área ativa do eletrodo, densidade de corrente. Um maior potencial resultaria numa maior produção de hidrogénio, porém com baixa eficiência ^[77].

Equações empíricas foram utilizadas para descrever os sobrepotenciais do ânodo e do cátodo como função da temperatura dos eletrólitos e da densidade da corrente da célula ^[74,76].

Os materiais usados em eletrolisadores, apresentados noutros trabalhos são mais caros como, por exemplo, as placas de titânio, e catalisadores tais como a platina, o ruténio e o irídio.

Porém, neste trabalho foram testadas células com placas de aço inox a temperaturas próximas da temperatura ambiente, 20 e 30 °C. O critério para selecionar o tipo de aço baseou-se na abundância na natureza e composição química da liga que influenciam a composição do filme passivo na sua superfície, e ainda a sua elevada resistência à corrosão ^[78].

2.2.1 – Eletrólise Alcalina da Água

A eletrólise alcalina da água é um dos métodos mais simples para a produção de hidrogénio, e uma das tecnologias mais promissoras para produzir hidrogénio em larga escala. Este processo é conhecido há cerca de 200 anos e tem a vantagem de produzir hidrogénio extremamente puro ^[79,80]. A eletrólise da água representa apenas 4 % da produção de hidrogénio em todo o mundo ^[81,82].

A abundância de recursos de energia solar e/ou eólica, podem tirar proveito da eletrólise da água para produzir hidrogénio, atendendo à necessidade de energética das famílias, iluminação e

aquecimento ^[85]. O hidrogénio puro e o oxigénio em particular pode-se encontrar aplicações, em laboratórios para o sistema de suporte de vida em hospitais ^[88].

O hidrogénio produzido a partir das energias renováveis, têm grande vantagem, na mobilidade, e no fornecimento de energia em áreas remotas, distanciadas da rede elétrica principal. Um caso prático, baseia-se num sistema de produção de hidrogénio por eletrólise alcalina da água pelo qual a eletricidade é gerada por uma turbina eólica de 10 kW e um conjunto de placas fotovoltaicas 1 kW, quando é necessária mais eletricidade é regenerada a partir de uma célula de combustível de 5 kW ^[86]. Um estudo de viabilidade de uma aldeia abastecida por hidrogénio como combustível primário, produzido por eletrólise alcalina da água e armazenado para utilização em veículos de hidrogénio e para efeitos térmicos de aquecimento ^[87].

O estado atual do conhecimento e da tecnologia de produção de hidrogénio, pela eletrólise da água, tem mostrado que existem algumas áreas onde é necessário um esforço de Investigação e desenvolvimento, para melhorar este tipo de tecnologia. Uma das áreas de maior estudo é no aumento de eficiência do processo por meio da redução do consumo de energia elétrica. Esforços têm sido feitos para alcançar níveis elevados de densidades de corrente, mantendo ou até mesmo reduzindo a tensão da célula de eletrólise. Para conseguir uma maior eficiência da célula, deve-se utilizar um conjunto de parâmetros práticos derivados das análises termodinâmicas e cinéticas, para minimizar as perdas associadas às resistências (elétrica, transporte e reação). A evolução de eletrocatalisadores alcalinos permitem reduzir significativamente a resistência da reação eletroquímica, em que os aditivos facilitaram a transferência dos eletrões e transferência iónica aumentando a condutividade da água. A modificação da superfície dos eletrodos tem permitido reduzir a tensão superficial da célula. Para aumentar a condutividade da solução, eletrólitos, que consistem geralmente em iões com elevada mobilidade, são adicionados ao eletrolisador (hidróxido de potássio) usado na eletrólise da água ^[89], assim evitando a perda por corrosão causada pelo ácido eletrolítico ^[90]. As camadas ativas do cátodos e do ânodos podem ser otimizados através da deposição de níquel eletroquímico, pela sua grande atividade e disponibilidade, bem como o seu baixo custo ^[91]. Estudos realizados apontam para que o material do cátodo mais vulgarmente utilizado, sendo o níquel com uma camada de catalisador de platina. O ânodo formado, de níquel ou de cobre coberto por óxidos de manganês, volfrâmio e ruténio. O eletrólito não é consumido na reação, mas deve ser continuamente reposto por causa da regeneração do hidrogénio. Apesar de vantagens a eletrólise da água precisa de melhorias na eficiência energética, segurança, durabilidade, operacionalidade, portabilidade e sobretudo, a redução dos custos de instalação, materiais e operação. Muitos avanços tecnológicos são ainda necessários para otimizar os eletrolisadores, sem que nenhum obstáculo seja conhecido. A tensão da célula, a ser aplicada para produzir hidrogénio e oxigénio com uma determinada taxa, depende da temperatura de funcionamento ^[93], da pressão ^[92], bem como vários outros fatores, tais como o material eletrocatalisador e microestrutura ^[94].

Além disso, a escolha certa da concentração do eletrólito para uma temperatura específica ^[95], e uma área superficial específica dos eletrodos são fatores importantes. A redução da tensão da célula pode estar relacionada com o aumento da área da superfície do eletrodo ou a alteração da natureza catalítica ^[96].

À temperatura de 298 K e à pressão de 1 atm, a tensão de decomposição reversível para a água é de 1,23 V. Para o funcionamento isotérmico, a energia requerida resulta numa tensão de 1,48 V e a energia suplementar de células equivalente é absorvido na produção dos produtos na forma gasosa. Não se observa a libertação de gás, na prática, até tensões de 1,65 e 1,7 V. Em alguns casos práticos as células podem operar a tensões de 1,8 e 2,6 V, como resultado das perdas devidas à sobretensão catódica, H₂, para a reação de desprendimento de hidrogénio, à sobretensão anódica, O₂, para a reação de evolução de oxigénio, e das perdas óhmicas no eletrólito e materiais utilizados como eletrodos. As perdas óhmicas são relativamente pequenas a baixas densidade de corrente, mas significativas para densidades de corrente de 200 mA·cm⁻² ou mais, especialmente quando ocorre a formação de bolhas ^[96].

O hidróxido de sódio e potássio é o eletrólito escolhido para aumentar a condutividade elétrica, minimizando também a velocidade de corrosão dos materiais de construção. Durante a eletrólise, junto ao cátodo a solução torna-se mais concentrada, e menos concentrada junto do ânodo, devido à diferente mobilidade dos iões presentes. O processo quando opera a temperaturas elevadas, resulta num aumento da condutividade elétrica. A separação entre os eletrodos é parcialmente preenchido com os gases durante a eletrólise, aumentando a resistência da célula. A agitação do eletrólito, geometria de funcionamento do eletrodo e o aumento da pressão pode ser utilizado para minimizar este efeito. Os equipamentos de eletrólise de água existentes são geralmente baseados em células com um eletrólito alcalino aquoso e um separador poroso ^[102,103].

A densidade máxima da corrente é próxima de 0,25 A·cm⁻² e a sua eficiência energética ronda os 60 %. Quando combinado com uma célula de combustível pode proporcionar um método de armazenamento de energia, e aí a eficiência energética global cai para os 40 %. Estas deficiências, levaram ao desenvolvimento de eletrólito de polímero sólido (SPE) células condutoras de prótons, tais como membranas de Nafion e uma configuração de intervalo nulo “*Zero Gap cells*” entre eletrodos ^[98-101].

Os eletrolisadores alcalinos, SPE, baseados numa membrana de elevada permeabilidade, e catalisador de metais não-preciosos à base de níquel, tanto para a produção do oxigénio como para a do hidrogénio representa uma redução substancial tanto no custo de investimento das células como também no consumo de energia primária ^[97].

Raramente se abordam as condições suscetíveis de serem praticadas nos eletrolisadores modernos, ou seja, as densidades de corrente entre 0,5 e 2,0 A·cm⁻² e temperaturas entre 323 e 363 K permitia um melhor funcionamento da célula de eletrólise alcalina aumento de condutividade iónica

do eletrólito e aumento das taxas de reações eletroquímicas nas superfícies dos eletrodos. O aumento da pressão parcial de vapor de água sobre a solução também poderia, certamente, contribuir para melhorar o desempenho da célula. Algumas considerações sobre o custo das células levaria a uma preferência por metais não-preciosos em células de eletrólise de água comerciais ^[104].

2.3 - Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste na deposição de revestimentos metálicos a partir de metais que se encontram sob a forma iônica numa solução com auxílio de uma corrente elétrica. É comum revestir-se ligas metálicas com cromo, níquel, ouro, prata e estanho por eletrodeposição ^[105].

De forma geral, a velocidade média a que os processos de transferência eletrônica de uma reação superficial ocorrem é proporcional ao número de elétrons transferidos por unidade de área e ao tempo decorrido, ou seja, essa velocidade é equivalente à densidade de corrente.

Vários são os processos através dos quais o níquel pode ser aplicado com revestimento de um outro metal, porém a eletrodeposição é a mais referida. Existem várias composições de banhos eletrolíticos. O banho do tipo Watts inclui na sua composição, sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. O sulfato de níquel é utilizado como a principal fonte de íons de níquel, para a obtenção de um revestimento com elevada pureza em Ni e com custo menores que com o cloreto de níquel. Além disso, o sulfato de níquel é menos corrosivo em relação aos componentes metálicos utilizados no processo de eletrodeposição, não é volátil, é bastante solúvel em água e os íons de sulfato são estáveis nos banhos de níquel. O cloreto de níquel tem como principal função promover a dissolução dos ânodos de níquel, que na sua ausência sofrem passivação funcionando como ânodos inertes. A presença dos íons cloreto melhora sensivelmente o poder de penetração dos banhos de níquel, melhorando a uniformidade da camada de revestimento obtido, aumenta o coeficiente de difusão dos íons de níquel, possibilitando o aumento da densidade de corrente ^[43,44]. O ácido bórico desempenha a função de tampão, junto à interface cátodo/eletrólito, onde ocorre um aumento de pH devido à diminuição da concentração de íons H^+ uma vez que existe um consumo de íons devido à formação de H_2 , deslocando o equilíbrio ácido-base no sentido da dissociação do ácido bórico. O melhor desempenho do ácido bórico ocorre na faixa de valores de pH entre 4,0 e 6,0 ^[44,45].

Podem ser obtidos, por eletrodeposição revestimentos de Ni-P a partir de banhos do tipo Watts, com a adição de pequenas quantidades de ácido fosfórico, hipofosfito de sódio ou outros compostos contendo fósforo. Existe ainda a possibilidade de deposição de ligas de níquel como níquel-tungstênio e níquel-boro que possuem uma elevada dureza e resistência ao desgaste ^[111].

Os revestimentos de níquel são utilizados para a proteção contra a corrosão do substrato, proporcionando ao substrato resistência ao desgaste. No entanto estas propriedades dependem significativamente da composição do revestimento obtido. As condições de operação temperatura, vigor da agitação e valor de pH do banho de deposição devem ser controlados para uma melhor deposição de níquel cristalino, devendo ser determinados experimentalmente, através de estudos prévios.

A temperatura atua sobre diversos parâmetros como por exemplo, sobre a viscosidade do banho, a velocidade de sedimentação de partículas sólidas formadas, a cinética de redução dos cátions livres e adsorvidos, bem como sobre a adsorção de partículas sólidas ao cátodo durante o processo de fixação ^[111].

A concentração das partículas no eletrólito tem grande influência na taxa de deposição do revestimento sobre o eletrodo. É um parâmetro a ter em conta para controlar a quantidade de partículas incorporadas no substrato ^[112].

A agitação exerce grande influência sobre o processo de deposição das partículas. É possível obter camadas com diferentes composições e estrutura em função do tamanho das partículas incorporadas variando a velocidade de agitação do banho e também o grau de aprisionamento de bolhas junto à superfície do eletrodo em que se está a realizar a deposição ^[112].

A natureza, o tamanho e a adsorção das partículas no processo da eletrodeposição bem como as propriedades físicas e químicas do eletrólito, são extremamente importantes para a qualidade do revestimento formado. Deve-se considerar que cada parâmetro exerce isoladamente diferentes influências em relação à incorporação das partículas no revestimento. A alteração de parâmetros como o valor pH do banho eletrolítico, da velocidade de agitação, da temperatura e da composição do eletrólito, podem dar resultados muito diferentes.

A quantidade de carga que flui através do banho eletrolítico depende da tensão aplicada entre os elétrodos e da resistência da solução. Nos processos de eletrodeposição considera-se a condutância, C , da solução como sendo o inverso da resistência, R . Utiliza-se a designação de resistividade, ρ , para se referir à resistência oferecida por 1 cm^3 de solução à concentração de $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, e condutividade, k , que é o recíproco de ρ . Desta forma, se S for a área dos elétrodos, em centímetros quadrados, posicionados a uma distância, l , de 1 cm ^[113];

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{ou} \quad C = k \frac{S}{l} \quad (27)$$

Onde, ρ é dado em $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ e k em $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Neste sentido para aumentar o fluxo de cargas num processo de eletrodeposição as alternativas são:

- melhorar a condutividade do banho pela adição de sais ou ácidos, aumentando assim o número de transportadores de carga;
- aumentar a área geográfica da superfície dos eletrodos;
- diminuir a distância entre os eletrodos;
- aumentar a temperatura, aumentando a mobilidade dos iões e, assim, um aumento da condutividade.

A intensidade de corrente, I , é determinante no processo eletrodeposição, uma vez que a carga, Q , que passa pela célula eletrolítica num determinado período de tempo, dt , irá indicar a quantidade de material depositado. Assim, a carga necessária para a conversão de uma determinada quantidade de material, m , em produto, numa reação envolvendo n eletrões é dada pela Lei de Faraday:

$$Q = \int I dt = mnF \quad (28)$$

O número de moles de um material depositado, m , será dado pela razão entre a massa do material (metal) depositado, P , e a sua massa molar (do metal), P^* .

$$m = \frac{P}{P^*} \quad (29)$$

A quantidade de depósito formado depende grandemente das características estruturais dos cristais formados, ou seja, do tipo de cristalização. As propriedades do depósito tais como porosidade, rugosidade, dureza, resistência a esforços mecânicos, resposta a variações de temperatura, entre outras, dependem fundamentalmente dessas características estruturais ^[113].

A relação entre o sobrepotencial de deposição e a porosidade de revestimento de níquel, com diferentes espessuras, resulta de grãos mais finos para sobrepotenciais mais altos. Numa eletrodeposição, a porosidade pode estar associada ao tamanho de grão e relacionada com o sobrepotencial de deposição. A cristalização eletrolítica pode sofrer influência de muitos outros fatores; formação de bolhas de hidrogénio; micro áreas de baixa condutividade elétrica; rugosidade da superfície do substrato; densidade de corrente; temperatura e pH; deposição a partir de soluções complexadas.

Na eletrodeposição a aderência do revestimento de níquel ao substrato pode estar condicionada, devido a um pré-tratamento não eficiente, deixando áreas sujas, com óleo ou filmes de óxidos porosos que podem também ser causados por mudanças abruptas da topografia da superfície resultante de pré-tratamentos mecânicos e químicos muito agressivos ^[113].

2.3.1 – Aço Inoxidável (AISI-304)

Os aços inoxidáveis possuem alguma percentagem de níquel incorporado, onde se inclui o aço austenítico mais comum, o AISI 304, com 18 % Cr e 8 % Ni. Este tipo de liga possui uma boa ductilidade, boa soldabilidade, resistência mecânica, resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas. O níquel é incorporado neste tipo de aços conferindo-lhe boa condutividade elétrica e um aumento da resistência mecânica e à corrosão.

2.3.2 – Eléttodos

Para obter medições potenciométricas válidas, em potenciométrica, um dos eléttodos deverá ser de potencial constante durante e entre as experiências. O eléttodo que satisfaz esta condição é designado por eléttodo de referência. Nestas condições qualquer mudança na diferença de potenciais do sistema será atribuída pela contribuição do outro eléttodo, chamado eléttodo de trabalho.

2.3.2.1 – Eléttodo de Referência (ER)

Em aplicações eletroquímicas, é desejável que um dos eléttodos tenha potencial conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo, ou seja, o seu potencial é função de uma espécie cuja concentração permanece inalterada durante toda a experiência ^[115].

A necessidade de contar com o eléttodo de referência, além do eléttodo trabalho, deve-se à impossibilidade de medir diretamente o potencial do eléttodo trabalho. O eléttodo trabalho, imerso na solução em estudo, é associado, ao eléttodo de referência, através de um circuito elétrico, para que então, existam condições de se medir o potencial da célula.

O potencial da célula é a diferença algébrica entre os potenciais dos dois eléttodos, o de referência e o trabalho.

$$E_{\text{Célula}} = E_{\text{Trabalho}} - E_{\text{Referência}} \quad (31)$$

Em medidas potenciométricas o eléttodo de referência é sempre tratado como um ânodo. O eléttodo de referência Ideal apresenta reação reversível, obedece a lei de Nernst, tem potencial constante no tempo, exhibe pouca sensibilidade à variação de temperatura e retorna ao mesmo potencial quando sujeito à passagem de correntes de baixa intensidade ^[114].

2.3.2.2 – Elédrodo Trabalho “Elédrodo Quimicamente Modificado”

A denominação elédrodo quimicamente modificado (EQM) refere-se a elétrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos ^[116].

O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface elédrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do elédrodo de trabalho, favorecendo assim o desenvolvimento de elétrodos para vários fins e aplicações, desde a utilização como agentes para transferências rápidas de eletrões ^[117], eletrocatalise ^[118], agentes que promovam a pré-concentração de traços de moléculas ou iões em soluções para análises quantitativas ^[119], entre outros.

Um EQM consiste em duas partes: o elédrodo base (substrato) e o modificador químico. A forma de preparação de um elédrodo quimicamente modificado é determinada pelas características eletrocatalíticas desejadas do elédrodo. A escolha do material para o elédrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspeto muito importante na preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também adequadas para o método de imobilização selecionado.

Na história do uso de EQM's, o uso de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do elédrodo base tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um elédrodo. Existem diversos métodos para a aplicar um modificador sobre o substrato ^[120]. A adsorção consiste na dissolução do agente modificador num solvente apropriado e na exposição, em geral por imersão, do elédrodo nessa solução.

Por outro lado, a adsorção é um processo de equilíbrio, o que pode levar à ocorrência de difusão do modificador para o meio durante sua utilização, resultando na perda de reprodutibilidade e redução da vida útil do EQM. Neste caso, supõe-se o envolvimento de um substrato com ação não apenas de um condutor eletrónico, mas preparado de tal forma que permita a formação de ligações covalentes (mais resistentes) entre o substrato e as moléculas quimicamente ativas.


O método de modificação por ligação covalente é bastante estável em relação aos demais métodos, contudo requer maior tempo para a realização. Esta técnica consiste no recobrimento da superfície do elédrodo com filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito. A modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica.

Devido à grande variedade das características dos polímeros, pode-se explorar as suas propriedades conforme o interesse. Dessa forma, são frequentemente utilizados polímeros eletroativo (para a eletrocatalise), quimicamente ativo (para conferir propriedades ligantes ou de permuta iónica para pré-concentração de analitos) e inertes (para a exclusão de interferentes em determinação analíticas).

Esta grande variedade de materiais e possibilidades de combiná-los proporciona um grande campo de atuação dos EQMs. Desta forma, a utilização de EQMs é uma área em franca expansão, principalmente no aspeto do desenvolvimento de novos materiais e novos métodos de modificação de superfície de elétrodos, tendo uma área de atuação previsíveis em sensores com aplicações na saúde, indústria ou ambientais.

Este trabalho, visa o estudo das propriedades eletrocatalíticas e de durabilidade de elétrodos modificados por películas de óxidos ou hidróxidos de níquel porosos, visando a sua aplicação como elétrodos na eletrólise alcalina da água para obtenção de hidrogénio

CAPÍTULO III – Trabalho Experimental



3 – Metodologia

O desenvolvimento deste trabalho de projeto teve como objetivo, a preparação de elétrodos modificados por NiOOH para aplicação em eletrolisadores na obtenção de hidrogénio por via eletrólise em soluções aquosas alcalinas. Neste sentido, realizaram-se vários estudos laboratoriais com diferentes tipos de ligas metálicas, a servir de metal base, e diferentes composições das soluções de deposição e tempos e temperaturas de tratamento térmico, com o objetivo de encontrar os melhores. Essa modificação visa também, alterar as propriedades de transporte para a superfície do elétrodo, forçar as reações na superfície do elétrodo e melhorar a transferência de eletrões, materiais e condições de modificação dos elétrodos com depósito de óxi-hidróxido de níquel (NiOOH). Realizaram-se experiências com vários tipos de substrato, a saber: chapas de aço inoxidável AISI 304, titânio comercial puro (Ticp), rede de liga crómio e níquel (Cr-Ni), rede de titânio (TiO), filamento de tungsténio (W) e uma chapa de nióbio (Nb).

A preparação dos elétrodos quimicamente modificados (EQM), com espécies quimicamente ativas e imóveis na sua superfície, visava aproveitar as reconhecidas propriedades catalíticas do NiOOH para com a reação de oxidação da água.

A composição, forma e a estrutura de um depósito metálico obtido eletroquimicamente vai depender do metal eletrodepositado e do substrato, assim como das condições nas quais se dá o processo de deposição. Os parâmetros testados (composição do banho, temperatura, densidade de corrente e agitação do eletrólito) influenciam diretamente a estrutura do depósito formado sobre o elétrodo, gerando regularidades ou irregularidades na sua superfície.

Para que a superfície receba um depósito metálico deverá ser limpa, de modo a remover impurezas da sua superfície. O elétrodo será preparado de forma a obter o melhor desempenho no processo da deposição eletroquímica. Para isso utilizou-se uma técnica de cronoamperometria com um potencial fixo de 0,9 V, tendo sido utilizados tempos de deposição, vigos da agitação, temperaturas e tratamentos térmico variáveis, de experiência para experiência, com o objetivo de alcançar os melhores resultados, das características do depósito formado.

O processo de modificação do substrato metálico compreende a dissolução do agente modificador (sal do ião Ni^{2+}) num solvente adequado (água), a inserção do metal numa célula eletrolítica e a aplicação de um potencial adequado ao elétrodo por forma a causar a deposição do metal desejado (Ni). A quantidade de material depositado depende do tempo durante a qual circula a corrente pela célula eletrolítica, conforme com as leis da eletrólise de Faraday. O potencial aplicado ao elétrodo determina a velocidade a que ocorre a reação e a estrutura da camada depositada. Se a velocidade de deposição for baixa, significa mais tempo para formar uma camada

com uma microestrutura perfeita. A intensidade de corrente que flui e de que depende a velocidade de deposição depende do potencial aplicado e da resistência da solução.

3.1 – Tratamento e Modificação do Substrato

3.1.1 – Preparação Prévia do Substrato

A preparação prévia da superfície do substrato é parte integrante do processo de deposição.

A superfície do eletrodo recebeu um tratamento mecânico, tendo sido polido sucessivamente com lixas de granulometria p500, p1000 e p1200. Este tratamento serviu para uniformizar a superfície em termos de rugosidade, tornando a superfície geométrica mais próxima da superfície real, e também para eliminar possíveis contaminantes que poderiam causar defeitos nos revestimentos. De facto, as superfícies a modificar apresentam-se frequentemente irregulares com presença de óxidos e outros produtos da corrosão do metal de base, porosidade, rugosidade inadequada, óleos, gorduras, marcas de dedos, entre outros, e, sem a sua remoção certamente haverá interferência nas propriedades dos revestimentos obtidos através da deposição.

Depois do polimento efetuou-se uma lavagem com água destilada por enxaguamento para retirar os detritos resultantes do mesmo ^[35,37].

Seguiu-se uma limpeza química por decapagem, por imersão da chapa de aço inox numa solução aquosa de 0,05 M de HCl durante aproximadamente 1 minuto, seguida de enxaguamento abundante por água destilada. Acabamentos inadequados, podem causar problemas, tais como defeitos nos recobrimentos e baixa aderência entre a camada de revestimento e a superfície do metal base.

Antes da eletrodeposição de NiOOH, o substrato foi sujeito a uma limpeza por ultrassons (Ultrasons-H, J.P. Selecta SA) num banho de acetona e água destilada (1:1) por 20 minutos e à temperatura de 25°C.

3.1.2 – Deposições Eletroquímicas “Parte I”

Numa primeira etapa as deposições eletroquímicas do NiOOH foram feitas a partir de três tipos de soluções: uma solução aquosa obtida a partir da dissolução em água destilada de NiSO₄·6H₂O (34,166 g·dm⁻³), Na₂SO₄ (14,204 g·dm⁻³) e NaCH₃COO (17,690 g·dm⁻³) ^[124]; uma outra solução aquosa obtida por dissolução de NiSO₄·6H₂O (50 g·dm⁻³), NiCl₂·6H₂O (11,5 g·dm⁻³) e H₃BO₃

($7,25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$)^[125] e por último uma solução aquosa constituída por $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($11,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($7,25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) e $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($8 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$)^[125]. As pesagens dos reagentes foram feitas numa balança analítica (Analytical Standard, OHANS® - Socilda-Sovate) de precisão 0,0001g.

As experiências foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica com três elétrodos, num copo de vidro de capacidade 250 cm^3 de solução. A tampa da célula possuía quatro orifícios, sendo três eram destinados aos elétrodos: de trabalho (ET), substrato para a deposição do revestimento de NiOOH, constituído por uma chapa de aço inoxidável de 1 mm de espessura, com geometria quadrada e área superficial de 8 cm^2 , de referência (ER) de Ag/AgCl, com solução saturada de KCl, e o contra-eléctrodo ou auxiliar (CE), constituído por uma rede de aço inoxidável com área geométrica de 50 cm^2 . O quarto orifício destinava-se ao sensor de temperatura da solução para deposição (figura 3.1).



Figura 3.1 – Aspectos fotográficos da célula eletroquímica em que se podem ver, em primeiro plano, os elétrodos de trabalho, de referência e auxiliar, bem como o sensor de temperatura utilizados para a deposição do revestimento de NiOOH sobre o substrato de aço AISI 304.

A deposição ocorreu em meio aquoso alcalino com o $\text{pH} \approx 8$, mediante o controle da temperatura, estabelecendo-se normalmente uma taxa de deposição variável conforme o tempo de deposição, para determinação da percentagem de Ni no filme.

As deposições realizaram-se a um potencial fixo de 0,90 V/Ag/AgCl (sat. KCl) (Potenciostato/Galvanostato/ZRA, GAMRY Instruments, Reference 600) a temperaturas de 30 e 50°C e diferente tempo de deposição (1 a 2 horas) sob agitação magnética.

Os revestimentos foram tratados termicamente à temperatura de 400 °C, em atmosfera ambiente num forno com câmara interna “mufla”, com controlador programável de temperatura. Após a introdução dos eletrodos na câmara, estes foram mantidos por um intervalo de 1 a 2 horas durante o aquecimento a 400°C, e arrefecidas lentamente ao ar, até à temperatura ambiente.

Após cada deposição e tratamento térmico os eletrodos modificados foram sujeitos a uma análise por fluorescência de raios X (Nilton XRF Analyzer, XL3t), antes da deposição, depois da deposição a várias temperaturas e depois do tratamento térmico a 400 °C (Mufla, Stuart Scientific – FURNACE) no sentido de avaliar a extensão da deposição, através da determinação da variação do teor em Ni e de outros elementos junto das superfícies dos vários substratos utilizados.

3.1.3 – Deposições Eletroquímicas “Parte II”

Ensaio preliminares mostraram que uma repetição da deposição depois do tratamento térmico conduziu a um enriquecimento significativo da base modificada em termos de Ni. Assim, foram produzidos novos eletrodos, aplicando uma segunda deposição, com tempos e temperaturas variáveis. O material a usar como substrato na modificação dos eletrodos por deposição anódica do NiOOH, foi o aço inoxidável “AISI 304” sob a forma de placas de 2 cm x 2 cm, ou seja, 8 cm² de área e 1 mm de espessura ^[123].

Nesta segunda parte, a solução de deposição é constituída por NiSO₄·6H₂O (52,564 g·dm⁻³), Na₂SO₄ (28,408 g·dm⁻³) e NaCH₃COO (27,216 g·dm⁻³) com valor de pH de 8,15. Após cada deposição o eletrodo foi sujeito a um tratamento térmico durante um determinado tempo que podia variar entre 60 e 120 minutos, como se indica na tabela 3.1.

No final de cada deposição e tratamento térmico, as chapas modificadas foram sujeitas a uma análise de fluorescência de raios x (XRF) para avaliar a extensão da deposição através da determinação da variação do teor em Ni e de outros elementos junto às duas superfícies da chapa.

Tabela 3.1 – Ensaio realizados para o estudo da influência da temperatura na deposição do revestimento de NiOOH e as condições de tratamento térmico na segunda parte do trabalho.

Eléctrodo	Deposição		Lavagem H ₂ O dest	T. térmico			Deposição		Lavagem H ₂ O dest	T. térmico		Banho KHO 5M
	Temp. (°C)	Tempo (h)		Tempo (h)	Temp. (°C)	Lavagem H ₂ O dest	Temp. (°C)	Tempo (h)		Tempo (h)	Temp. (°C)	
EF01	30	2	Não	2	200-400	-	-	-	-	-	-	Sim 24h
EF02	50	2	Não	2	0-400	-	-	-	-	-	-	
EF03	30	2	Sim	2	0-400	-	-	-	-	-	-	
EF04	30	1	Não	1,5	0-400	-	50	1	Não	1,5	0-400	
EF05	50	1	Não	1,5	0-400	-	30	1	Não	1,5	280-400	
EF06	30	1	Não	1,5	400	Sim	50	1,5	Não	2	0-400	
EF07	50	1	Não	1,5	280-400	Sim	30	1,5	Não	1	50-400	
EF08	50	1,5	Sim	1,5	0-400	Sim	30	1	Não	1,5	0-400	
EF09	50	1,5	Sim	1	400	Sim	30	1	Não	1	400	
EF10	50	1,5	Sim	1,5	0-400	Sim	30	1,5	Não	1	400	

No final de cada deposição e tratamento térmico, as chapas modificadas foram sujeitas a análise por XRF no sentido de avaliar a extensão da deposição através da determinação da variação do teor em Ni e outros elementos junto das superfícies da chapa.

No capítulo IV a tabela 4.1 mostra os resultados da análise de XRF das superfícies das placas de aço AISI 304 antes e depois da deposição de NiOOH e dos diferentes tipos de tratamento térmico a que foram sujeitas. A figura 3.2 apresenta o aspeto da superfície dos elétrodos antes e depois da modificação.

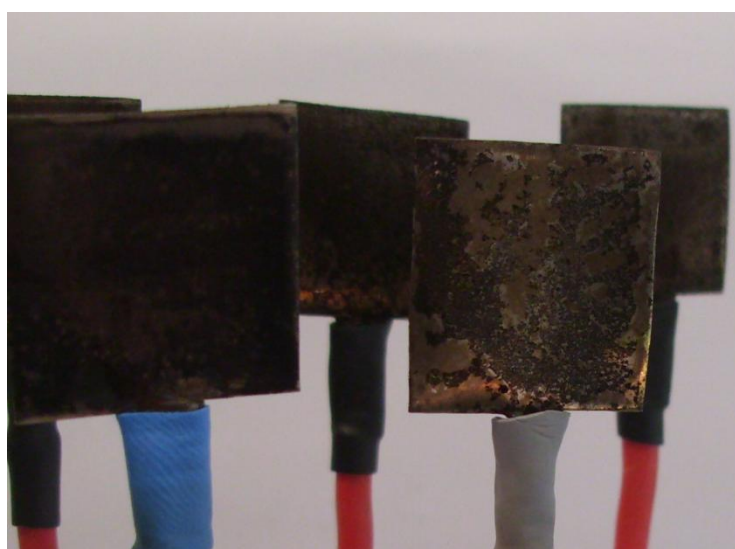


Figura 3.2 – Aspeto da superfície dos elétrodos antes e depois da modificação.

Para a caracterização dos elétrodos preparados recorreu-se à voltametria cíclica dos mesmos em solução aquosa de KHO a 5 M. A mesma solução foi usada para o acondicionamento dos elétrodos preparados durante 24 horas antes da análise voltamétrica como mostra a figura 3.3.

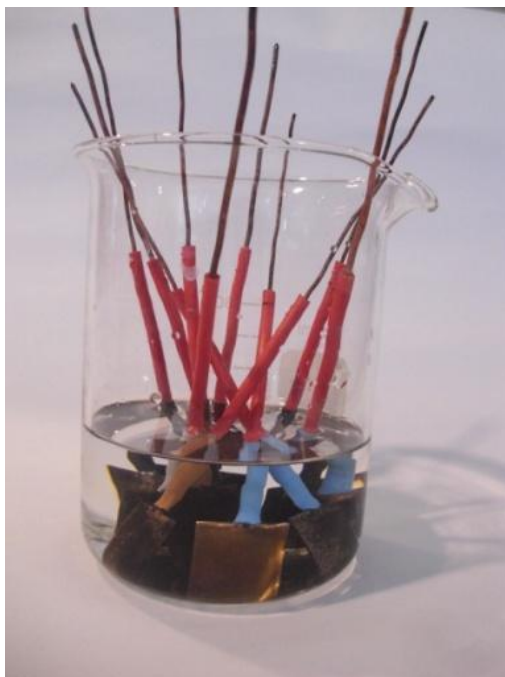


Figura 3.3 – Elétrodos de aço inoxidável AISI 304 modificados por NiOOH mergulhados em solução aquosa de KHO a 5 M antes dos ensaios de voltametria cíclica.

A voltametria cíclica foi realizada a 25 °C, entre 0 e 0,4 V/Ag/AgCl (sat. KCl), utilizando um arranjo de três elétrodos. Foram traçados voltamogramas a várias velocidades de varrimento, nomeadamente a 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100 e 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Foi ainda analisado o comportamento dos elétrodos modificados através da realização de voltametria cíclica em solução de KHO a 0,2; 0,5; 1; 2; 3 e 5 M e em solução de NaHO a 0,5; 2 e a 5 M.

Os elétrodos modificados, apresentam voltamogramas característicos, indicativos da presença de NiOOH com ondas anódicas e catódicas bem definidas, simétricas em relação ao eixo do potencial e com uma separação entre os picos de oxidação e de redução relativamente pequena, indicadora da reversibilidade do processo.

3.2 – Caraterização do Eléttrodo

A utilização de técnicas voltamétricas na investigação do comportamento eletroquímico foi uma ferramenta importante no estudo das superfícies e da caracterização dos elétrodos. Além das informações qualitativas e quantitativas, os ensaios de voltametria cíclica permitiu ainda obter uma relação entre a cinética de redução e oxidação do sistema ^[123].

3.3 – Produção de H₂

Depois da modificação do eléttrodo (EQM), realizou-se uma eletrólise para produção de hidrogénio e posterior análise do gás por cromatografia gasosa (Varian 450-GC) no sentido da caraterização adicional das superfícies modificadas através da determinação da eficiência de produção daquele gás.

A produção de hidrogénio através da eletrólise da água foi realizada a temperaturas de 30, 35 e 40 °C, utilizando 1000 cm³ de uma solução aquosa de KHO a 1 M contida numa tina provida de duas buretas de 100mL invertidas para recolha dos gases hidrogénio e oxigénio produzidos (figura 3.3). O volume de gás foi determinado diretamente através da graduação das buretas, permitindo o cálculo da eficiência da produção de H₂ com o uso do eléttrodo modificado em relação à quantidade de H₂ que seria produzido nas mesmas condições pela passagem pela mesma carga elétrica pela célula eletrolítica. A eletrólise foi repetida nas mesmas condições para todos os elétrodos preparados anteriormente, para comparar a produção de gás e consequentemente a sua respetiva eficiência.

Os ensaios de produção de hidrogénio foram efetuados na montagem experimental ilustrada na figura 3.4.

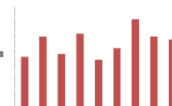


Figura 3.4 – Tina e buretas invertidas para a produção e recolha de H_2 e O_2 obtidos durante a eletrólise em solução aquosa de NaHO a 1 M.

Foi ainda comparada a resistência da solução aquosa de KHO e NaHO, ambos a 1 M, usadas como eletrólito na produção de hidrogénio com base na eletrólise à temperatura de 25°C.

Foram ainda realizadas algumas experiências com uma solução aquosa de KHO a 2M, alterando a distâncias entre os elétrodos, para verificar se haveria alteração na eficiência de produção de hidrogénio e assim perceber a influência deste importante parâmetro.

CAPÍTULO IV – Resultados e Discursão



4 – Deposição Eletroquímica

De entre as várias condições e os vários procedimentos de deposições utilizados convém diferenciar aquele onde a deposição do filme teve maior interesse e se obteve uma melhor deposição sobre a superfície do substrato, e que, após um tratamento térmico se transformou no eletrodo de interesse.

4.1 – Deposição a Partir de Mistura de Soluções

O potencial padrão redução do níquel é de $E^0 = -0,257 \text{ V/NHE}$.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (32)$$

Logo, num processo de deposição de níquel a partir de uma solução de 1M espera-se o início da deposição, no ânodo, quando o potencial atingir $-0,257 \text{ V}$.



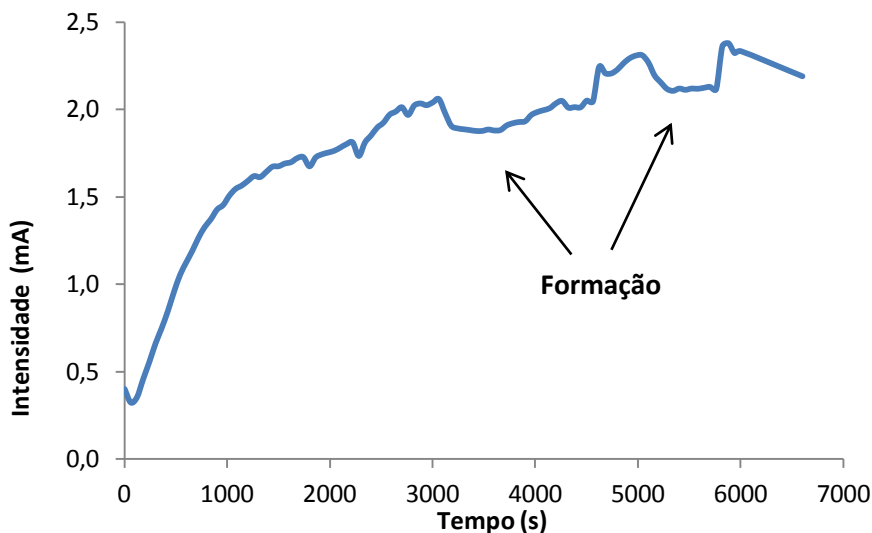
O potencial inicial para que ocorra a deposição do níquel é cerca de $0,45 \text{ V}$, isto é, aproximadamente $0,20 \text{ V}$ mais negativo.

Os óxidos de níquel foram depositados diretamente sobre ambos os lados da chapa de aço inoxidável “AISI 304” (2 cm x 2 cm), como eletrodo de trabalho aplicando uma deposição anódica a dois potenciais diferentes, nomeadamente, a $0,9$ e $1,05 \text{ V vs Ag/AgCl}$ do eletrodo de referência. Uma vez que o tamanho dos poros diminui com o aumento potencial, foi usado um potencial constante de $0,9 \text{ V}$. A capacidade específica do filme depositado a $0,9 \text{ V}$ é maior do que quando depositado a $1,05 \text{ V}$ [123]. A deposição quando realizada a um potencial mais baixo fornece maior estabilidade no ciclo de vida do eletrodo e uma taxa de capacidade mais elevada uma vez que os poros são maiores e facilitam melhor penetração do eletrólito. Além disso, uma superfície porosa com maior penetração de eletrólitos, apresenta maior área de superfície para a transferência de carga nas reações [123].

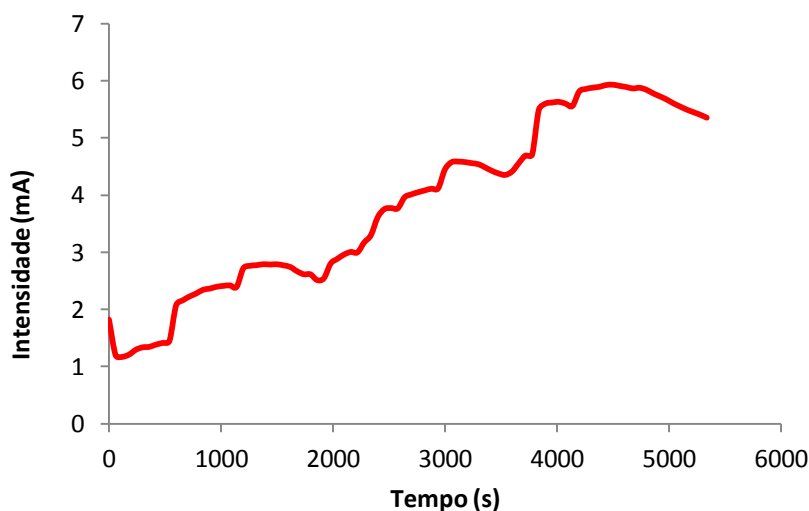
As figuras seguintes (fig. 4.1 e 4.2) apresentam a evolução da intensidade de corrente durante a deposição a potencial constante de $0,9 \text{ V}$, a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ num banho constituído por uma mistura de NiSO_4 ($0,13 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) e NaCH_3COO ($0,13 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [124]. Verifica-se que ao longo das 2 horas que durou a deposição dá-se um aumento da intensidade de corrente, o que significa um aumento da área de transferência do eletrodo de trabalho. As quedas no

valor da intensidade podem ficar a dever-se à formação de bolhas de gás na superfície do elétrodo, devido ao fornecimento de calor à célula eletrolítica de deposição.

Os gráficos das figuras 4.1 e 4.2 são dois exemplos dos resultados da cronoamperometria correspondentes a duas das várias deposições anódicas realizadas durante o trabalho experimental.



Figuras 4.1 – Variação da intensidade de corrente durante a deposição anódica de NiOOH sobre o elétrodo designado por E1 a 30 °C no banho constituído por NiSO₄ (0,13 mol·dm⁻³), Na₂SO₄ (0,1 mol·dm⁻³) e NaCH₃COO (0,13 mol·dm⁻³).



Figuras 4.2 – Variação da intensidade de corrente durante a deposição anódica de NiOOH sobre o elétrodo designado por E3 a 30 °C no banho constituído por NiSO₄ (0,13 mol·dm⁻³), Na₂SO₄ (0,1 mol·dm⁻³) e NaCH₃COO (0,13 mol·dm⁻³).

O gráfico da figura 4.3 mostra a influência da temperatura sobre a taxa de deposição do revestimento de NiOOH sobre as superfícies da chapa de aço, verificando-se um aumento na intensidade de corrente e, conseqüentemente, a taxa de deposição quando se aumenta a temperatura do banho de deposição de 30 °C para 50 °C num banho constituído por uma mistura de uma mistura de NiSO₄ (0,2 mol·dm⁻³), Na₂SO₄ (0,2 mol·dm⁻³) e NaCH₃COO (0,2 mol·dm⁻³) durante 1 hora. É de esperar que a taxa de deposição aumente com o aumento da temperatura pois, para temperaturas elevadas, a condutividade da solução tende a aumentar.

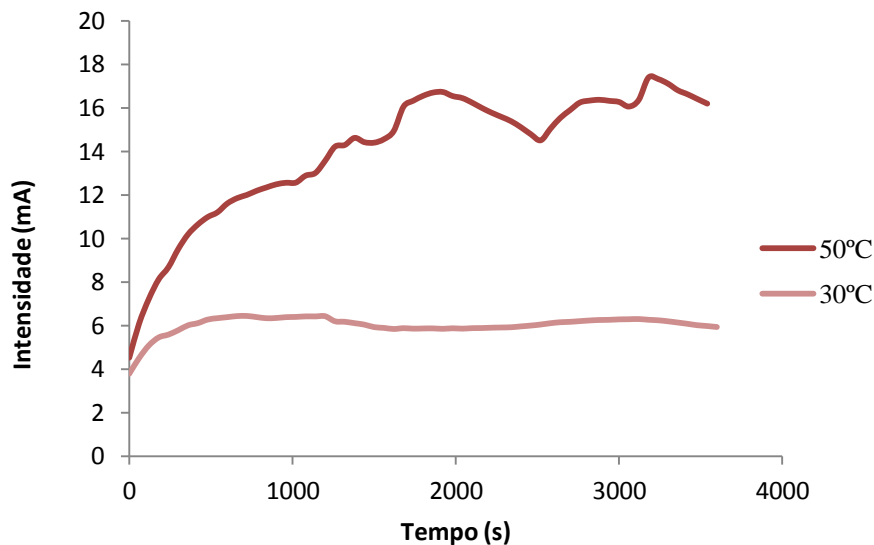


Figura 4.3 – Variação da intensidade de corrente durante a deposição anódica de NiOOH sobre o elétrodo designado por E6 a 30 °C e 50 °C no banho constituído por NiSO₄ (0,2 mol·dm⁻³), Na₂SO₄ (0,2 mol·dm⁻³) e NaCH₃COO (0,2 mol·dm⁻³).

Foram realizadas deposições anódicas durante 1 hora referentes aos elétrodos E8 e E9 a várias temperaturas num banho constituído por NiSO₄ (0,2 mol·dm⁻³), Na₂SO₄ (0,2 mol·dm⁻³) e NaCH₃COO (0,2 mol·dm⁻³). Verifica-se um afastamento significativo quando se fez variar a temperatura de 30 para 50 °C nos respetivos elétrodos. À temperatura mais baixa verifica-se que a intensidade de corrente tem alguma aproximação, o que não acontece quando aumentamos a temperatura para valores de 50 °C (figura 4.4). Este afastamento também poderá estar relacionado com a agitação do eletrólito, com a posição dos elétrodos na célula eletrolítica ou também com o tratamento primário da superfície antes de receber a deposição.

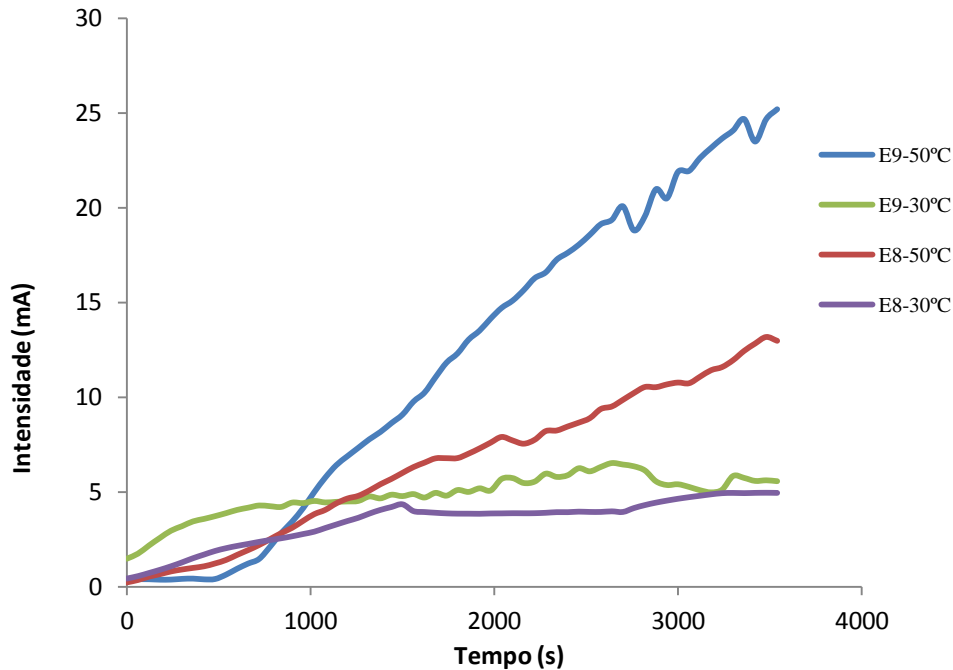


Figura 4.4 – Variação da intensidade de corrente durante a deposição anódica de NiOOH sobre o eletrodo designado por E8 e E9 referente à 1ª e 2ª deposição a 30 °C e 50 °C no banho constituído por NiSO₄ (0,2 mol·dm⁻³), Na₂SO₄ (0,2 mol·dm⁻³) e NaCH₃COO (0,2 mol·dm⁻³).

4.1.1 – Influência da Agitação do Eletrólito a Temperatura Constante

A agitação mecânica, aqui implementada por meio de um agitador magnético, afeta diretamente a deposição do NiOOH sobre o substrato aço inoxidável, verificando-se que possui um papel importantíssimo na deposição de partículas no eletrodo de trabalho. A agitação mantém as partículas em suspensão, promovendo uma dispersão homogênea evitando a sedimentação das partículas, controla a frequência de colisão dos iões com o ânodo. A sua intensidade ou vigor deve ser otimizada para que não haja remoção das partículas que estão a ser incorporadas no revestimento, na fase de adsorção ao eletrodo.

O efeito da intensidade da agitação magnética foi estudado fixando-se a temperatura em 30 e 50 °C e o potencial de eletrodeposição em 0,9 V. A intensidade da agitação do eletrólito foi alterada (aumentada) gradualmente de 10 em 10 minutos para tentar compreender a sua influência na intensidade de corrente de deposição. Como se pode ver no gráfico da figura 4.5, com o aumento da intensidade da agitação aumenta também a intensidade de corrente elétrica de deposição significando que mais iões de Ni²⁺ alcançam a superfície do eletrodo, o que poderá contribuir para uma taxa de deposição mais elevada. Por outro lado, verifica-se que não existe um decréscimo da

intensidade de corrente ao longo desse período de 10 minutos em que o vigor da agitação se mantém constante, o que poderia representar a ocorrência de alguma forma de passivação do elétrodo. No entanto, no gráfico correspondente à temperatura de 50 °C aparecem algumas depressões que podem estar relacionadas com a formação de bolhas de gases junto à superfície do elétrodo.

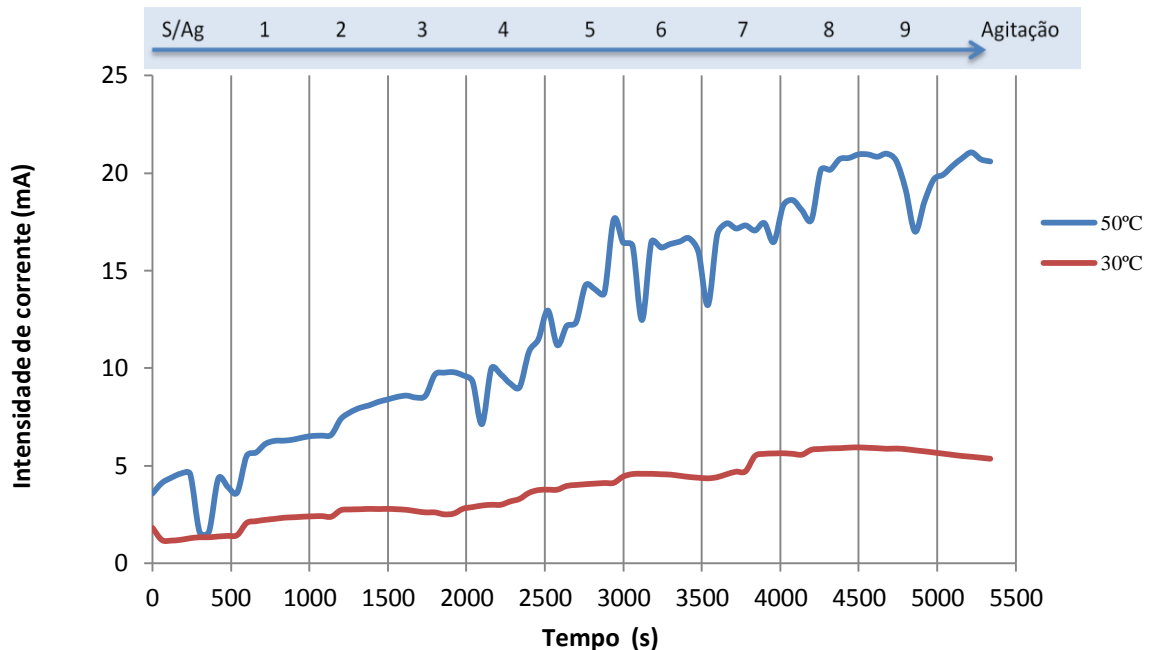


Figura 4.5 – Influência da velocidade de agitação do banho eletrolítico sobre a corrente de deposição, a temperaturas de 30 e 50 °C e potencial de deposição de 0,9 V.

A eficiência do elétrodo com agitação magnética pode não ser explicada somente pela transferência de massa, devendo no entanto incluir alguns aspetos nas suas reações complexas, como o envolvimento numa série de etapas de transferência eletrónica e de modificações na superfície do elétrodo ^[140].

Os depósitos obtidos a rotações baixas produziram uma taxa de transferência de massa muito baixa, o que pode ter favorecido uma redução parcial de óxidos formados, bem como outros compostos não-metálicos. A rotação mais elevada, os filmes eletrodepositados apresentaram-se pouco aderentes, e com formação de flocos enquanto a rotação intermédia, os filmes apresentando-se mais aderentes ^[141].

4.1.2 – Caracterização Morfológica dos Revestimentos

A morfologia superficial dos revestimentos, foi caracterizada por Microscopia, utilizando um microscópio “Bresser Biolux NV - Technic Professional Microscope” com ampliação de 20 a 1280 vezes e objetivas de alta qualidade 4, 10 e 100 vezes, para observação das superfícies dos eletrodos em estudo, figura 4.6, após as etapas de eletrodeposição e do tratamento térmico. Antes da análise voltamétrica e de outro qualquer ensaio experimental foram realizadas micrografias para observação e análise estrutural da superficial do eletrodo, para evitar a alteração do filme depositado durante esses ensaios.

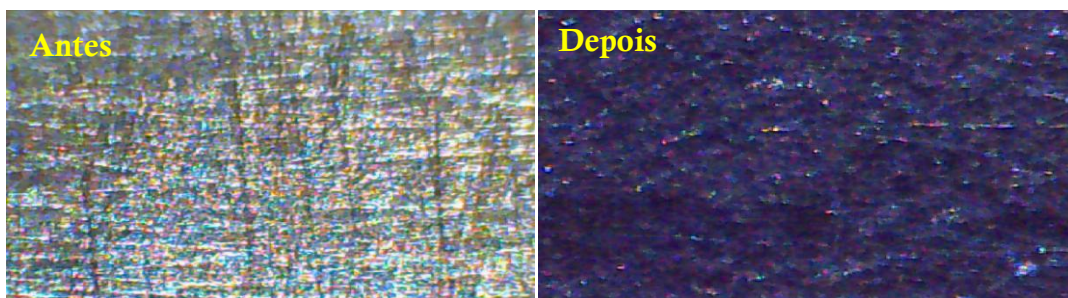


Figura 4.6 – Aspeto da superfície do eletrodo antes e depois da deposição eletroquímica e do tratamento térmico, observado com uma objetiva de ampliação de 10 vezes”

A superfície escura representada na figura 4.6 “depois da deposição” representa uma deposição de Ni, assim como de outros elementares que serão referenciados no ponto seguinte. De acordo com as análises realizadas, os filmes apresentam morfologia heterogénea, sendo constituídos por regiões de contraste mais claro e contraste mais escuro. As regiões de contraste mais escuro apresentam uma maior concentração de níquel, em função dos resultados dos ensaios de XRF realizados nos dois tipos de zonas referidas.

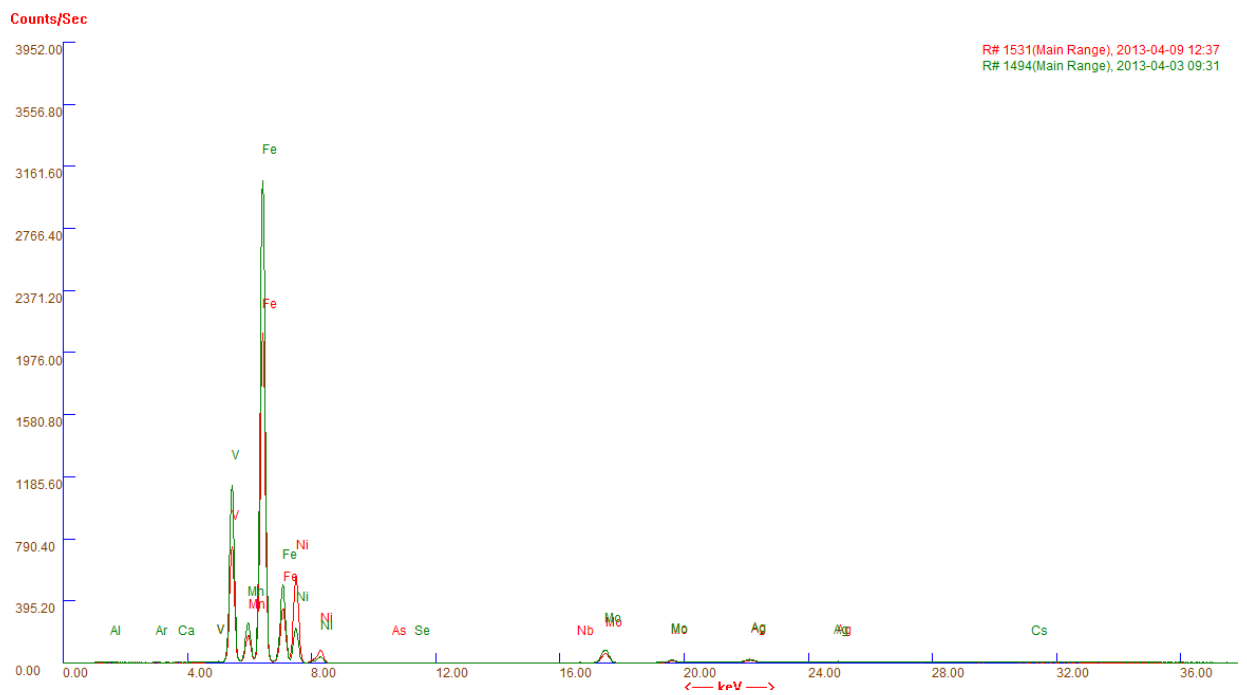
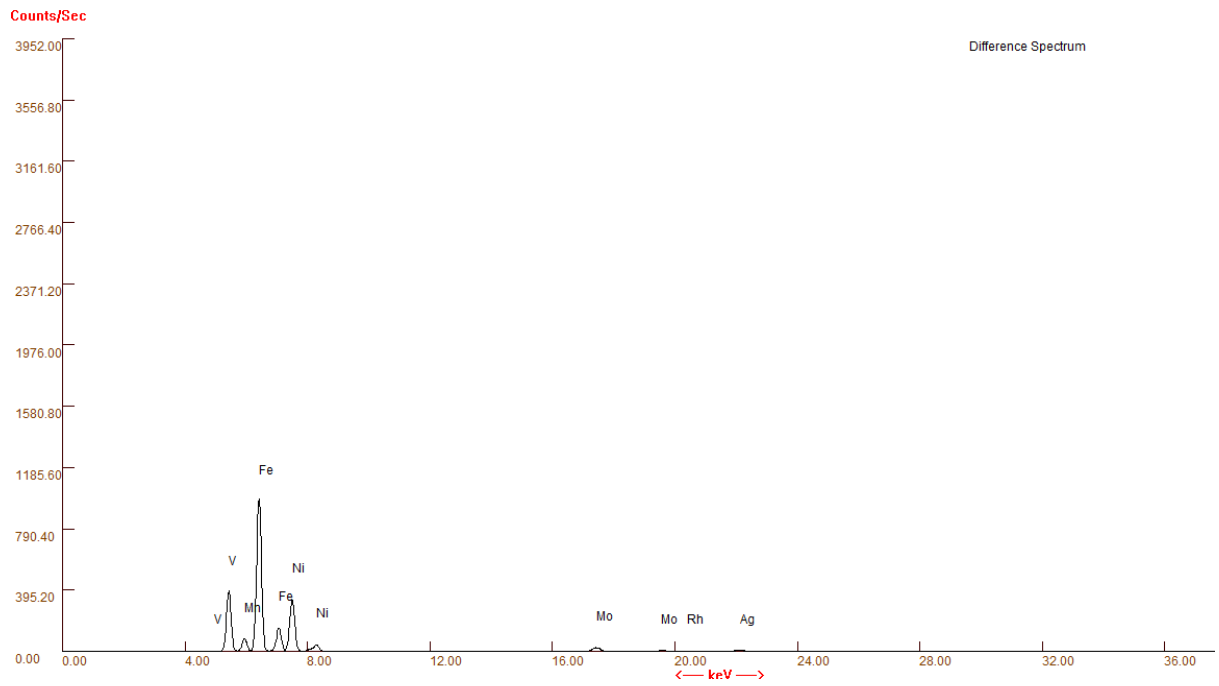
4.1.3 – Análise da Composição Química do Substrato e do Revestimento Eletrodepositado

A análise quantitativa de um espectro de XRF (figura 4.7) permite a identificação dos elementos presentes no eletrodo e a relação entre os teores dos elementos presentes no substrato inicial e final. A relação também pode fornecer informações indireta sobre a homogeneidade alcançada durante o processo de deposição ^[139].

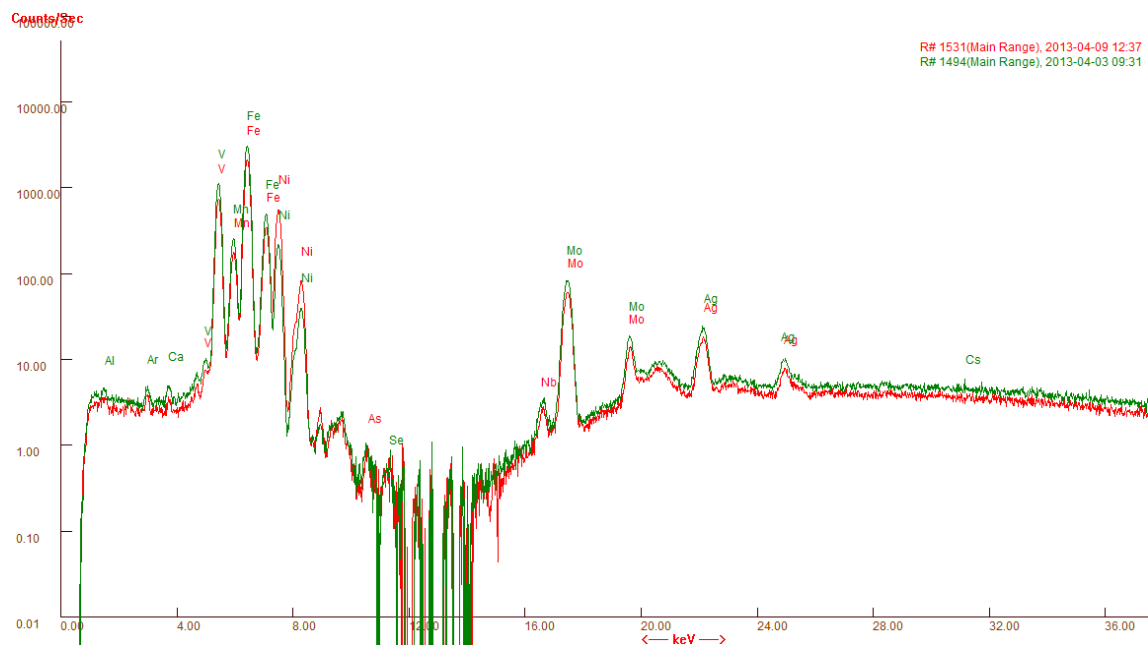
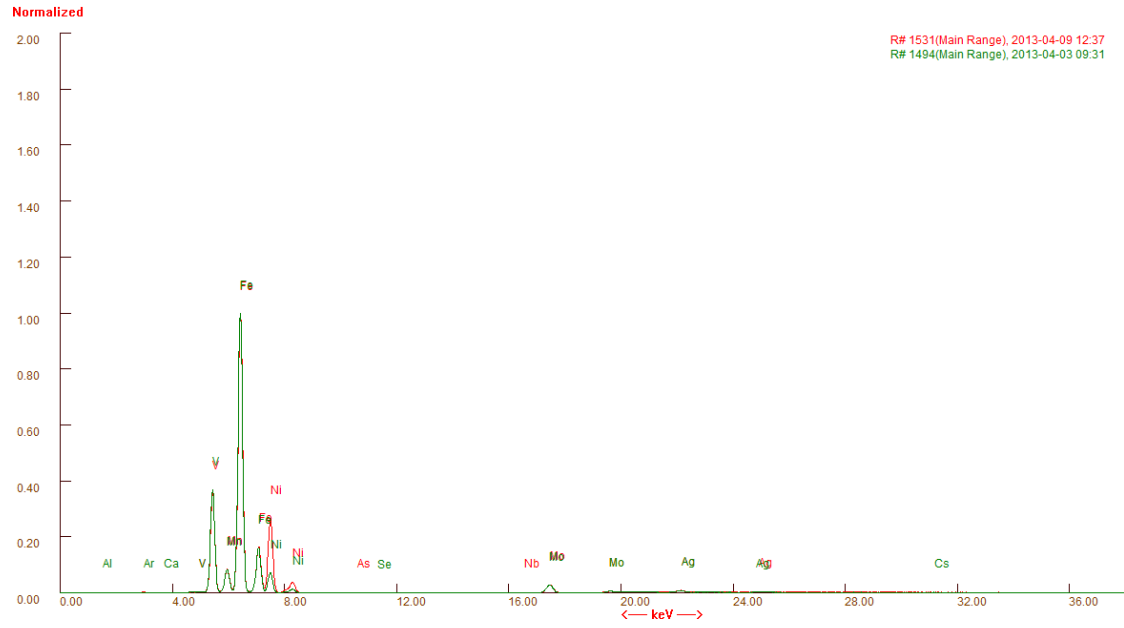


Figura 4.7 – Aspeto do analisador elementar baseado em fluorescência de difração de raio x (XRF) da Nilton XRF XL3t da Termo Scientific (Alemanha).

As figuras 4.8a e 4.8b apresentam exemplos de um espectro de XRF de chapas de aço inoxidável AISI 304, antes e depois da eletrodeposição e dos sucessivos tratamentos térmicos a que foram sujeitas. A tabela 4.1, por seu lado, apresenta os teores de diferentes elementos metálicos significativos, junto às superfícies das chapas de aço nas diferentes fases de tratamento a que foram submetidas.



Figuras 4.8a – Exemplos de espectros “EDS” com as bandas características dos diferentes elementos químicos detetados e assinalados através dos símbolos químicos respetivos.



Figuras 4.8b – Exemplos de espectros “EDS” com as bandas características dos diferentes elementos químicos detetados e assinalados através dos símbolos químicos respetivos.

Tabela 4.1 – Comparação dos resultados obtidos na análise de XRF das chapas de aço inoxidável AISI 304 (tempo de exposição: 180 segundos antes e depois da deposição de NiOOH a 30 e 50 °C e depois de um tratamento térmico a 400 °C e a diferentes tempos de tratamento).

		Elementos									
		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Co	Cu	S	Si	
Eléctrodo	AISI 304	Substrato	70,81	18,86	7,45	0,27	1,07	0,30	0,25	-	0,64
	EF01	Deposição	65,71	17,45	11,96	0,26	1,12	0,21	0,29	1,75	0,40
		T. térmico	65,53	17,69	11,96	0,26	1,10	0,22	0,31	1,75	0,46
	EF02	Deposição	62,54	16,63	15,66	0,27	1,16	0,33	0,14	2,36	0,25
		T. térmico	63,22	17,13	14,37	0,26	1,17	0,26	0,15	2,60	0,64
	EF03	Deposição	63,40	15,15	16,34	0,29	1,16	0,26	1,35	1,59	0,25
		T. térmico	64,42	15,98	15,79	0,28	1,04	0,29	1,13	0,32	0,36
	EF04	1ªDeposição	65,67	17,18	12,09	0,27	1,13	0,28	0,36	2,15	-
		1ªT. térmico	65,72	16,82	12,35	0,27	1,12	0,23	0,37	2,00	0,59
		2ªDeposição	63,14	15,42	16,34	0,28	1,20	0,33	0,34	2,32	0,23
		2ªT. térmico	63,68	17,06	14,99	0,27	1,11	0,24	0,32	1,23	0,72
	EF05	1ªDeposição	62,70	16,45	15,47	0,27	1,12	0,26	0,67	2,06	0,38
		1ªT. térmico	65,64	16,08	14,19	0,28	1,04	0,26	0,52	1,38	0,42
		2ªDeposição	65,04	17,13	12,52	0,26	1,10	0,21	0,36	2,09	0,47
		2ªT. térmico	65,24	17,11	12,60	0,26	1,04	0,24	0,39	1,93	0,46
	EF06	1ªDeposição	67,64	16,16	11,40	0,28	1,15	0,19	0,20	2,36	0,48
		1ªT. térmico	68,03	16,58	11,09	0,27	1,06	0,29	0,22	1,81	0,52
		2ªDeposição	61,53	16,54	17,45	0,27	1,11	0,31	0,34	1,81	0,33
		2ªT. térmico	61,65	16,56	17,31	0,27	1,01	0,33	0,37	1,49	0,48
	EF07	1ªDeposição	62,71	15,24	16,71	0,28	1,14	0,30	0,15	2,84	0,22
		1ªT. térmico	61,68	16,64	16,38	0,26	1,09	0,22	0,15	2,36	0,69
		2ªDeposição	66,05	16,98	12,02	0,27	1,12	0,25	0,23	1,80	0,60
		2ªT. térmico	66,01	17,35	11,75	0,27	1,08	0,20	0,22	1,84	0,69
	EF08	1ªDeposição	58,15	15,93	22,21	0,27	1,07	0,30	0,44	0,69	0,41
		1ªT. térmico	58,31	15,97	22,47	0,27	1,09	0,26	0,42	0,58	0,40
		2ªDeposição	56,65	14,81	21,14	0,28	1,09	0,24	0,70	1,34	0,27
		2ªT. térmico	59,77	15,66	20,96	0,27	1,05	0,21	0,69	0,31	0,46
	EF09	1ªDeposição	60,83	14,58	21,24	0,30	1,16	0,34	0,39	0,58	0,20
		1ªT. térmico	65,60	16,76	14,58	0,28	1,04	0,29	0,33	0,23	0,44
		2ªDeposição	60,90	16,82	17,56	0,27	1,14	0,29	0,34	1,78	0,38
2ªT. térmico		63,28	15,40	17,29	0,28	1,15	0,20	0,44	1,28	0,42	
EF10	1ªDeposição	59,21	15,30	21,69	0,28	1,04	0,32	0,67	0,67	0,26	
	1ªT. térmico	60,67	16,10	19,89	0,27	1,05	0,24	0,61	0,12	0,65	
	2ªDeposição	59,82	15,62	20,97	0,28	1,01	0,36	0,59	0,23	0,26	
	2ªT. térmico	59,31	16,21	20,91	0,27	1,06	0,25	0,56	0,35	0,57	

4.1.4 – Efeito do Potencial e da Intensidade de Corrente.

A intensidade de corrente e o potencial favorecem à formação de novos revestimentos diretamente pelo aumento do número de iões presentes na solução eletrolítica, que se agregam por unidade de área na superfície do eletrodo de trabalho.

O aumento da concentração dos catiões no eletrodo catódico de tal forma que os iões permanecem a distâncias menores das superfícies onde se dá o crescimento dos cristais. O campo elétrico no eletrodo torna-se mais intenso o que provoca um aumento na velocidade de deslocamento dos iões, ocorrendo assim um aumento na formação do revestimento. Com o aumento do potencial e da intensidade de corrente vai contribuir para um aumento na formação dos depósitos, gerando grãos cristalinos mais finos.

A potenciais mais baixos os cristais formados serão maiores e de melhor qualidade. Poros maiores visam facilitar melhor a penetração do eletrólito, proporcionando benefícios em função de uma superfície de maior área para a transferência de carga nas reações redox tornando-as mais rápidas. Por sua vez quanto mais rápido se realizar o processo de deposição menos eficaz será essa mesma deposição ^[142].

4.1.5 – Efeito da Concentração

O efeito da concentração é normalmente oposto ao potencial de deposição, ou seja, o aumento da concentração eletrolítica aumenta a espessura do filme anódico. Consequentemente, pode estar relacionado com uma elevada taxa na polarização anódica, de tal forma que o crescimento da porosidade seja maior na superfície do substrato “eletrodo de trabalho”, com a formação de cristais grandes. Quanto maior a concentração do eletrólito, maior a probabilidade de formação de núcleos de cristalização e de partículas incorporadas durante o tempo de deposição.

A quantidade de partículas incorporadas pode variar com o tipo de partículas escolhidas, com o metal depositado e também em função da intensidade de corrente aplicada. Isto pode explicar as diferenças existentes entre cada sistema partícula/eletrólito ^[143].

4.1.6 – Tratamento Térmico dos Elétrodos

Para modificar as propriedades físico-químicas dos revestimentos depositados, nomeadamente aumentar a sua dureza, resistência ao desgaste e aumento da carga para as reações de libertação de hidrogénio, os elétrodos eletrodepositados foram sujeitas a um tratamento térmico ^[134,135].

O comportamento de cristalização do Ni depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico ^[133]. O tratamento térmico visa promover a formação de cristais para valores iguais ou superiores a 400 °C, fomentando a cristalização de revestimentos com formação de Ni metálico e conferindo uma maior estrutura cristalina à camada depositada ^[132]. Os vários depósitos e os tipos de tratamento térmico deve modificar significativamente o revestimento do elétrodo à base de Ni. Dependentemente do teor de Ni depositado a cristalização do revestimento depositado leva a um aumento significativo da área superficial após aquecimento a 400 °C. O aumento da rugosidade é, pois, uma consequência do tratamento térmico ^[132]. A figura 4.9 mostra a relação entre o aquecimento vs tempo.

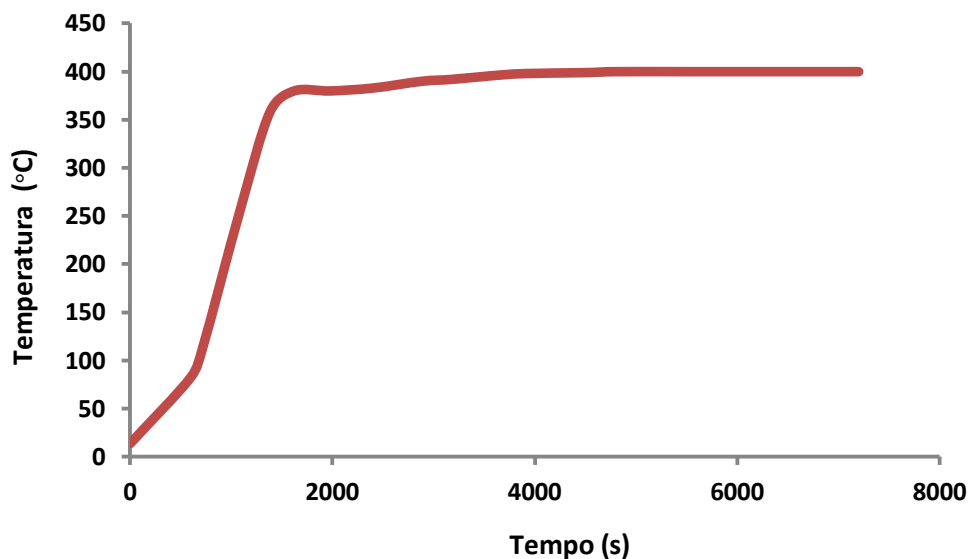


Figura 4.9 – Programação da temperatura na mufla ao longo de duas horas de tratamento térmico dos elétrodos a 400 °C.

4.2 – Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é considerada uma ferramenta poderosa e versátil para estudar reações eletroquímicas, sendo muito útil na prospeção de informações qualitativas sobre a termodinâmica dos processos redox envolvidos, da cinética das reações heterogêneas de transferência de eletrões. A VC é uma técnica de varrimento reversa de potencial, onde o potencial aplicado ao eletrodo é variado a uma velocidade conhecida, e ao atingir o potencial final desejado, o varrimento é revertido no sentido do valor inicial, à mesma velocidade^[126-129]. Obtém-se, no entanto, como resposta a essa perturbação, um par de picos, catódicos e anódicos, cujos parâmetros eletroquímicos mais importantes, são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{p_c} e E_{p_a}) e as correntes de pico catódico e anódico (I_{p_c} e I_{p_a}), que são essenciais para caracterizar o processo eletroquímico ocorrido. O sinal de excitação e os voltamogramas cíclicos registrados caracterizam a reversibilidade dos processos eletroquímicos^[126-129].

A reversibilidade eletroquímica está associada à troca rápida de eletrões entre as espécies redox e o eletrodo. Através do estudo comparativo dos voltamogramas pode-se constatar que, de um modo em geral, todos os materiais estudados revelaram uma situação quasi-reversível ou próxima da reversível. Contudo, o grau de reversibilidade evidenciado pelas curvas apresentadas, para cada tipo de eletrodo, pode analisar pela diferença entre os picos catódico e anódico, ΔE_p . Quanto menor for este valor, mais reversível é o processo. No caso, em que ocorre a transferência de apenas um eletrão esta será de 59 mV^[130,131].

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} \approx 59 \text{ mV} \quad (32)$$

Neste trabalho foi utilizada a técnica da voltametria cíclica como testes preliminares para observar a faixa de intensidade de corrente e de potencial em que ocorria a produção de hidrogénio e oxigénio. Inicialmente procedeu-se á VC do eletrodo AISI sem deposição, mas com a superfície devidamente tratada física e quimicamente, para comparação entre o eletrodo inicial e o final.

Nas figuras 4.10 e 4.11 que se seguem podemos verificar que durante o varrimento do potencial do eletrodo do aço AISI 304, sem qualquer tipo de deposição, entre 0 e 0,45 V Ag/AgCl (KCl sat.), não existe qualquer tipo de pico, nem anódico nem catódico. Verifica-se ainda que não ocorre qualquer tipo de reação até 0,4 V, uma vez que a intensidade de corrente permanece praticamente inalterável, depois de 0,4 V verifica-se que a intensidade aumenta, começando a ser consumido o eletrólito.

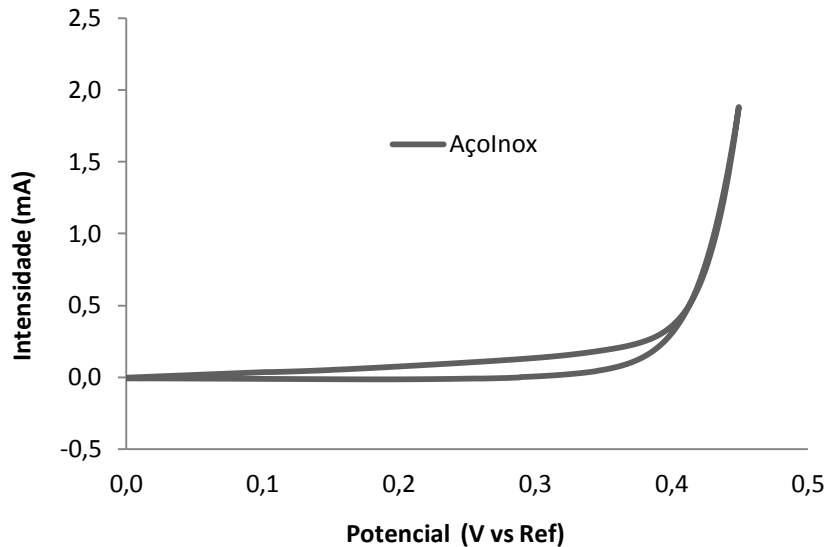


Figura 4.10 – Voltametria Cíclica do elétrodo AISI sem qualquer tipo de deposição, realizada em solução aquosa de KHO 1 M, a 25 °C, entre 0,0 V e 0,45 V/Ag/AgCl (KCl sat.).

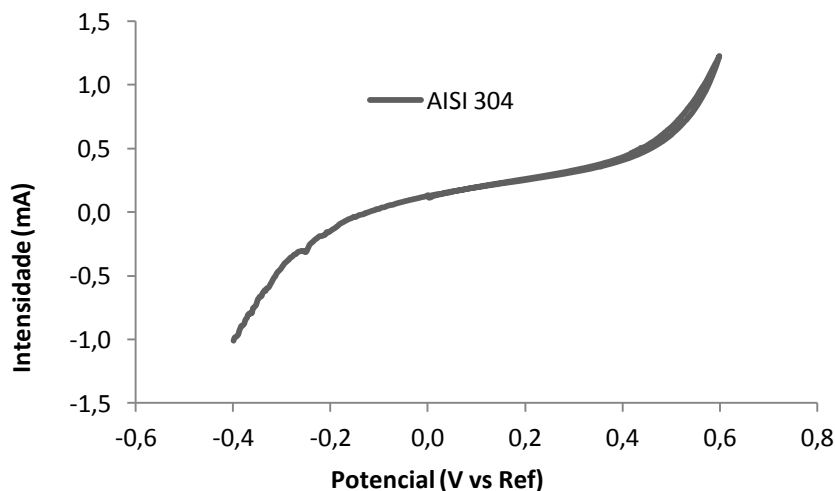


Figura 4.11 – Voltametria Cíclica do elétrodo AISI sem qualquer deposição, realizada em solução aquosa de KHO a 1 M, a 25 °C, entre -0,4 e 0,6 V/Ag/AgCl (KCl sat.).

4.2.1 – Efeito da Velocidade de Varrimento

Para investigar a influência da velocidade de varrimento, foram realizadas voltametrias cíclicas aos elétrodos designados por EF1 e EF2 em análise a várias velocidades (figura 4.12 e 4.13), nomeadamente 2, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 50, 70 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, numa solução aquosa de KHO a 1 M e posteriormente a 5 M, a uma temperatura de 25 °C, entre 0,0 e 0,4 V/Ag/AgCl (KCl sat.). A tabela 4.2 e 4.3 apresenta a composição química do substrato do elétrodo EF1 e EF3 antes e depois da eletrodeposição e do tratamento térmico a que as chapas de aço inoxidável foram sujeitas, foi

determinada por meio espectroscopia de fluorescência de raio x, utilizando um analisador XRF “Niton XRF XL3t, Thermo Scientific”.

Tabela 4.2 – Comparação dos resultados obtidos na análise XRF durante 180 segundos da chapa de aço inoxidável AISI 304 antes e depois da deposição de NiOOH (análise da percentagem elementar do elétrodo 1 designado por E1).

		Elementos	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Co	Cu
Elétrodo	AISI	antes	69,95	18,27	7,73	0,27	1,09	0,19	0,21
	E1	depois	68,84	17,36	10,61	0,29	1,18	0,30	0,24

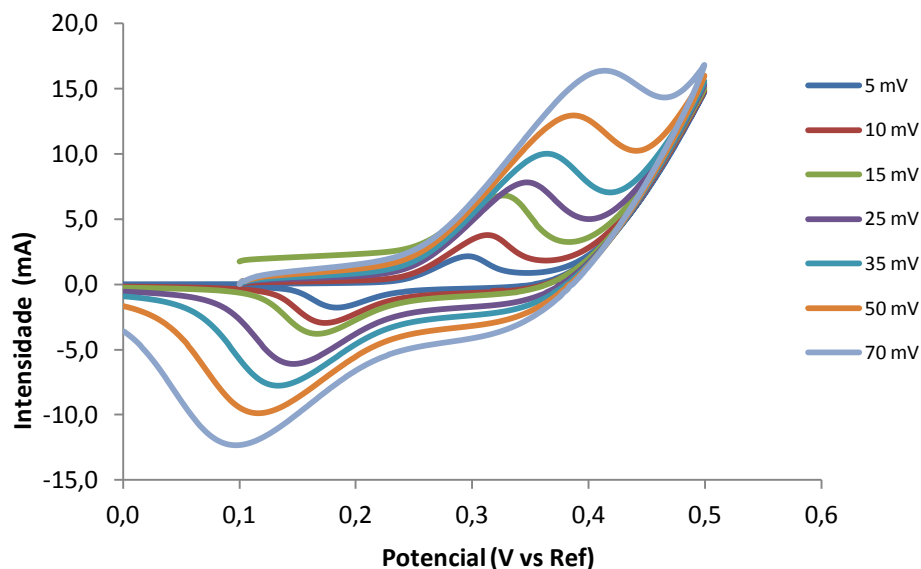


Figura 4.12 – Voltametria Cíclica do elétrodo 1 designado por E1, referente à primeira etapa de deposição, realizada numa solução aquosa de KHO a 1 M, a 25 °C, entre 0 e 0,5 V/Ag/AgCl (KCl sat.) com tratamento térmico a 300 °C durante 90 minutos

Os resultados mostram uma dependência linear de i_{pc} e i_{pa} com a velocidade de varrimento em todos os elétrodos quando se varia a velocidade de varrimento entre 5 e 70 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, um indício de que os processos eletrolíticos são controlados pela etapa de difusão linear.

Os elétrodos modificados, apresentam voltamogramas característicos, correspondentes à presença de NiOOH e ondas anódicas e catódicas bem definidas, simétricas em relação ao eixo do potencial e com uma separação entre os picos de oxidação e de redução relativamente pequena (comparada com o valor teórico), características indicadoras da reversibilidade do processo.

Tabela 4.3 – Comparação dos resultados obtidos na análise XRF durante 180 segundos da chapa de aço inoxidável AISI 304 antes e depois da deposição de NiOOH (análise da percentagem elementar do elétrodo 2 designado por E2).

Elementos		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Co	Cu	
Elétrodo	AISI	antes	69,95	18,27	7,73	0,27	1,09	0,19	0,21
	E2	depois	68,27	17,14	12,42	0,29	1,23	0,25	0,31

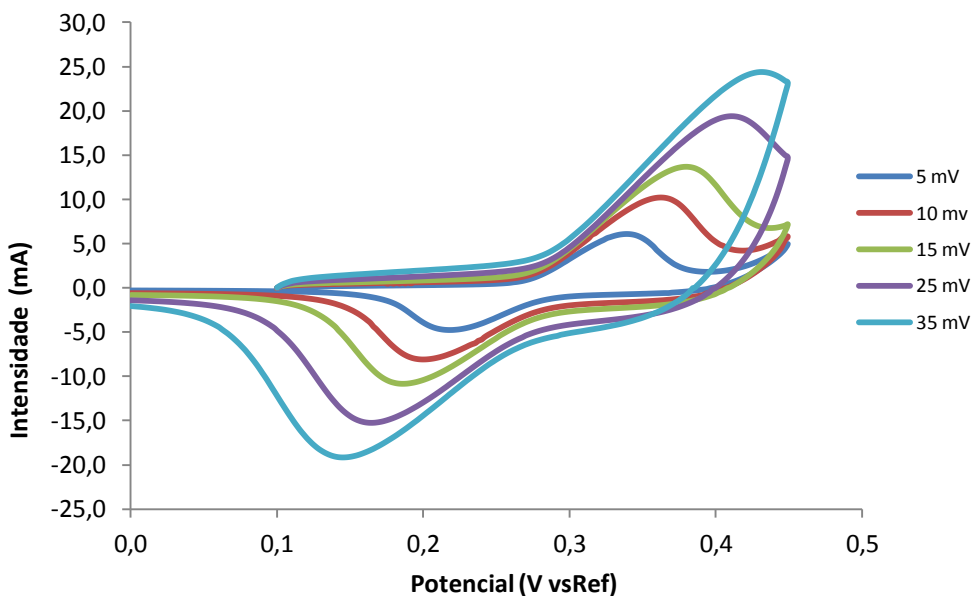


Figura 4.13 – Voltametria Cíclica do elétrodo 2 designado por E2, referente à primeira etapa de deposição, realizada em solução aquosa de KHO a 1 M, a 25 °C, entre 0,0 e 0,45 V/Ag/AgCl (KCl sat.) com tratamento térmico a 300 °C durante 90 minutos.

Na segunda parte deste trabalho, foi realizado uma segunda deposição, uma vez que se verificou que a percentagem de Ni depositado registou um aumento bastante significativo, e poderia ser vantajoso na preparação do elétrodo, comparando com o elétrodo de uma só deposição.

A tabela 3.1 apresentada anteriormente no capítulo 3 mostra os passos que foram seguidos para a preparação e obtenção dos elétrodos eletrodepositados e o respetivo tratamento térmico. Os valores apresentados, na tabela 4.1 correspondem a percentagens de massa, médias dos valores alcançados para as duas faces do elétrodo. Os elétrodos apresentados na tabela 4.4 são aqueles que obtiveram os resultados mais satisfatórios evidenciados pelos resultados da voltametria cíclica (figura 4.14).

Tabela 4.4 – Resultados da Análise elementar das superfícies principais das placas de aço AISI 304 depois da deposição de NiOOH e dos diferentes tipos de tratamento térmico a que foram sujeitos a diferentes fases da sua modificação através da deposição de NiOOH obtida por fluorescência de raios X (XRF), com tempos de exposição de 180 segundos.

		Percentagem de massa dos elementos						
Elétrodo	Elementos	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Co	Cu
	AISI	antes	70,81	18,86	7,45	0,27	1,07	0,30
EF01	depois	67,05	15,10	13,90	0,38	1,12	0,44	0,42
EF05	depois	66,11	15,10	14,37	0,37	1,36	0,45	0,50
EF06	depois	60,84	14,70	20,25	0,34	1,26	0,37	0,52
EF08	depois	58,77	14,20	22,98	0,37	1,21	0,36	0,94
EF09	depois	60,95	14,64	19,91	0,36	1,29	0,42	0,77
EF10	depois	60,58	14,93	20,89	0,34	1,26	0,31	0,60

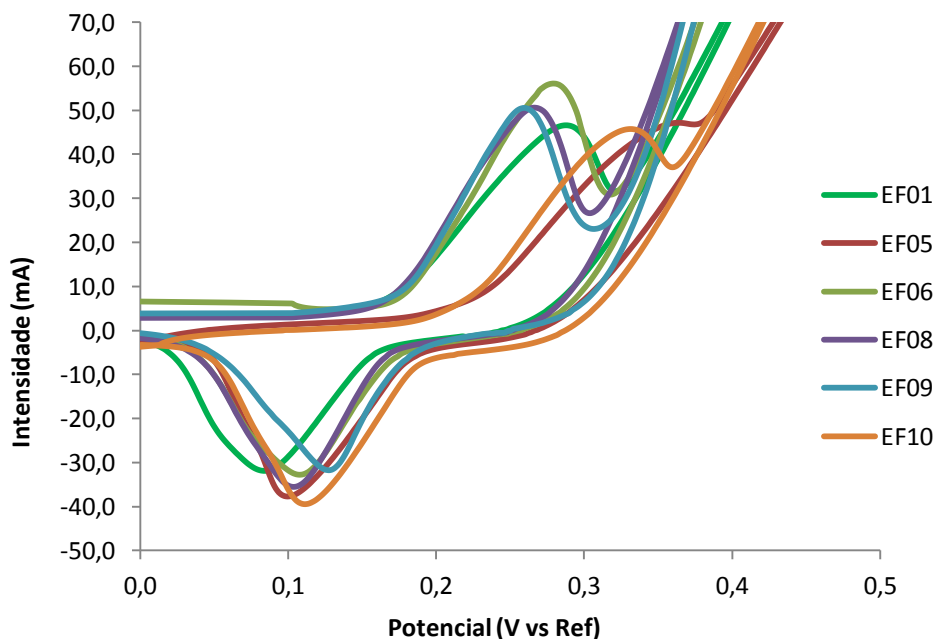


Figura 4.14 – Voltametria cíclica dos vários elétrodos a uma velocidade de varrimento de 2 mV em solução aquosa de KHO a 5 M a 25 °C, entre 0,0 e 0,45 V/Ag/AgCl (sat. KCl)

Analisando os resultados de VC do elétrodo EF09 em solução de KHO a 5 M, 25 °C e a diferentes velocidades de varrimento, pode-se verificar que, quanto maior for a velocidade de varrimento (figura 4.15). Todos elétrodo apresenta uma dependência linear maior de i_{pc} e i_{pa} quando aumentamos a velocidade de varrimento de 1 até 15 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sendo um indicador de que a corrente é controlada por um processo de difusão linear, mas também apresenta maior intensidade comparada com os elétrodos eletrodepositados na primeira parte do trabalho, aqueles em que só foi feita uma deposição eletroquímica (tabela 4.5).

A ocorrência de picos no voltamograma cíclico são devido aos processos eletródicos de redução ou de oxidação, consoante o sentido do varrimento do potencial.

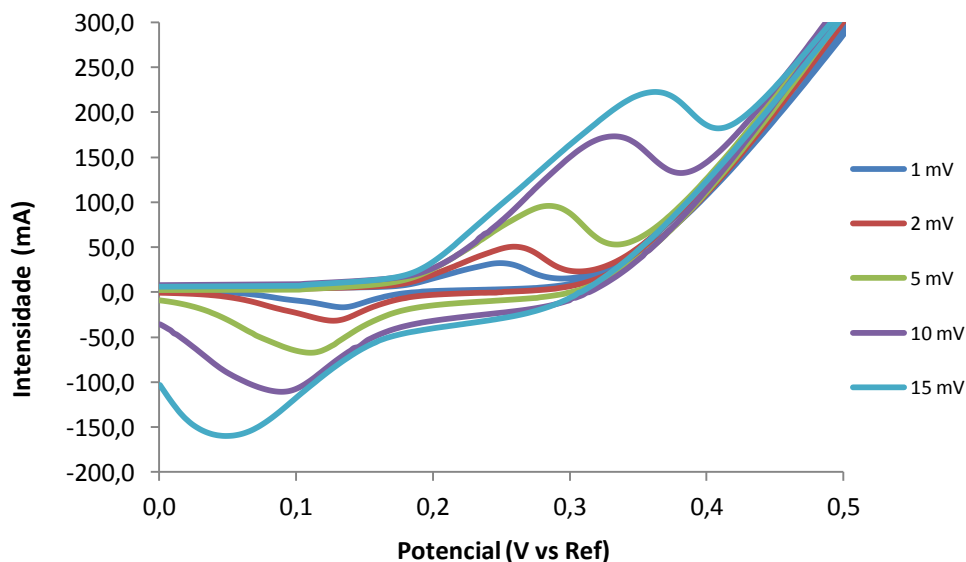


Figura 4.15 – Voltametria cíclica do elétrodo EF09 a velocidades de varrimento de 1, 2, 5, 10 e 15 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução aquosa de KHO a 5 M a 25 °C, entre 0,0 e 0,5 V/Ag/AgCl (sat. KCl).

Analisando estes resultados, é possível observar que a menor separação entre os picos catódico e anódico, correspondente a uma maior reversibilidade, é obtida para o caso do elétrodo EF09 a velocidade de varrimento de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A reversibilidade ou irreversibilidade de um processo eletroquímico, depende, da velocidade de varrimento. Quanto mais elevada for, maior a tendência para o processo tornar-se irreversível. No entanto, existe uma diferença entre o valor teórico de ΔE_p (118 mV e o valor encontrado (tabela 4.5), o que indica um processo não completamente reversível. Tal facto também é, de certo modo, confirmado pela acentuada diferença entre a intensidade do pico catódico e do pico anódico. O comportamento reversível é evidenciado pelo voltamograma que apresenta o valor de ΔE_p mais baixo.

Tabela 4.5 – Valores de Potenciais, intensidades dos picos anódicos e catódicos e gargas das respetivas ondas obtidas por voltametria cíclica de alguns elétrodos em KHO a 5 M, 25 °C.

	Velocidade	Potencial (mV)		Intensidade (mA)		Carga (C)		ΔE_p
		Epc	Epa	ipc	ipa	cátodo	ânodo	
Eléctrodo 1	5 mV	295,8	184,2	2,17	-1,76	0,197	0,125	111,6
Eléctrodo 2	5 mV	339,5	218	6,06	-4,77	0,131	0,086	121,5
Eléctrodo EF09	2 mV	259,7	126,4	50,57	-31,66	36,05	31,3	133,3
	5 mV	283,8	110,4	96,18	-67,03	15,89	11,73	173,4

O gráfico da figura 4.16 mostra a diferença entre os voltamogramas dos eléctrodo 1 e 2, com apenas uma deposição de NiOOH e o eléctrodo EF09 em que se fez uma redeposição do NiOOH.

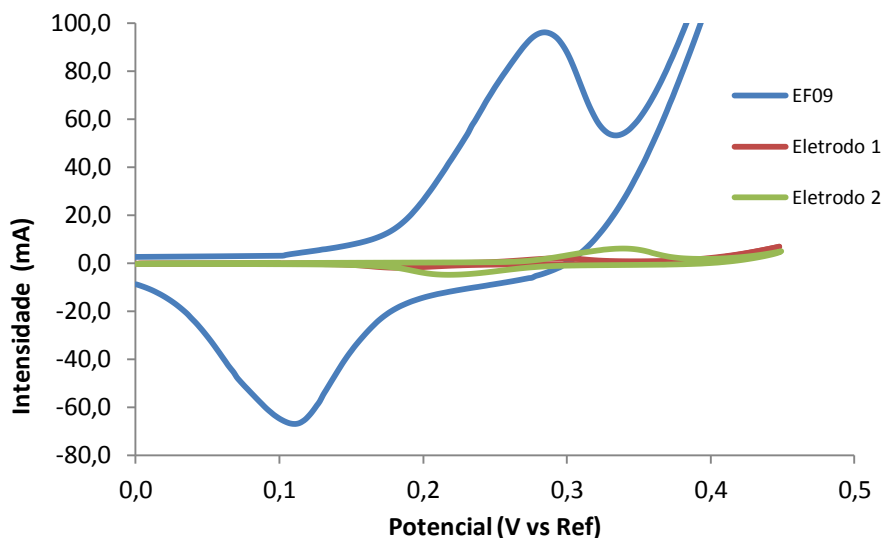


Figura 4.16 – Comparação dos voltamogramas cíclicos do eléctrodo 1 e 2, com uma deposição do NiOOH, e do eléctrodo EF09, com duas eletrodeposições de NiOOH, a velocidades de varrimento de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução aquosa de KHO a 5 M á temperatura de 25 °C, entre 0,0 e 0,45 V/Ag/AgCl (sat. KCl).

Para se estudar a durabilidade dos eléctrodos preparados. Foram realizados 250 ciclos de uma voltametria entre 0 e 0,45 V a velocidade $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, usando como provete o eléctrodo EF10, em solução de KHO a 5 M, a 25 °C. O gráfico da figura 4.17 mostra essa perda de carga do eléctrodo EF10, verificando-se um decréscimo, de 10,7 % entre o 1° e o 250° ciclo, que pode ser considerado uma perda significativa. Referente ao 1° ciclo obteve-se 221,0 mC, e para o 250° ciclo o valor foi de 197,3 mC.

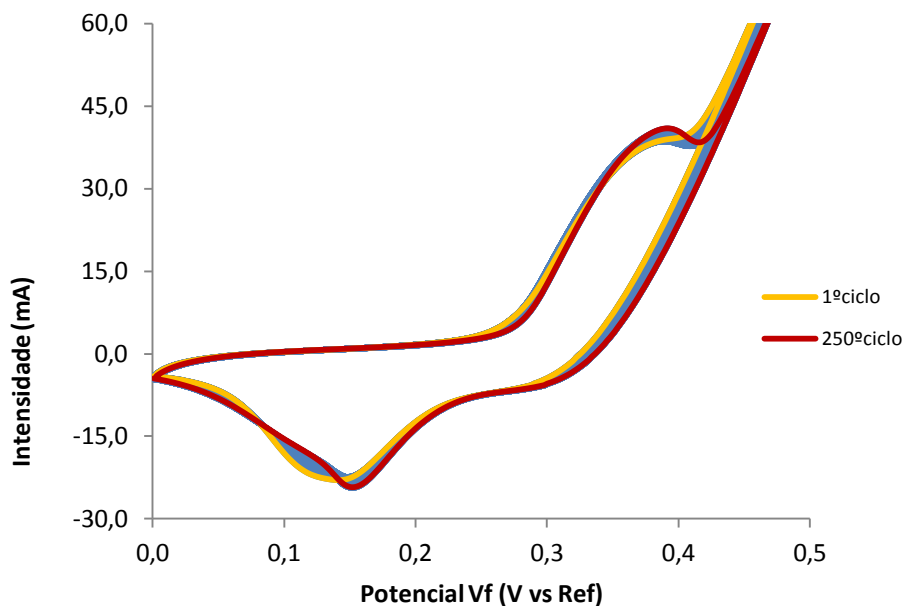


Figura 4.17 – Comparação da perda de carga do eletrodo EF10 após a realização de voltametria de 250 ciclos a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, numa solução aquosa de KHO a 5 M, a 25°C , entre 0,0 e 0,45V/Ag/AgCl (sat. KCl)

Em suma, iniciou-se a aplicação do potencial num valor no qual não existe nenhuma redução, com o aumento do potencial para regiões mais positivas (ânodo) ocorre a oxidação do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto, quando o potencial atingir um valor no qual nenhuma reação de oxidação ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso, até ao valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto serão reduzidos, gerando um pico simétrico ao pico da oxidação.

O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para o estudo mecânico e eletroquímico.

Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem na superfície eletrodo, a transferência difusa de massa do eletrólito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o eletrólito e o eletrodo ^[136].

A forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica é representada por varrimento linear com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário, numa solução sem agitação, usando um potencial. Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podemos representa-los para registo e característica do eletrodo. Durante a varrimento do potencial, o potencióstato vai medir a corrente resultante desta corrente versus o potencial aplicado ^[136].

4.2.2 – Efeito Variação da Concentração do Eletrólito na Deposição

Com o aumento da concentração do eletrólito (KHO), podemos verificar Pelo gráfico da figura 4.19 que os valores de potencial (E_{pa} , E_{pc}) da onda vão diminuindo, mas a intensidade de corrente mantém-se aproximadamente constante (i_{pa} , i_{pc}), não demonstrando grande variação. Podemos verificar que para concentrações mais elevadas o potencial necessário para que ocorra o processo oxidação/redução é mais baixo.

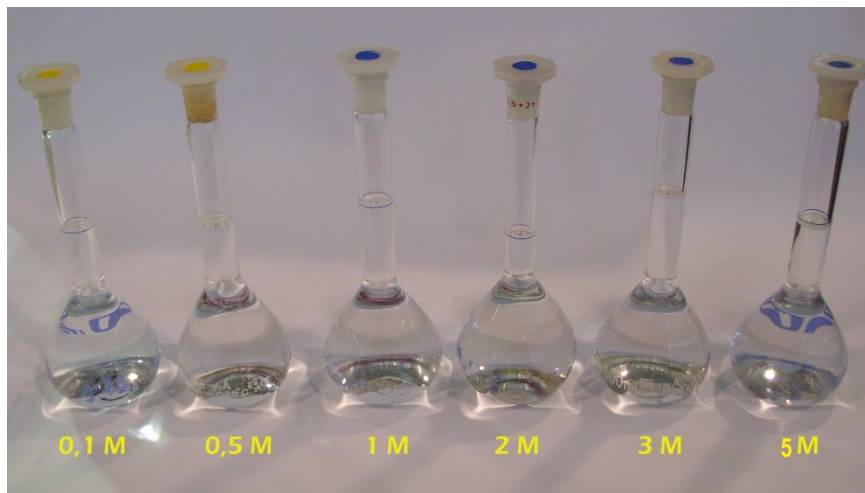


Figura 4.18 – Apresentação das várias soluções aquosa de KHO a 0,1; 0,5; 1; 2; 3 e 5 M que foram usadas na realização de várias voltametrias cíclicas para verificar o efeito da concentração do eletrólito no potencial de varrimento do elétrodo.

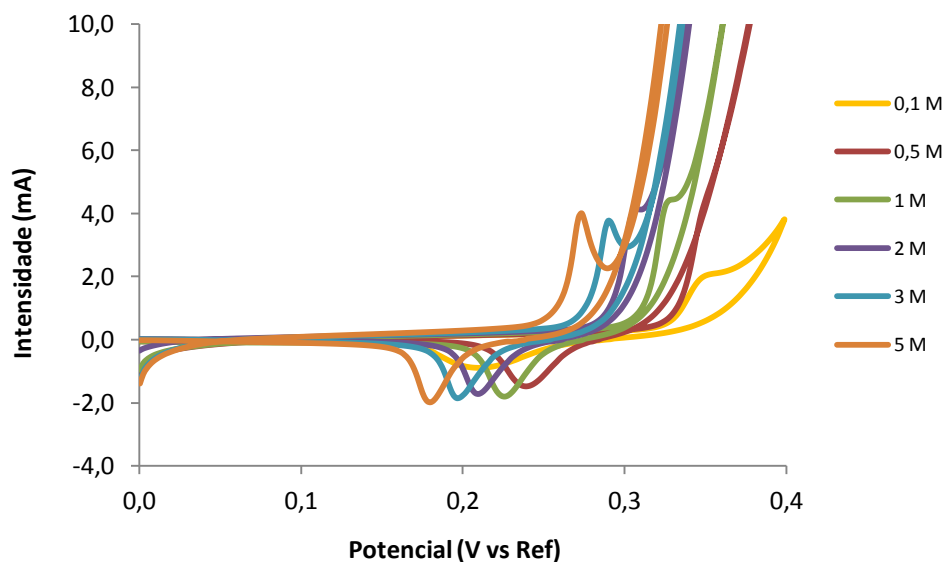


Figura 4.19 – Comparação dos vários varrimentos do elétrodo designado por EF09 a várias concentrações de KHO referidas no gráfico e a 25 °C, após voltametria cíclica 1 mV·s⁻¹.

4.2.3 - Efeito da Variação da Temperatura no Sistema

O aumento no valor da temperatura do sistema faz decrescer a polarização, aumenta a concentração de metal na camada de difusão e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal. Uma série de eletrodeposições foram realizadas para diferentes valores de temperatura, desde 25 a 70 °C como mostra a figura 4.20. A agitação do eletrólito utilizada em todos os ensaios foi sempre igual e constante, enquanto o potencial do eletrodo foi fixado em 0,9 V durante a eletrodeposição.

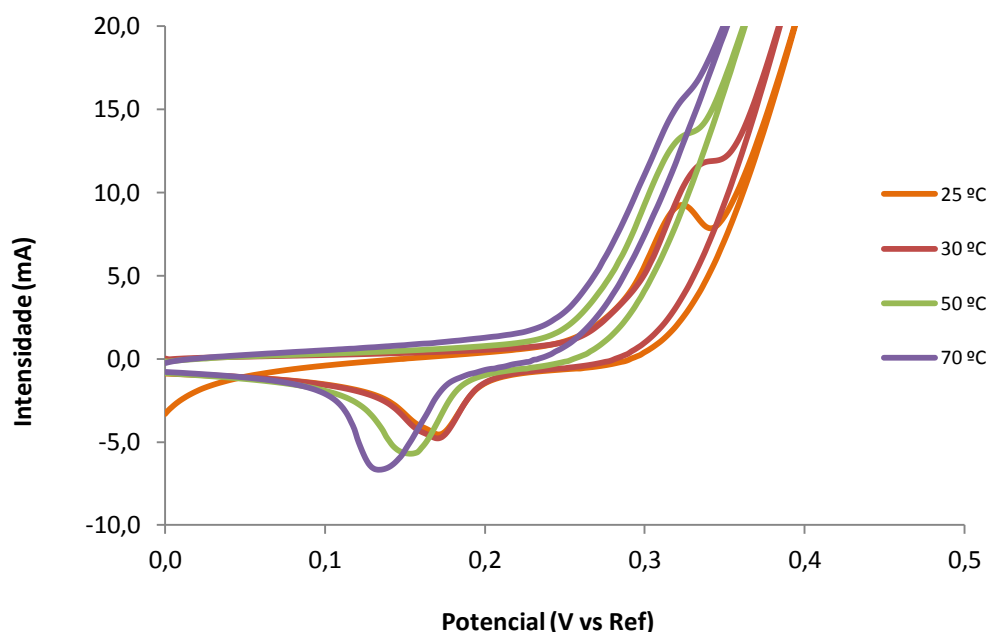


Figura 4.20 – Comparação dos vários varrimentos do eletrodo designado por EF04 em solução de KHO 1 M, a 25, 30, 50 e 70 °C, após voltametria cíclica de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2.4 - Efeito da Variação da Natureza do Eletrólito (KHO e NaHO)

Foi realizada voltametria cíclica em soluções aquosas de KHO e NaHO, ambas a 5 M, para verificar qual o eletrólito (figura 4.21) permite alcançar melhores performances, a temperatura constante de 25 °C, a velocidades de varrimento de 2 e 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

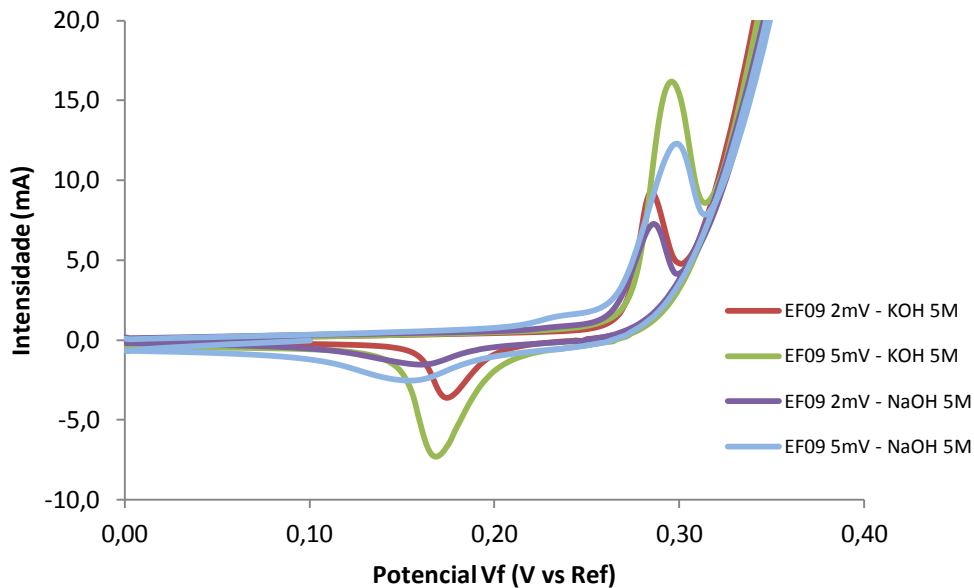


Figura 4.21 – Voltametria cíclica em soluções aquosas de KHO e NaHO, ambas a 5 M, a temperatura constante de 25 °C, a velocidades de varrimento de 2 e 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.3 - Impedância Eletroquímica

Neste método aplica-se um potencial em corrente alternada com diferentes valores de frequência. Uma das limitações deste método é que determina somente a resistência de polarização. A teoria da impedância eletroquímica descreve um circuito de uma corrente alternada ou potencial em função da frequência ^[137].

Pela lei de Ohm (Equação 34), verifica-se que ao aplicar um potencial (E) a um eletrodo, resultando numa corrente (I), determinando uma resistência (R), ou determinando um termo quando conhecido os outros dois, sendo que a resistência é o único fator que impede o fluxo de elétrons no circuito.

$$E = I R \quad (34)$$

Já para corrente alternada, onde a frequência não é zero, obtém-se a Equação 25.

$$E = I Z \quad (35)$$

Na equação 35, E e I são definidos como potencial e corrente, respetivamente, Z é definido como a impedância. A impedância, similar á resistência, também é medida em ohms ^[138].

A impedância eletroquímica é medida normalmente usando um sinal senoidal pequeno de excitação. Isto é feito de modo a que a resposta do sistema seja pseudo-linear. Num sistema linear (ou pseudo-linear), a resposta real de um potencial senoidal será dada por uma onda senoidal na mesma frequência, mas deslocada na fase como mostra a figura 4.22.

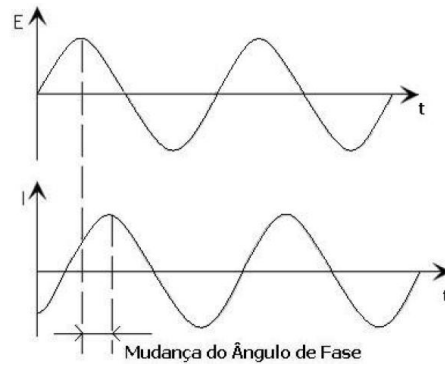


Figura 4.22 – Resposta de corrente a uma perturbação senoidal num sistema linear ^[138]

Para caracterizar o sistema eletroquímico fez-se variar a frequência de perturbação desde um valor muito elevado (100000 Hz) até um valor limite muito pequeno (0,01 Hz), estabelecendo-se assim, uma correlação entre a resposta e a perturbação aplicada.

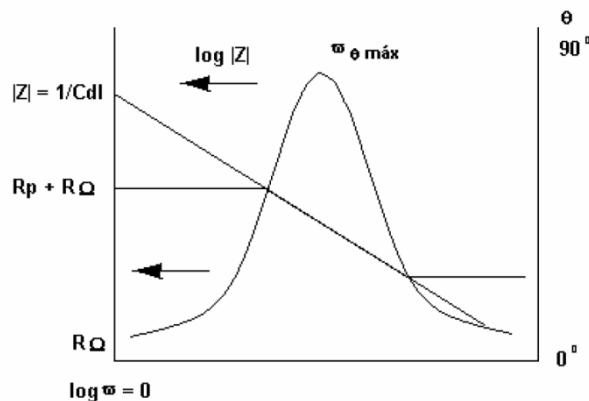


Figura 4.23 – Diagrama de Bode para sistemas eletroquímicos ^[138]

Esta representação (figura 4.23), bastante utilizada na eletroquímica designa-se por diagrama de Bode, em que se apresenta o módulo da impedância $|Z|$, e o ângulo de fase (θ), em função da frequência (ω). A partir da curva $\log |Z|$ vs $\log \omega$, é possível obter os valores de $R\Omega$ e R_p , que são respetivamente 48 ohm e 630 ohm (figura 4.24) referentes ao eletrodo designado por EF08. Para frequências elevadas a resistência óhmica do eletrodo é a predominante e o $\log R\Omega$ pode ser obtido pelo patamar que se forma a altas frequências, já para baixas frequências podemos obter o $\log (R\Omega + R_p)$ em que a resistência de polarização ou transferência de carga também exercem influência. O diagrama de Bode, mostra ainda o ângulo de fase, θ , sendo que o mesmo a altas e baixas frequências deve chegar perto de zero. e a frequência intermédias aumenta com o aumento da componente imaginária ^[138].

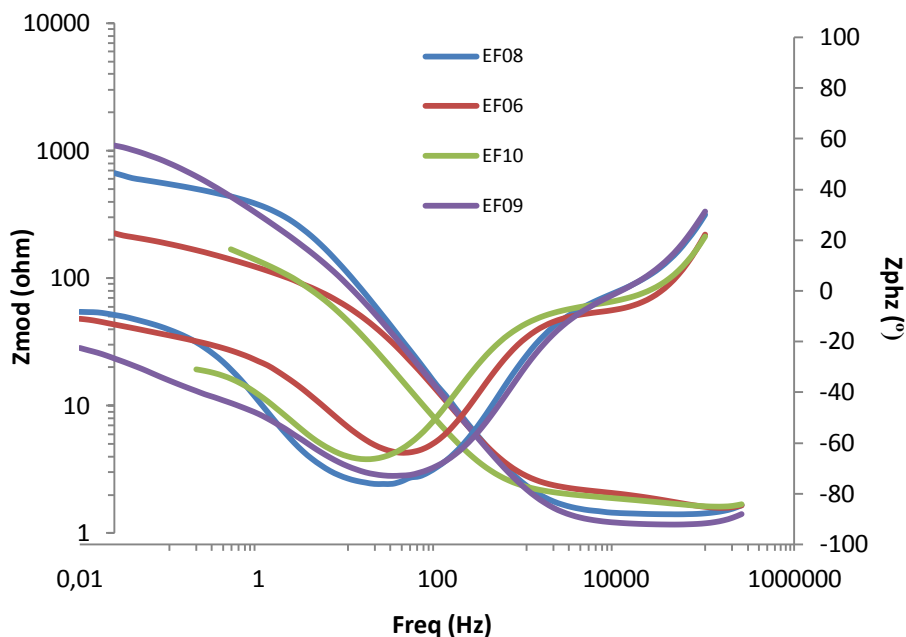


Figura 4.24 – Impedância eletroquímica realizada aos eletrodos designados por EF06, Ef08, Ef09 e EF10 em solução de KHO 2 M, a 25 °C.

No diagrama Nyquist para frequências altas, o valor da impedância é aquela criada pela resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência (R_{Ω}), e para frequência baixas o valor aproxima-se da resistência pura, resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência e a resistência de polarização ou de transferência de carga da superfície eletrodo/solução ($R_{\Omega} + R_p$). Neste tipo de diagrama o formato da curva possibilita visualizar os efeitos e encontrar o valor da resistência óhmica. Apresenta algumas desvantagens, como a frequência não aparece de forma explícita, e apesar da resistência óhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado depois de obter as informações da frequência ^[144].

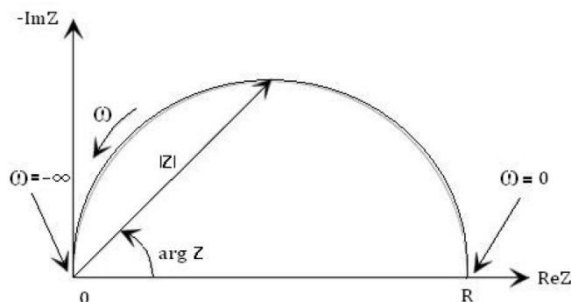


Figura 4.25 – Representação de um diagrama de Nyquist para as medidas de impedância ^[144]

As figuras 4.26 e 4.27 mostram, os diagramas de Nyquist para os revestimentos dos elétrodos. Para o elétrodo com revestimento de NiOOH observa-se no início a formação de um único processo representado no diagrama por um arco capacitivo referente ao processo de transferência de carga. Com o passar do tempo, o filme vai ficando mais resistente e o arco não se completa na região de frequência estudada. Além disso, o valor da impedância total aumenta até 2 horas de imersão e após esse tempo começa a diminuir, sendo que com 24 horas de imersão o diagrama para frequências maiores, apresenta, a formação de um arco referente à transferência de carga na dupla camada elétrica e em baixas frequências uma região linear com ângulo próximo a 45° , representando uma região de controlo misto, indicativo do processo de dissolução da camada.

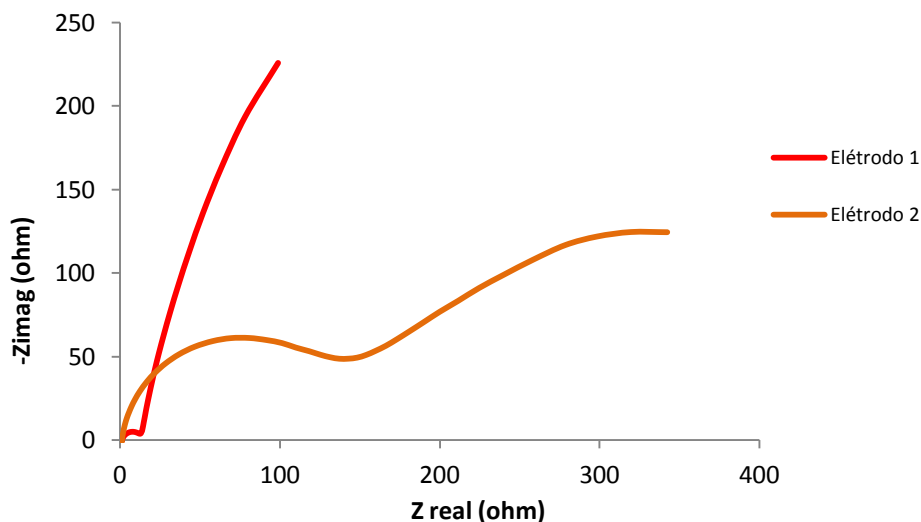


Figura 4.26 – Diagrama Nyquist para o elétrodo designados por E1 e E2 após imersão numa Solução aquosa de KHO 1M durante 2 horas e posteriormente realizada impedância eletroquímica em solução de KHO 1M, a 25°C entre 0,01 e 100000 Hz.

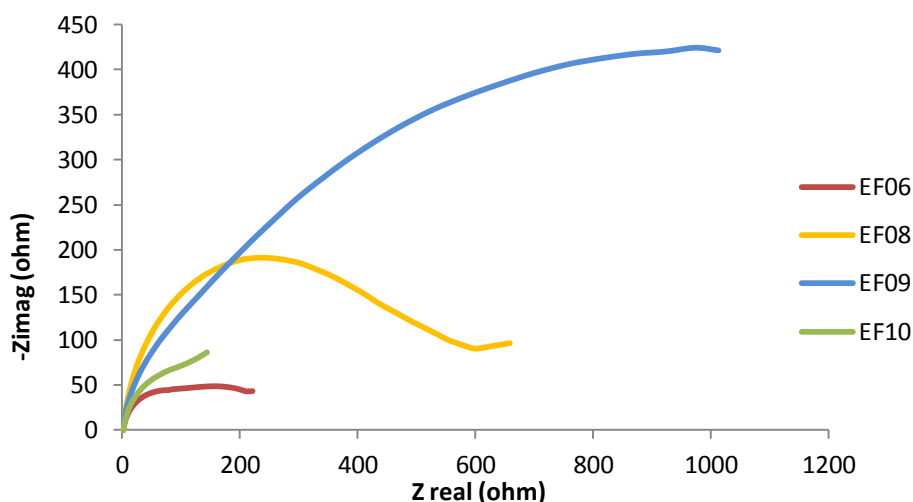


Figura 4.27 – Diagrama Nyquist para o elétrodo designados por EF06, EF08, EF09 e EF10 após imersão numa solução aquosa de KHO 5M durante 2 horas e posteriormente realizada impedância eletroquímica em solução de KHO 1M, a 25°C entre 0,01 e 100000 Hz.

4.4 – Potencial de Circuito Aberto

Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial nem corrente são aplicados ao eletrodo. Podendo-se assim conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização [145].

Neste estudo foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto durante 100 segundos para se observar o potencial de equilíbrio.

Quando um metal é imerso numa solução eletrolítica, estabelece-se uma ligação entre eletrodo e eletrólito, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial do eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (OCP). Na superfície dos eletrodos, além dos processos de transferência de carga, ocorrem ainda fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íões do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo [145].

A temperatura constante, o OCP depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito. A figura 4.28 mostra as curvas de OPC em função do tempo obtidas para os vários eletrodos. Na ausência de inibidores a curva evolui para potencial constante (potencial de corrosão – E_{corr}), já com a presença dos indicadores os valores de E_{corr} tornam-se mais positivos, sugerindo um efeito de adsorção das moléculas orgânicas e uma inibição de processos oxidativos na superfície metálica da liga.

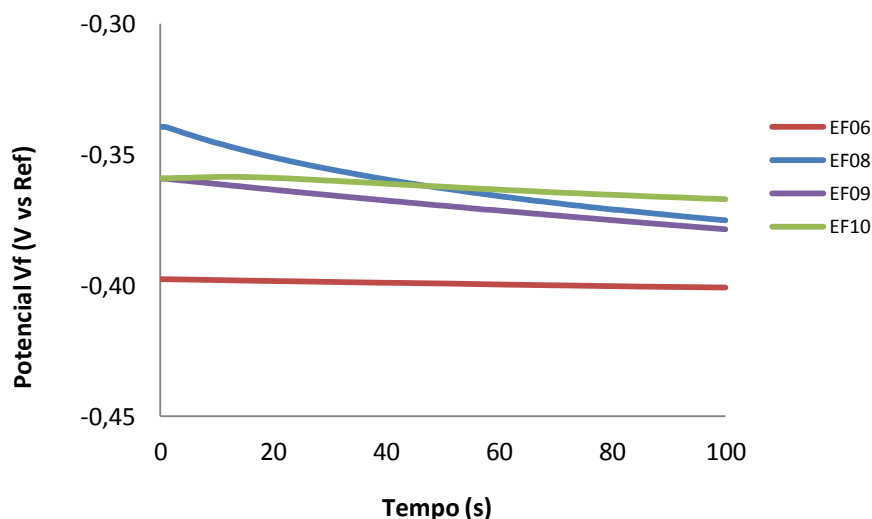


Figura 4.28 – Potencial em circuito aberto “OPC”, relativamente aos eletrodos designados por EF06, EF08, EF09 e EF10, realizados numa solução de KHO 5M, a 25 °C durante 100s

O gráfico 4.28 mostra o potencial de circuito aberto dos revestimentos estudados ao fim de 24 horas de imersão em KHO a 5 M. Em geral, verifica-se que após algumas horas de imersão ocorre uma tendência a aumentar significativamente os valores de potencial, indicativo de que para todos os revestimentos dos elétrodos podem ocorrer a formação de uma película protetora, aumentando a resistência à corrosão da camada eletrodepositada, apresentando uma película mais estável.

Em meio alcalino e a partir dos valores de potencial de circuito aberto mostrados no gráfico 4.28, um dos possíveis produtos de corrosão do níquel eletrodepositado e tratado termicamente é o NiOOH, que em meio aquoso está em equilíbrio com o hidróxido.

4.5 - Curva Polarização Potenciodinâmica (CPP) – Curvas de Tafel

Quando o potencial de um elétrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado. Em função da causa desse fenómeno, a polarização pode ser classificada como: polarização por concentração, polarização por ativação, e polarização devido à resistência óhmica.

A Figura_ mostra a representação esquemática das curvas de polarização para um processo hipotético. Observa-se que a curva anódica e catódica intersectam-se a um potencial chamado de potencial de corrosão (E_{corr}), isto significa que a esse potencial a velocidade da reação catódica é igual ao da reação anódica representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é igual a zero.

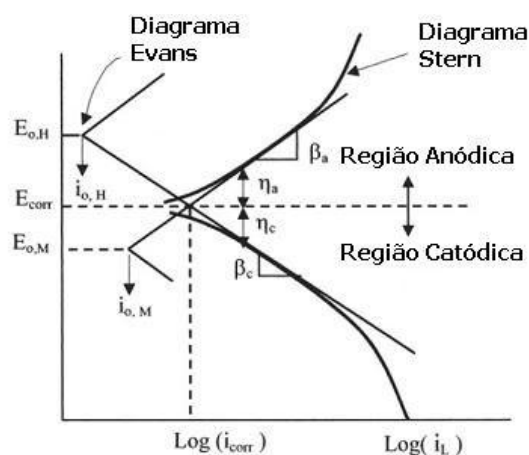


Figura 4.29 – Curva de polarização esquemática mostrando extrapolação das regiões de Tafel das curvas anódicas e catódicas de um processo redox hipotético.

A polarização linear é confinada num pequeno valor de sobrepotenciais anódicos e catódicos, respetivamente, usando coordenadas lineares. Esta técnica permite a determinação de i_{Corr} (Corrente de corrosão) usando uma escala potencial de ± 10 mV a partir do E_{Corr} (potencial de corrosão). A partir das curvas de polarização obtidas, podemos verificar que dois fatores podem estar correlacionados com corrosão ^[146]:

A figura 4.30 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em meio aquoso de KHO a 5M, a 25 °C dos elétrodos EF04, EF05, EF06, EF07 e EF09. Verifica-se que os elétrodos apresentam uma pequena região no ramo anódico verificando-se uma tendência à formação de uma camada de passivação. Esta é instável e dissolve-se rapidamente com o aumento do potencial, observando-se que, em geral, as camadas não formam filme de passivação estável, pois a corrente aumenta quando se desloca para potenciais mais positivos.

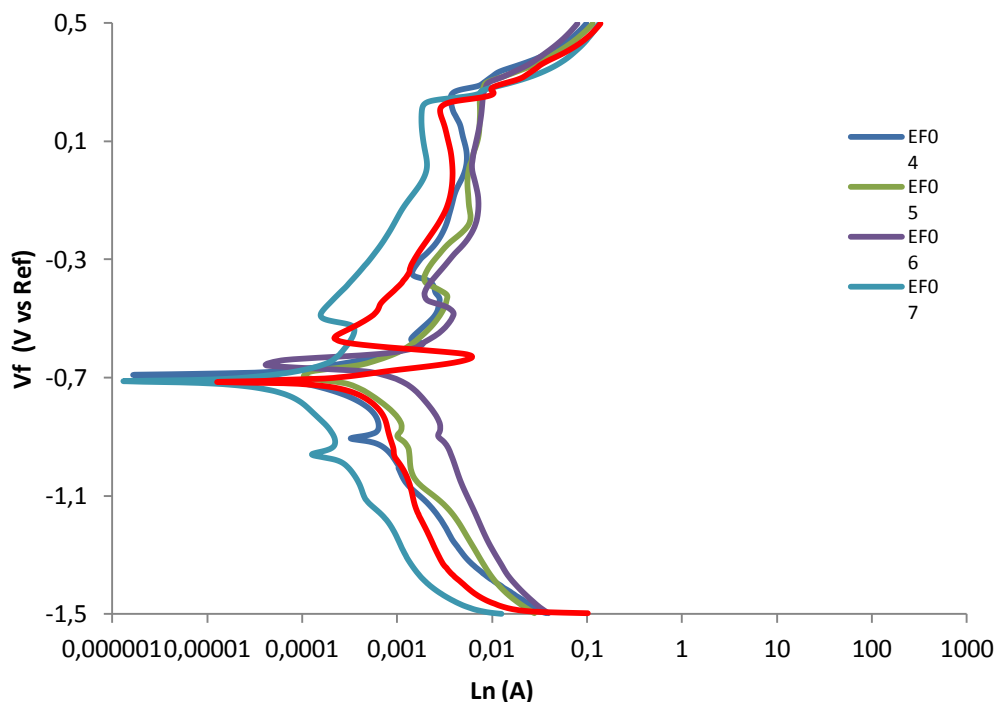


Figura 4.30 – Curvas de polarização potenciodinâmica em meio aquoso de KHO a 5 M, a 25 °C dos elétrodos EF04, EF05, EF06, EF07 e EF09.

Observa-se no gráfico da figura 4.30 que os elétrodos apresentam E_{corr} praticamente idênticos. No revestimento evidencia-se uma região de passivação numa faixa de potencial (-200 a +200 mV), em que a corrente praticamente não varia com o potencial. No parte anódica do gráfico referente aos elétrodos analisados, alguns apresentam menores valores de corrente anódica, indicando uma menor cinética de dissolução desta camada.

4.6 - Produção e Análise do Hidrogénio

4.6.1 – Produção de hidrogénio

4.6.1.1 - Produção de Hidrogénio – Parte I

Para se ter uma noção da quantidade produzida do gás H_2 foram realizadas eletrólises com todos os elétrodos preparados em solução aquosa de KHO a 2 M, a 25 °C e durante 10 minutos. A tabela 4.7 revela uma produção de 26 a 30 cm^3 de hidrogénio. A fonte de alimentação utilizada foi um transformador comercial 5 V/0,7 A, de referir que para a recolha de hidrogénio e para a respetiva medição de volume recorreu-se à técnica de buretas invertidas e à colocação de funis na base como ilustra a figura para a recolha em separado dos gases produzidos, uma vez que era do interesse analisar esse gás recorrendo à cromatografia gasosa para determinação da sua pureza.



Figura 4.31 – Célula eletrolítica para produção de H_2 e O_2

<http://www.youtube.com/watch?v=EQwDZ1LmSBY>

A tabela 4.7 mostra a quantidade de gás hidrogénio produzido, por cada um dos elétrodos preparados no âmbito deste trabalho, comparando-os com o elétrodo de referência AISI 304 sem qualquer tratamento químico e térmico.

Tabela 4.7 – Quantidade de H₂ produzida pelos eléctrodos preparados no âmbito deste trabalho

Tempo (min.)	Eléctrodos (produção de H ₂ em cm ³)										
	Aço AISI 304	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	25	27	26,3	26,8	27,2	28	29,8	26	29,3	30	28,5

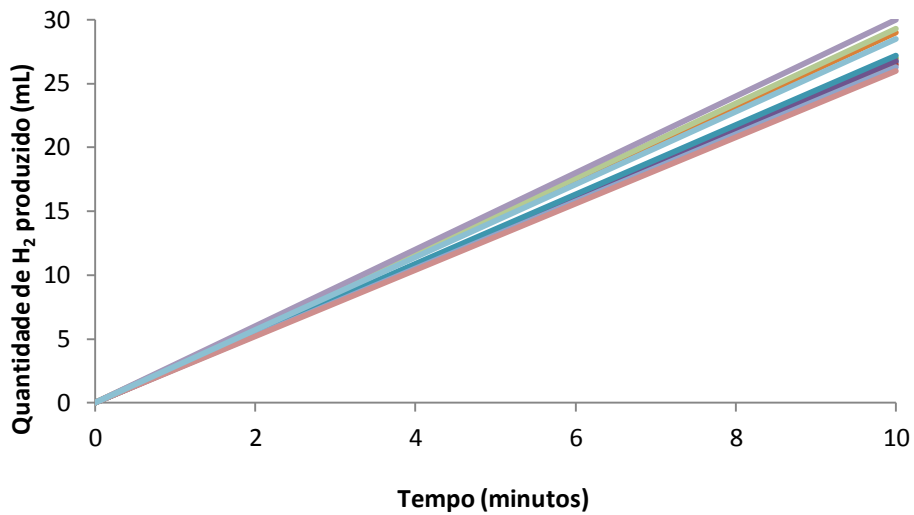


Figura 4.32 – Visualização e comparação dos resultados obtidos na produção de hidrogénio ao fim de 10 minutos com todos os eléctrodos nas mesmas condições experimentais.

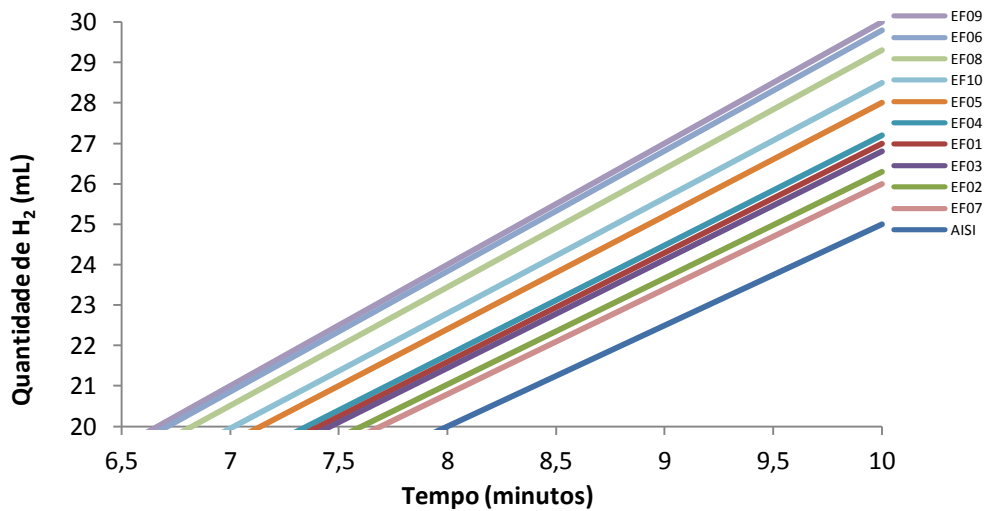


Figura 4.33 – Amplificação da região para comparação dos eléctrodos que obtiveram melhor taxa de produção de hidrogénio

4.6.1.2 - Produção de hidrogénio – Parte II

No seguimento do processo anterior ao de produção de hidrogénio, foram realizadas experiências para registar a quantidade produzida de H₂, neste caso com uma outra fonte de alimentação e apenas o elétrodo de produção de hidrogénio estava dentro do funil para medição do volume de gás produzido. Foram registadas medições na produção de hidrogénio e oxigénio para todos os elétrodos preparados anteriormente. A eletrólise foi realizada com uma solução aquosa de KHO 2M, a 25°C durante 15 minutos.

Tabela 4.8 – Quantidade de H₂ produzido utilizando os elétrodos preparados no âmbito deste trabalho, numa solução de KHO 2 M, a 25 °C durante 15 minutos.

Elétrodo	Tensão (V)	Intensidade (A)	Volume gás (cm ³)	Tempo (min)	Tensão Multímetro (V)
1	5	0,81	98	15	4,02
2	5	0,78	98	15	4,18
3	5	0,98	121	15	3,96
4	5	0,80	99	15	4,15
5	5	0,87	106	15	4,08
6	5	0,70	97	15	4,20
7	5	0,80	101	15	4,15
8	5	0,88	111	15	4,10
9	5	0,89	105	15	4,18
10	5	0,80	104	15	4,15

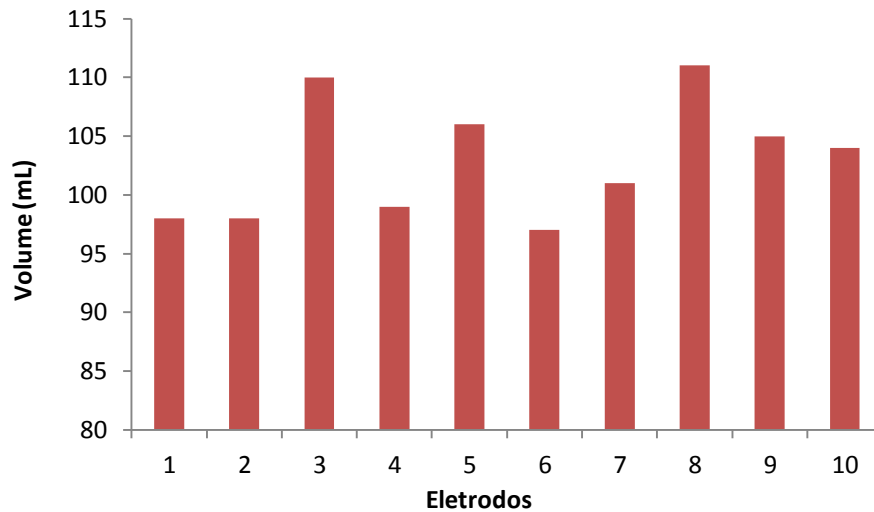


Figura 4.35 – Variação da quantidade de H₂ produzido ao longo do tempo que durou a eletrólise.

Após verificação dos melhores elétrodos na produção de H₂, foram realizadas experiências fazendo variar a temperatura da solução de KHO 2M, de 30, 35 e 40°C. Os elétrodos mencionados na tabela 4.9 foram submetidos a uma eletrólise para verificar quantidade de gás produzido nestas condições.

Tabela 4.9 – Registo da intensidade de corrente e do volume de H₂ produzido a diferentes temperaturas utilizando alguns elétrodos produzidos no âmbito deste trabalho.

Eléttrodo	30 °C		35 °C		40 °C	
	Intensidade de corrente (A)	Volumede H ₂ Produzido (cm ³)	Intensidade de corrente (A)	Volumede H ₂ Produzido (cm ³)	Intensidade de corrente (A)	Volumede H ₂ Produzido (cm ³)
AISI	1	98	1	121	1	140
EF03	0,98	118	1,07	130	1,33	155
EF05	0,89	112	1,05	126	1,28	151
EF08	0,90	113	1,09	132	1,30	153
EF09	0,99	122	1,17	136	1,35	161

Verifica-se um aumento na produção de hidrogénio (figura 4.36) com o aumento da temperatura. A variação na produção de hidrogénio entre o eléctrodo EF09 e o de aço Inoxidável AISI 304, com a alteração da temperatura é praticamente idêntica.

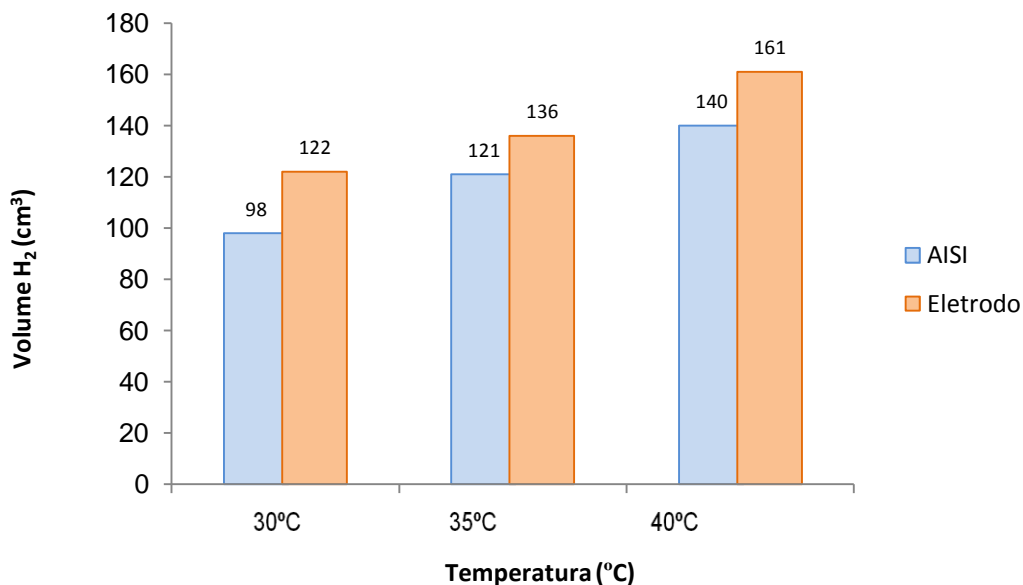


Figura 4.36 – Produção de H₂ do elétrodo EF09 a várias temperaturas em comparação com a do elétrodo de aço AISI 304, nas mesmas condições

4.6.2 – Análise do gás hidrogénio

Recorrendo ao cromatógrafo gasoso para analisar o hidrogénio recolhido durante a eletrolise, como mostra a tabela 4.10. Na eletrólise foi usado o elétrodo EF09 como cátodo e, uma solução de KHO 2 M, a 25 °C

Tabela 4.10 – Análise dos gases de arraste na coluna do cromatógrafo

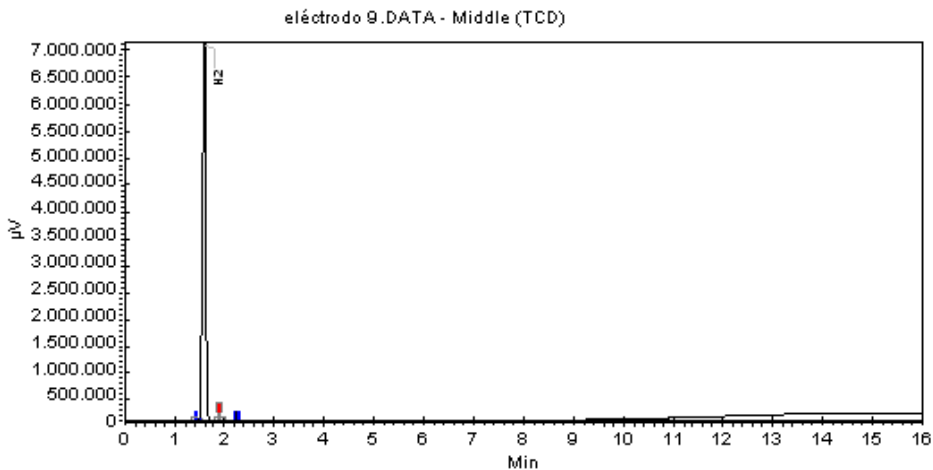
Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [μV]	Area % [%]	Area [μV.Sec]
	CO2	2,42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	etileno	2,8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	etano	3,52	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	acetileno	4,27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	H2S	6,15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	UNKNOWN	7,45	21,87	582766	21,869	4640880
2	O2	7,66	41,03	650887,5	41,03	8707034
3	N2	8,02	37,1	569311,8	37,101	7873206
	CH4	9,35	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	CO	10,23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total	-	-	100	1802965	100	21221120

Na análise quantitativa obteve-se uma curva para o elemento H₂ a ser quantificado, com um registo cromatográfico de um pico bem definido e com boa resolução. Esta variação é convertida e ampliada num sinal proporcional à concentração do elemento, à altura de pico, e dá origem ao cromatograma.

Chromatogram : eléctrodo 9_channel2

System : GC0808090
 Method : PGA_H2tom_gc
 User : qimlca

Acquired : 02-05-2013 15:45:33
 Processed : 06-05-2013 15:56:02
 Printed : 06-05-2013 16:17:15



Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]	Area [µV.Sec]
1	H2	1.59	100.00	7125157.2	551349.5	100.000	33080967.8
Total			100.00	7125157.2	551349.5	100.000	33080967.8

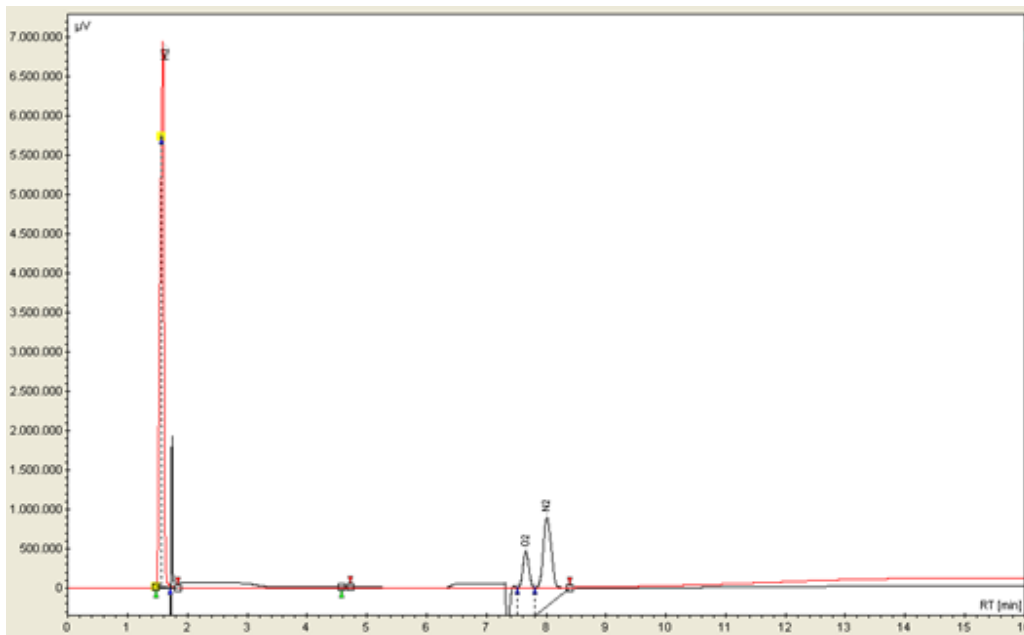


Figura 4.38 – Cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa.

4.6.3 – Resistência Eletrolítica - Soluções Aquosas de NaHO e KHO

Além da produção de hidrogénio foram ainda realizadas experiências para verificar a solução que apresentava menor resistência eletrolítica para a sua aplicação em eletrolisadores. Recorreu-se a uma solução de NaHO e KHO 1M, a 25°C e registaram-se os valores referenciados na tabela 4.11. Registaram-se os valores de intensidade e tensão medidos através de um multímetro convencional junto aos elétrodos “ânodo e cátodo”, para podermos comparar com a fonte de alimentação. Verifica-se que a resistência lida junto dos elétrodos é menor uma vez que desprezamos os fios de ligação entre a fonte de alimentação e os elétrodos.

Os dados mostram que pela Lei de Ohm a resistência é diferente de solução para solução. À medida que aumentamos a tensão verifica-se uma menor resistência, ao fluxo de carga entre os elétrodos.

Tabela 4.11 – Registo da tensão e da intensidade de corrente na eletrólise numa solução de KHO e NaHO a 1M, a 25 °C.

KHO 1M						NaHO 1M					
Eléctrodo EF09						Eléctrodo EF09					
Multímetro (V)	Fonte (V)	Multímetro (A)	Fonte (A)	Fonte R=U/I	Multímetro R=U/I	Multímetro (V)	Fonte (V)	Multímetro (A)	Fonte (A)	Fonte R=U/I	Multímetro R=U/I
1,760	1,7	0,01	0,01	170,00	176,00	1,756	1,7	0,01	0,01	170,00	175,60
2,036	2,0	0,03	0,03	66,67	67,87	2,046	2,0	0,03	0,03	66,67	68,20
2,451	2,5	0,08	0,08	31,25	30,64	2,481	2,5	0,08	0,08	31,25	31,01
2,838	3,0	0,14	0,14	21,43	20,27	2,892	3,0	0,13	0,13	23,08	22,25
3,264	3,5	0,21	0,21	16,67	15,54	3,306	3,5	0,20	0,20	17,50	16,53
3,665	4,0	0,28	0,28	14,29	13,09	3,698	4,0	0,33	0,33	12,12	11,21
4,098	4,5	0,35	0,35	12,86	11,71	4,058	4,5	0,40	0,40	11,25	10,15
4,518	5,0	0,42	0,42	11,90	10,76	4,473	5,0	0,48	0,48	10,42	9,32
4,874	5,5	0,48	0,48	11,46	10,15	4,830	5,5	0,55	0,55	10,00	8,78
5,283	6,0	0,55	0,55	10,91	9,61	5,228	6,0	0,63	0,63	9,52	8,30
6,091	7,0	0,69	0,69	10,14	8,83	6,052	7,0	0,78	0,78	8,97	7,76
7,820	9,0	0,97	0,97	9,28	8,06	7,587	9,0	1,10	1,10	8,18	6,90

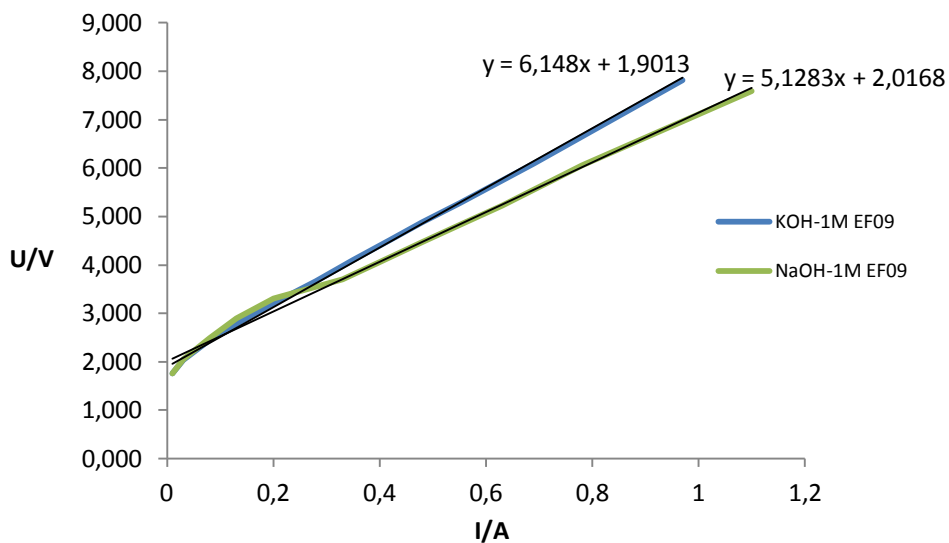


Figura 4.39 – Resistividade das duas soluções de KHO e NaHO a 1M à temperatura de 25 °C.

Verifica-se que o declive é maior para a solução aquosa de KHO 1M, logo maior é a resistência associada ao eletrólito comparado com a solução NaHO a 1M.

4.6.4 – Volume de Gás vs. Resistência, Distância entre os Elétrodos.

A distância entre os elétrodos também é um parâmetro que afeta a produção de H_2 , e o afastamento entre os elétrodos aumenta a resistência associada ao eletrolisador para a produção de hidrogénio. Verifica-se a produção de uma maior quantidade de gás produzido à medida que a distância diminui entre os elétrodos como mostra a tabela seguinte.

Na realização da eletólise foi utilizada uma solução aquosa de KHO 2 M à temperatura de 25°C, durante cinco minutos. Foi feito o registo em tabela do volume de gás produzido assim com a tensão, intensidade e a distância entre os elétrodos desde 3,0 cm a 0,25 cm.

Tabela 4.12 – Registo dos valores para termo de comparação e influência da distância entre os elétrodos na produção de gás.

Distância (cm)	Intensidade (A)	Tensão (V)	Volume (cm ³) H ₂ -O ₂	Tempo (min.)	Resistência (Ω)	Eficiência (%)
3,00	1,52	3,25	62,7-31,3	5	2,138	95,8
2,50	1,6	3,28	65,3-32,6	5	2,050	94,8
2,00	1,75	3,19	70,3-35,2	5	1,823	93,3
1,50	1,8	3,05	74-37	5	1,694	95,5
1,00	1,83	2,95	76,7-38,3	5	1,612	97,4
0,50	1,85	2,85	78,3-39,2	5	1,527	98,4
0,25	1,91	2,81	79,3-39,3	5	1,471	96,5

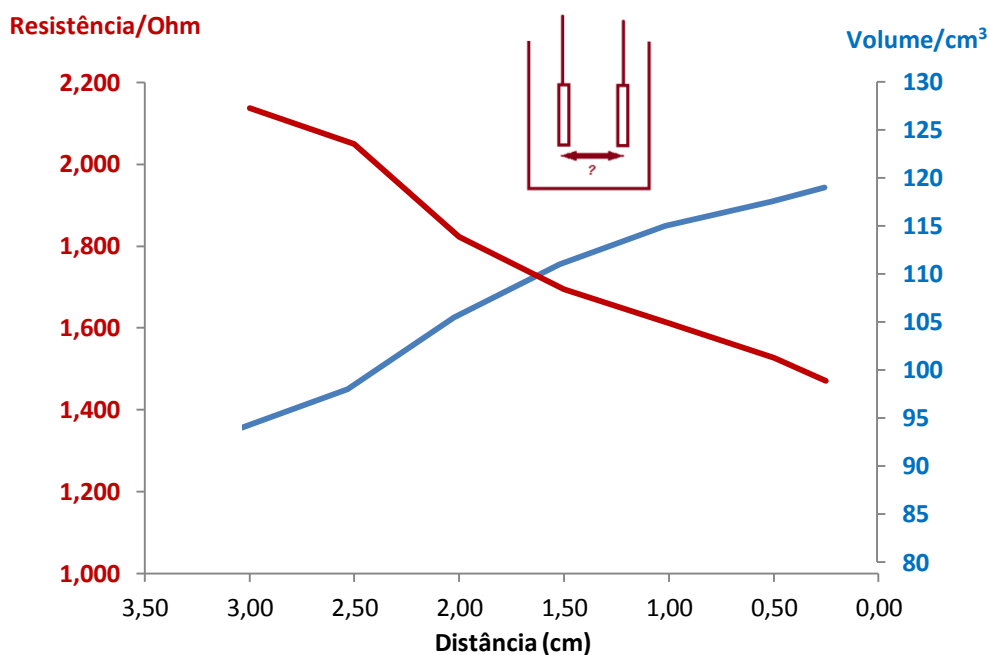
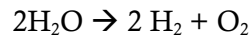


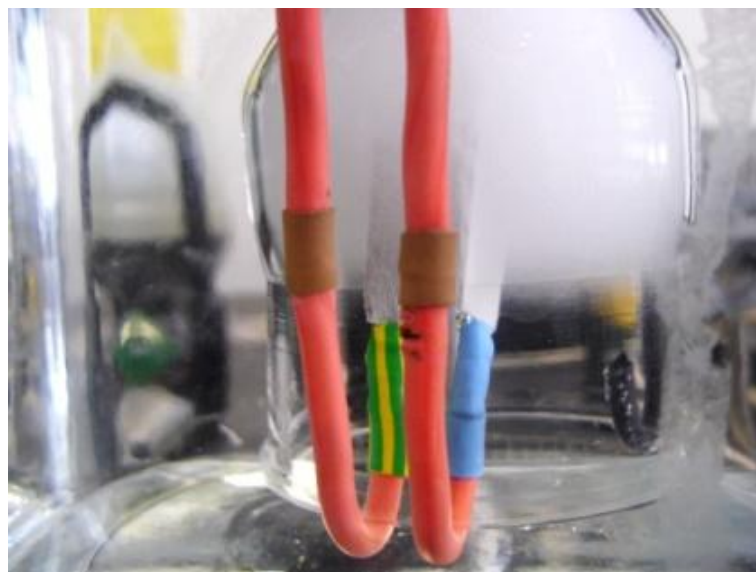
Figura 4.40 – Relação entre volume de H₂ produzido na eletrólise e a resistência do eletrólito.

O gráfico da figura 4.40 mostra a relação que existe entre a resistência e a quantidade de volume de hidrogénio produzido sob a influência da distância entre os elétrodos. Experimentalmente pode-se determinar a distância mínima entre as placas de um eletrolisador, para maximizar a produção de hidrogénio e oxigénio, esse valor é de 0,5 cm uma vez que a sua eficiência é de 98,4 %.

Na produção máxima, verificou-se que para uma distância de 0,5cm, obteve-se uma quantidade de 117,5 cm³ de gás produzido. Segundo a estequiometria da equação global, temos,



ou seja, vamos ter duas vezes mais volume de H₂ comparado com a produção de O₂. Assim para uma área de 4cm², uma intensidade de 1,85 A e uma tensão de 2,85 V obteve-se uma produção de 78,33 cm³ de H₂ e 39,17 cm³ de O₂.



Figuras 4.41 – Representação experimental dos eléctrodos para produção de gás em função da distância entre si

4.7 - Eficiência do eletrodo na produção de hidrogénio H₂

A leitura do volume real dos gases produzidos ($V_{H_2}^R$ - volume real de H₂ produzido) e assim possibilitou calcular a eficiência do sistema. Sabendo o valor carga durante o tempo de eletrólise (Q), podemos calcular o volume teórico de hidrogénio que deveria ter sido produzido durante a eletrólise da água (solução aquosa de NaHO)

$$V_{H_2}^T = \left(\frac{Q}{2F}\right) \times \left(\frac{RT}{P}\right)$$

Onde F é a constante de faraday, R é a constante universal dos gases, P é a pressão do H₂ produzido e a T, a temperatura absoluta. Assim, é possível calcular a eficiência do sistema, η ;

$$\eta = \frac{V_{H_2}^R}{V_{H_2}^T} \times 100$$

Pressão = ρgh

$$\Delta p = \rho gh \Leftrightarrow p - p_0 = \rho gh \Leftrightarrow (p_{\text{vapor}} + p_{\text{gás}}) - p_0 = \rho gh$$

$$p_{\text{gás}} = p_{(600m)} - p_{\text{vapor H}_2\text{O (30°C)}} + \rho_{(KHO \text{ a } 25^\circ\text{C})}gh$$

$$p_{\text{gás}} = 94569,3 - 4246,9 + (1088 \times 9,8 \times 0,08)$$

$$p_{\text{gás}} = 89469,408 \text{ Nm}^{-2} \text{ (Pa)}$$

Pela equação dos gases,

$$PV = nRT \Leftrightarrow V = n \frac{RT}{P} \Leftrightarrow V = \frac{it}{2F} \frac{RT}{P} \Leftrightarrow$$

$$V = \frac{1,85 \times 300}{2 \times 96500} \times \frac{8,3144 \times 298}{89469,408} = 2,8756 \times 10^{-3} \times 0,02769 = 7,96345 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\eta = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{teórico}}} \times 100\% = \frac{78,33 \times 10^{-6}}{7,96345 \times 10^{-5}} \times 100\% = 98,4\%$$

4.8 – Resultados

Tabela 4.14 – Registo dos resultados obtidos ao longo do trabalho desenvolvido

Eléctrodo	1ª Deposição		Lavagem		1ª T. térmico		lavagem		Imagem da 1ª deposição	Teor de níquel (%)			1ª Deposição		2ª Deposição		Lavagem		2ª T. térmico		Banho KHO 5M	Imagem da 2ª deposição	Teor de níquel (%)			2ª Deposição				
	Temp. (°C)	Tempo (h)	H ₂ O dest	Tempo (h)	Temp. (°C)	H ₂ O dest	1ª Deposição	1ª Tratamento térmico		Intensidade (mA)	Carga (C)	Temp. (°C)	Tempo (h)	H ₂ O dest	Tempo (h)	Temp. (°C)	2ª Deposição	Tempo (h)	Temp. (°C)	2ª Deposição			Tempo (h)	Temp. (°C)	2ª Deposição	2ª Tratamento térmico	Intensidade (mA)	Carga (C)	Min	Max
EFO1	30	2	Não	2	200-400	-		11,96	11,96	1,518	8,582	21,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim		-	-	-	-	-	-	
EFO2	50	2	Não	2	0-400	-		15,66	14,37	9,646	29,330	180,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-		
EFO3	30	2	Sim	2	0-400	-		16,34	15,79	3,793	7,379	45,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-		
EFO4	30	1	Não	1,5	0-400	-		12,09	12,35	7,423	14,590	42,79	50	1	Não	1,5	0-400	-	-	-	-	24h		16,34	14,99	4,538	17,390	49,94		
EFO5	50	1	Não	1,5	0-400	-		15,47	14,19	23,080	37,780	100,40	30	1	Não	1,5	280-400	-	-	-	-	-		12,52	12,60	0,471	10,740	24,12		
EFO6	30	1	Não	1,5	400	Sim		11,40	11,09	5,617	7,197	22,14	50	1,5	Não	2	0-400	-	-	-	-	-		17,45	17,31	1,039	20,710	53,06		
EFO7	50	1	Não	1,5	280-400	Sim		16,71	16,38	18,020	31,890	83,72	30	1,5	Não	1	50-400	-	-	-	-	-		12,02	11,75	2,682	6,202	19,64		
EFO8	50	1,5	Sim	1,5	0-400	Sim		22,21	22,47	1,909	40,790	132,20	30	1	Não	1,5	0-400	-	-	-	-	-		21,14	20,96	7,592	13,290	36,12		
EFO9	50	1,5	Sim	1	400	Sim		21,24	14,58	4,247	37,040	131,40	30	1	Não	1	400	-	-	-	-	-		17,56	17,29	4,293	14,590	35,70		
EFO10	50	1,5	Sim	1,5	0-400	Sim		21,69	19,89	1,627	21,060	12,64	30	1,5	Não	1	400	-	-	-	-	-		20,97	20,91	1,170	5,329	20,40		

Voltamogramas	Voltametria cíclica a varimento a 5 mV/s							Tafel	Curvas de Polarização - Tafel				Impedância Diagrama de Bode	Resistência		Nyquist	Produção H ₂		eficiência (%)	
	Oxidação			Redução			ΔE, (E _{ox} - E _{red})		E _{ox} (mV)	i _{ox} (mA)	RDH (mV)	Carga (C)		R _o (ohm)	R _p +R _{ct} (ohm)		Intensidade (mA)	P _{ox} (%)	P _{red} (%)	
	E _{ox} (mV)	i _{ox} (mA)	Carga (mC)	E _{red} (mV)	i _{red} (mA)	Carga (C)														
	314,70	82,52	4871,00	38,41	-62,56	1,527	276,29	-	-	-	-	-	-	-	-	0,81	60,4	65,0		
	291,80	10,11	777,50	182,10	-6,21	0,510	109,70	-	-	-	-	-	-	-	-	0,78	62,8	67,5		
	351,10	3,97	211,80	167,60	-0,70	0,168	183,50	-	-	-	-	-	-	-	-	0,98	61,7	66,3		
	277,80	6,01	973,40	146,30	-3,31	0,755	131,50		-691,10	2,8 a 5,8	-906,50	5,904	-	-	-	0,80	61,8	66,5		
	421,70	81,60	6132,00	46,46	-66,23	0,316	375,24		-699,00	3,3 a 7,7	-904,50	1,487	-	-	-	0,87	60,9	65,4		
	311,70	93,32	6176,00	72,32	-67,72	0,236	239,38		-659,10	3,9 a 7,3	-898,50	1,275		5,946	136,6		0,70	69,2	74,4	
	417,10	53,79	1703,00	68,28	-30,17	0,024	348,82		-695,30	0,32 a 2,3	-954,50	8,157	-	-	-	0,80	63,1	67,8		
	304,50	95,54	3158,00	72,79	-73,03	0,471	231,71		-675,20	9,54 a 1079	-	11,510		4,722	412,8		0,88	63,0	67,8	
	285,40	96,40	15890,00	112,40	-68,09	1,173	173,00		-711,10	1,7 a 3,1	-971,90	8,552		6,176	439,2		0,89	58,9	63,4	
	381,50	80,26	4322,00	66,31	-71,24	0,964	315,19	-	-	-	-		6,342	168,8		0,80	64,9	69,8		

CAPÍTULO V - Conclusões



Conclusão

Atualmente, este tipo de eletrodo apresenta-se como uma estratégia, na maioria das vezes eficiente, para o desenvolvimento de procedimentos e técnicas eletroanalíticas em que a sensibilidade e a seletividade são significativamente maiores que as obtidas com a aplicação dos eletrodos convencionais. Os EQMs têm sido uma promissora vertente da eletrocatalise.

Os resultados mostram um método promissor para a deposição de NiOOH sobre aço inoxidável AISI 304, que é um substrato metálico é relativamente barato e pode ser utilizado em eletrolisadores alcalinos para a produção de H₂.

No entanto, dependendo da granulação da lixa utilizada no polimento do substrato (500, 1000 e 1200), bem como da concentração do banho da solução inicial, existem diferenças significativas referentes à deposição e homogeneidade na distribuição dos cristais de níquel no substrato eletrodepositado. As diferenças, em relação às quantidades de Ni depositado nos respectivos eletrodos, devem-se ao tempo e temperatura de deposição variados.

Em todas as experiências, foi possível alcançar um resultado satisfatório no revestimento da superfície do substrato de aço inoxidável AISI 304. Os teores de níquel, determinados por fluorescência de raios X (XRF) nas diferentes regiões do substrato, depois da deposição de NiOOH e dos diferentes tipos de tratamento térmico a que foram sujeitos, comprovam o revestimento da superfície.

As condições experimentais durante as deposições, a decomposição do hidróxido de níquel e a redução do NiO formado. Recorrendo à variação da temperatura e do tempo, durante o tratamento térmico a que foram sujeitos os eletrodos foi possível reduzir o NiO, alcançando assim bons resultados.

Os revestimentos de Ni dos eletrodos são estáveis e podem suportar uma corrente elevada em meio alcalino.

Este trabalho demonstra um conceito na fabricação de eletrodos eficientes na decomposição da molécula da água. Os gases foram separados e analisados, verificando-se a pureza do gás H₂ produzido.

Seria altamente desejável otimizar o desenho do eletrolisador “zero gape”, para obter um melhor rendimento e eficiência do mesmo. O aumento da temperatura e da concentração do eletrólito KHO permite uma redução significativa na tensão da célula.

Um eletrolisador que usa uma solução alcalina é bastante promissor, o baixo custo dos materiais utilizados conduz a uma tecnologia de menor custo na produção destes. A eficiência energética apresentada pelos eletrodos revestidos a Ni é bastante satisfatória, varia entre 58,9 e 69,2 % considerando a pressão atmosférica local Caso a eletrolise se realizasse nas condições PTN, a

eficiência rondaria os valores de 63,4 a 74,4 %. A célula poderá funcionar a uma tensão inferior a 2 V, uma intensidade até 1 A e a temperaturas abaixo de 30 °C. Foram desenvolvidos eletrodos eficientes que funcionam a baixa tensão e bons eletrocatalisadores na produção do hidrogénio. Verificou-se ainda que, para a construção de um eletrolisador a distância entre os eletrodos deveria ser de 0,5 cm, apresentando valores de eficiência de 95,2 %. Analisou-se a influência do tipo de eletrólito, NaHO e KHO a 1 M, para aplicações em eletrolisadores alcalinos de produção de hidrogénio. Manteve-se a mesma temperatura de 25 °C de cada solução, variando a tensão entre os eletrodos, verificando-se que a solução de NaHO apresentava menor resistência eletrolítica para a mesma tensão, quando comparada com o eletrólito de KHO. A solução de KHO apresenta uma maior condutividade, mas também apresenta uma maior resistência eletrolítica.

Para que se dê uma transformação do mercado atualmente dominado pelos combustíveis fósseis há que continuar o desenvolvimento da tecnologia do hidrogénio, (a nível da segurança, produção, distribuição, armazenamento e utilização) para que esta ganhe cada vez mais competitividade.

CAPÍTULO VI – Prespetivas Futuras



Prespetivas Futuras

Procurar catalisadores que maximizem a produção de hidrogénio e do oxigénio no ânodo para assim aumentar a produção de hidrogénio. Quanto aos catalisadores para a produção de oxigénio também podem ser desenvolvidos, uma vez que, o seu processo de produção limita a velocidade nas reações do ânodo.

Um potencial baixo e catalisadores estáveis na produção do hidrogénio são fundamentais. Procurar alternativas aos metais nobres, para melhorar a relação custo/benefício.

Continuar a caraterização dos elétrodos eletrodepositado e analisar outro tipo de eletrólito à base de Ni, para eletrodeposição com a incorporação de outros elementos (ex. zinco). Estudar a aplicação de aditivos no eletrólito para eletrodeposição. Verificar a sua influência nos banhos com e sem adição, para procurar uma maior rugosidade, durabilidade e eficiência do elétrodo.

Deve-se estudar, compreender e melhorar a ligação entre o polímero da membrana e o eletrocatalisador e também os materiais e técnicas para a sua fabricação.

CAPÍTULO VII - Bibliografia



Referências Bibliográficas

1. D.L. Stojic, M.P. Marceta, S.P. Sovilj, S.S. Miljanic, *Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving*, J. Power Sources, 118 (2003) 315-319;
2. S.M.F. Valverde, *Hydrogen as energy source to avoid environmental pollution*, Geofisica Internacional, 41 (2002), 223-228
3. X. Li, FF.C. Walsh, D. Pletcher, *Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers*, Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011), 1162–1167
4. M. Santarelli, M. Cali, S. Macagno, *Design and analysis of stand-alone hydrogen energy systems with different renewable sources*, Int. J. Hydrogen Energy, 29 (2004) 1571-1586;
5. W. Kreuter, H. Hoffman, *Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy*. Int. J. of Hydrogen Energy. 23 (1998), 661-666
6. B. K. Boggs, R. L. King e G. G. Botte, *Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine*, Chem. Commun., 2009, 4859–4861;
7. M.P.M. Kaninski , D.L. Stojic, D.P. Saponjic, N.I. Potkonjak, S.S. Miljanic, *Comparison of different electrode materials—Energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process*, J. Power Sources, 157 (2006), 758–764
8. Células de Combustível (Consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: http://paginas.fe.up.pt/~ee02035/Pilhas_Combustivel.pdf
9. Células de Combustível (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: http://www.marcaspatentes.pt/files/collections/pt_PT/1/300/302/C%C3%A9lulas%20de%20Combust%C3%ADvel%20%E2%80%93%20Hydrogen%20Fuel%20Cells.pdf
10. Células de Combustível (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://www.e3wise.com/Fuel-Cells.html>
11. O Combustível “Hidrogénio” (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: www.ipv.pt/millennium/millennium31/15.pdf
12. Avaca, L.A; Machado, S.A.S; Crnkovic, F.C; Cerne, J.L; Suffredini, H.B; “Recent developments in electrode materials for water electrolysis”. *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000), 415 – 423.
13. Silva E.P., *Introdução à Tecnologia do Hidroénio*, Editora UNICAMP, 1991.
14. Araújo S.C.S. “Estruturação da Economia do Hidrogénio no Brasil”, In: Anais do 40 Workshop Internacional sobre Hidrogénio e Células a Combustível – WiCaC. Campinas , SP (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2008/PDF/Symone_Araujo.pdf

15. Neto, E.H.G; “Hidrogénio a partir das Hidrelétricas”. Portal H2, Itaipu Binacional.
16. Han, Q. Liu, K. Chen, J. Wei, X.”A study on the electrodeposited Ni–S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes”. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003), 1207–1212.
17. Flores, E.N. Chong, Z. Omanovic, S. “Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005), 179–197.
18. Solmaz, R. Kardas, G.I. “Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings”. *Energy Conversion and Management* 48 (2007), 583–591.
19. Rashkov, R; Arnaudova, M; Avdeev, G; Zielonka, A; Jannakoudakis, P; Jannakoudakis, A; Theodoridou, E; “NiW/TiOx composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction”. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), 2095–2100.
20. Pilhas de Combustível, “Fuel Cells” (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/591/2/852.pdf>
21. Célula de Combustível (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: http://crv.educacao.mg.gov.br/sistema_crv/banco_objetos_crv/%7BA8E43384-5EC8-49D7-B448-16BAE83F9861%7D_image038.png
22. Pilhas de Combustível, “Fuel Cells (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://www.e3wise.com/Fuel-Cells.html>
23. Célula de Combustível (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: www.ieav.cta.br/enu/yuji/hidrogenio.php
24. Aplicações das Células de Combustível (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://2012books.lardbucket.org/books/beginning-chemistry/s18-03-applications-of-redox-reaction.html>
25. Célula de Combustível (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://mypages.iit.edu/~smart/garrear/fuelcells.htm>
26. “Opportunities for Micropower and Fuel Cell / Gas Turbine Hybrid Systems in Industrial Applications”, Arthur D. Little Inc. e SULZER HEXIS website. <http://www.marioloureiro.net/tecnica/energProdu/PilhasCombustivelCEEETA.pdf>
27. D. Singh, Analysis of Urea Electrolysis for Generation of Hydrogen, MSc. Thesis, Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, EUA, 2009.
28. B. K. Boggs, R. L. King e G. G. Botte, *Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine*, Chem. Commun., 2009, 4859–4861.
29. D.L. Stojic, M.P. Marceta, S.P. Sovilj, S.S. Miljanic, *Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving*, J. Power Sources, 118 (2003) 315-319.

30. M. Santarelli, M. Calì, S. Macagno, *Design and analysis of stand-alone hydrogen energy systems with different renewable sources*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1571-1586.
31. M.P.M. Kaninski , D.L. Stojic, D.P. Saponjic, N.I. Potkonjak, S.S. Miljanic, *Comparison of different electrode materials – Energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process*, *J. Power Sources*, 157 (2006) 758–764.
32. Seminário “Energia e Inovação”, AP2H2 (consultado a 20 de maio de 2013), disponível em: http://www.apenergia.pt/ape/files/Campos_Rodrigues.pdf
33. Desafios e Oportunidades da Economia do Hidrogénio, AP2H2 (consultado a 20 de maio de 2013), disponível em: www.ap2h2.pt/download.php?id=20
34. Hidrogénio e Células de Combustível (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://www.gazetadefisica.spf.pt/magazine/article/478/pdf>
35. O Hidrogénio no Novo Paradigma Energético, Oportunidades para Portugal (consultado em 20 de maio de 2013), disponível em: http://www.abae.pt/programa/EE/escola_energia/2009/docs/template_intervencao_2009-03-13.pdf
36. Células de Combustível, Tecnologias de produção, distribuição e formas de armazenar o hidrogénio (consultado em 20 de maio de 2013), disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/97101239/celulas-de-hidrogenio>
37. Células de Combustível–Protótipos (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: http://www.marcaspatentes.pt/files/collections/pt_PT/1/300/302/C%C3%A9lulas%20de%20Combust%C3%ADvel%20%E2%80%93%20Hydrogen%20Fuel%20Cells.pdf
38. Hidrogénio – A Opção Energética Empresarial do Séc. XXI (consultado a 20 de maio de 2013), disponível em: <http://www.ap2h2.pt/download.php?id=24>
39. Desenvolvimento de uma Pilha de metal/Ar/Água do mar (consultado em 30 de maio de 2013), disponível em: http://paginas.fe.up.pt/~ee96206/PRODEP_pdf.pdf
40. Oportunidades para a Difusão de Tecnologias de Energia Limpa (consultado em 30 de maio de 2013), disponível em: <http://www.cgee.org.br/atividades/redirect.php?idProduto=2034>
41. Células de Combustível (consultado em 15 de maio de 2013), disponível em: http://www.aedb.br/seget/artigos08/443_artigo_fuel_cell.pdf
42. Wendt H., Gotz M. e Linardi M.; Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4 (2000), 538–546.
43. Wendt H., Linardi M. e Arico E.M.; Células a Combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
44. TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Célula a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. *Química Nova*, v.12, n.3 (1989), p. 268-272.

45. Influência dos agentes redutores na performance das pilhas de combustível de membrana (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~ee96022/relatorio%20final.pdf>
46. Células de Combustível (consultado em 15 de maio de 2013), disponível em: http://www.aedb.br/seget/artigos08/443_artigo_fuel_cell.pdf
47. Célula de Combustível (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAawWkAE/celula-combustivel>
48. Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://www.multiciencia.unicamp.br/art04.htm>
49. Maria Amália V. L., Nayane L., Tamara Agner M., Produção Biológica do Hidrogénio setembro 2008 (consultado a 25 de junho de 2013) disponível em: http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad/trabalhos_grad_2008_2/hidrogenio/hidrogenio.pdf
50. Rafael Silva C., Valdecir M., Arte da Tecnologia do Hidrogénio (consultado a 25 de junho de 2013), disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v1/017.pdf>
51. Transportes Ecológicos , Projeto FEUP (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: http://web.fe.up.pt/~jmcruz/projfeup/projfeup.0910/trabs/ELE2311_relatorio.pdf
52. Hidrogénio o Combustível do futuro (consultado a 30 de junho de 2013), disponível em: <http://www.geralforum.com/board/876/162964/hidrogenio-o-combustivel-do-futuro.html>
53. O combustível “Hidrogénio” (consultado a 15 de junho de 2013), disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfMIUAG/combustivel-hidrogenio>
54. Gás Hidrogénio (consultado a 26 de junho de 2013), disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/gas-hidrogenio/gas-hidrogenio-8.php>
55. Preparação do Hidrogénio (consultado a 15 de junho de 2013), disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAA10kAF/relatorio-preparacao-hidrogenio>
56. Regulação do Hidrogénio como vetor Energético (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://cdmenergy.com.br/Transporte%20H2%20Paternostro%20UNINDU.pdf>
57. O Uso do Hidrogénio como fonte energética (consultado a 26 de junho de 2013), disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011_TN_WIC_143_902_18877.pdf
58. Células de Combustível (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://www.ipv.pt/millennium/Millennium29/21.pdf>
59. O Combustível “Hidrogénio” (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://share.pdfonline.com/c75323c9d7a2463487ce673a3d225661/15.htm>
60. Armazenamento do Hidrogénio (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/celula_combustivel/armazenamento_de_hidrogenio.html

61. Tania Teixeira, Produção de hidrogénio através de eletrólise, alimentada por energia eólica e, termicamente assistida, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia, Lisboa 2010. (consultada a 25 de junho de 2013), disponível em: http://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/135318/mod_resource/content/0/Versoes_finais_das_dissertacoes/2007_2009/Dissertacao_Tania_Teixeira_versao_final.pdf
62. Armazenamento do Hidrogénio (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/celula_combustivel/armazenamento_de_hidrogenio.html
63. Hidretos metálicos (consultado a 30 de junho de 20123), disponível em: <http://www.passeidireto.com/arquivo/1825012/motores-nao-convencionais-espinazo-goes-menck/7>
64. Hidrogénio e Células de Combustível (consultado a 15 de maio de 2013), disponível em: <http://www.gazetadefisica.publ.pt/magazine/article/478/pdf>
65. O futuro das energias alternativas (consultado a 30 de junho de 2013), disponível em: <http://www.g-sat.net/geotermica-biomassa-2417/o-futuro-com-energias-alternativas-145255.html>
66. O Hidrogénio como energia de futuro (consultado a 30 de junho de 2013), disponível em: http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2007/Artigos/Art_TCC_018_2007.pdf
67. Gonzalez, E.R., Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. Química Nova, v.12, n.3, p.268-272, 1989.
68. Wendt, H. e Gotz, M., tradução linardi, M., Tecnologia de células a combustível. Química Nova, v.23 n.4, p.538-546, 2000.
69. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, pp.880, 1970.
70. Maria de Fátima Brito Souza, Eletrodos Quimicamente Modificados aplicados à eletroanálise, CP 6122-13083-970 - Campinas – SP, 1996 (consultado a 10 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n2/4933.pdf>
71. Marcelo Marques Tusi, Dissertação sobre Preparação de Híbridos Metal/Carbono por carbonização Hidrotérmica para aplicação na oxidação eletroquímica de metanol, São Paulo 2010 (consultado a 15 de agosto de 2013), disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marcelo%20Marques%20Tusi_D.pdf
72. Eletrocatalise (consultado a 30 de junho de 2013), disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n2/2128.pdf>-----REF73
73. Ernesto R. Gonzalez, Eletrocatalise e poluição ambiental, Quím. Nova, vol.23, N.2 São Paulo março/abril 2000.

74. NIE, J.; CHEN, Y.; BOEHM, R. F.; KATUKOTA, S. A photoelectrochemical model of proton exchange water electrolysis for hydrogen production. *Journal of Heat Transfer*, v. 130, p. 1-6, 2008.
75. BARBIR, F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, v. 78, p. 661-669, 2005.
76. Choi P., Bessarabov D. G., Datta R., A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ionics*, v.175, p. 535-539, 2004.
77. Onda K., Murakami T., Hikosaka T., Kobayashi M., Notu R., Ito K., Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell. *Journal of the Electrochemical Society*, v.149, n. 8, A1069-A1078, 2002.
78. Marco António Oliveira da Silva, Estudos eletroquímicos de eletrólise a membrana polimérica para produção de hidrogénio, Dissertação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear–Materiais São Paulo 2011 (consultado a 30 de agosto de 2013), disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marco%20Antonio%20Oliveira%20da%20Silva_M.pdf
79. Stojic DL, Marceta MP, Sovilj SP, Miljanic SS. Hydrogen generation from water electrolysis – possibilities of energy saving. *J Power Sources* 2003; 118:315–9.
80. Tarasatti S. Water electrolysis: who first? *J Electroanal Chem* 1999; 476:90–1.
81. Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Int J Hydrogen Energy* 2002; 27:235–64.
82. Souza RF, Padilha JC, Goncalves RS, de Souza MO, Rault-Berthelot J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: towards the best device. *J Power Sources* 2007; 164:792–8.
83. Steinfeld A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int J Hydrogen Energy* 2002; 27:611–9.
84. Isherwood W, Smith JR, Aceves SM, Berry G, Clark W, Johnson R, et al. Remote power systems with advanced storage technologies for Alaskan villages. *Energy* 2000; 25:1005–20.
85. Hollmuller P, Joubert JM, Lachal B, Yvon K. Evaluation of a 5 kW(P) photovoltaic hydrogen production and storage installation for a residential home in Switzerland. *Int J Hydrogen Energy* 2000; 25:97–109.
86. Agbossou K, Chahine R, Hamelin J, Laurencelle F, Anouar A, St-Arnaud JM, et al. Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications. *J Power Sources* 2001; 96:168–72.
87. Degiorgis L, Santarelli M, Cali M. Hydrogen from renewable energy: a pilot plant for thermal production and mobility. *J Power Sources* (2007); 171:237–46.
88. Kato T, Kubota M, Kobayashi N, Suzuoki Y. Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production. *Energy* (2005); 30:2580–95.

89. Oldham KB, Myland JC. Fundamentals of electrochemical science. 1st ed. San Diego: Academic Press; 1993.
90. Leroy RL. Industrial water electrolysis – present and future. *Int J Hydrogen Energy* (1983); 8:401-17.
91. Janjua MBI, Leroy RL. Electrocatalyst performance in industrial water electrolyzers. *Int J Hydrogen Energy* (1985); 10:11–9.
92. K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori, K. Ito, *Journal of Power Sources* 132 (1-2) (2004) 64-70.
93. O. Ulleberg, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (1) (2003) 21-33.
94. D. Pletcher, X. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (23) (2011) 15089-15104.
95. F. Allebrod, C. Chatzichristodoulou, P.L. Mollerup, M.B. Mogensen, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (21) (2012a) 16505-16514.
96. K. Zeng, D. Zhang, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (3) (2010) 307-326.
97. Tilak BV, Lu PWT, Colman JE, Srinivasan S. Electrolytic production of hydrogen. In: Bockris JO'M, Conway BE, Yeager E, White RE, editors. *Comprehensive treatise of electrochemistry*, vol. 2. Plenum (1981). p. 1-104.
98. Wendt H. *Electrochemical hydrogen technologies*. Elsevier; 1990.
99. Grigoriev SA, Porembskii VI, Fateev VN. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int J Hydrogen Energy* (2006); 31:171-5.
100. Hamann CH, Roöpke T, Schmittinger P. Electrowinning of other inorganic compounds. In: MacDonald DD, Schmuki P, editors. *Encyclopedia of electrochemistry*, vol. 5. Wiley (2007). p. 299-304.
101. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* (2010); 36:307-26.
102. Hydrogenics.com [Internet]. Canada: Hydrogenics Corporation Plc.; hydrogen generators: on site, on demand: HySTAT_ Electrolysers for safe and reliable hydrogen production; c2009-10 (consultado a 10 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.hydrogenics.com/hydro>.
103. Teledyne.com [Internet]. Maryland (USA): Teledyne Energy Systems, Inc.; Teledyne Titan Hydrogen/Oxygen Gas Generation Systems; c2009 (consultado a 10 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.teledyne.com/titan.asp>.
104. Marco António Oliveira da Silva, Estudos eletroquímicos de eletrólise a membrana polimérica para produção de hidrogénio, Dissertação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear–Materiais São Paulo 2011 (consultado a 30 de agosto de 2013), disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marco%20Antonio%20Oliveira%20da%20Silva_M.pdf.
105. Revestimentos metálicos (consultado a 20 de agosto de 2013), disponível em: http://www.regicarmetalurgica.com.br/artigo_revestimento.html.

106. Panossian, Z. corrosão e proteção contra corrosão em estruturas metálicas, São Paulo: IPT,. 2v. v.2 (1993), p.590-594.
107. Lowentheim, F. A. Modern Electroplating, 3.ed., John Wiley, 1974. p. 80.
108. Metals Handbook, 9. Ed. Metals Park: Nickel Plating, ASM, 1982, v.5: Surface cleaning, finishing and coating, p.199-217.
109. Panossian, Z. Banhos de níquel tipo watts: Função dos principais constituintes, Tratamento de superfícies, n.74 (novembro/dezembro de 1995), p.32-38.
110. Abyaneh, M. Y. ;Hashemi-Pour, M., The effect of the concentration of boric acid on the kinetics of electrocrystallization of nickel, Transactions of the institute of Metal Finishing, v.72, n.1(1993), p.23-26.
111. Célia de Fraga Malfatti, Estudo das propriedades de revestimentos compostos de níquel com Al_2O_3 e SiC, Dissertação em Engenharia, Porto Alegre (2000), (consultado a 20 de agosto de 2013), disponível em: www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3428/000293303.pdf?...1.
112. Tiago Lemos Menezes. Elaboração e caracterização de revestimentos compósitos de zinco com talco e bentonita. Pós-Graduação em Engenharia de minas, metalúrgica e de materiais Porto Alegre, 2008 (consultado a 20 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/21256/000735230.pdf?sequence=1>
113. Haroldo de Araújo Ponte, Eletroquímica Aplicada e Corrosão, Fundamentos de Eletrodeposição (consultada em 20 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Eletrodeposicao.pdf>
114. Relatórios de Condutivimetria e Potenciometria (consultado a 20 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA3TEAH/analise-instrumental-relatorios-condutivimetria-potenciometria?part=2>
115. Estudo do pH (consultado a 20 de agosto de 2013), disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABs1EAI/estudo-ph?part=2>
116. Segnini, A., Uso de pirrolidinoditiocarbamatos de manganês (II) e vanadila na preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 2003.
117. MOSES, P. R., WIER, L., MURRAY, R. W., Chemically modified tin oxide electrode. Analytical Chemistry, v. 47 (1975), p.1882-1886.
118. Liu, S., Ju, H., Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode. Biosensors and Bioelectronics, v.19 (2003), p.177-183.
119. Shahrakhian, S., Souri, A., Khajehsharifi, H., Electrocatalytic oxidation of penicillamine at a carbon paste electrode modified with cobalt salophen. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 565 (2004), p.95-101.

120. Gonzalez, P., Cortinez, V. A., Fontan, C. A., Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode. *Talanta*, v. 58 (2002), p.679-690.
121. Pereira, A. C., Santos, A. D. S., Kubota, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova*, v. 25 (2002), p.1012-1021.
122. Durst, R. A., Analytical aspects of chemically modified electrodes: Classification, critical evaluation and recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 69 (1997), p.1317-1324.
123. Mao-Sung Wu, Yu-An Huang, Jiin-Jiang Jow, Wein-Duo Yang, Ching-Yuan Hsieh, Huei-Mei Tsai, Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2008; 33: 2921-2926.
124. Tench D, Warren LF. Electrodeposition of conducting transition metal oxide/hydroxide films from aqueous solution. *J Electrochem Soc* 1983; 130: 869-72.
125. Rúbia M. Rapelli, Ennio. P. da Silva, Cláudia Longo. Eletrodos de Ni e de Ni-Zn poroso para produção eletrolítica de hidrogénio em meio alcalino. *AC* 12, p.39.
126. Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman T. A.; *Princípios de análise Instrumental*. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
127. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.
128. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Eletroquímica princípios, métodos, e aplicações*. Livraria Almedina- Coimbra, 1996.
129. Souza, D. de; *et al.*, Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: Aplicações, *Química Nova*, 27: 790, 2004.
130. P.T.Kissinger, W.K.Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry (Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry Series, vol.5)*, Marcel Dekker, 1983, 86.
131. X.Shui, C.A.Frysz, D.D.L.Chung, *Carbon*, 1996, 33, (12), 1682.
132. Alda Maria Baptista do Fundo. Modificação de Superfícies para Aplicações em Electrocatalise: Deposição Autocatalítica de Ligas Metálicas e Incorporação de Partículas de Metais em Matriz Polimérica. Doutoramento em Química Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica. Lisboa 2007.
133. D. S. Mehta, C. Kerr, A. Vysotskaya e A. Ruffini, Proc. AESF SUR/FIN'98 Ann. Int. Tech. Conference, Minneapolis, Minnesota, June 22-25 (1998) 271.
134. C.-C. Hu, C.-H. Tsay, A. Bai, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 907.
135. T. Burchardt, V. Hansen, T. Våland, *Electrochim. Acta* 46 (2001), 2761.
136. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltamétricas: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Química*, vol.5, No.4 (2013), 516-537.

137. Wolyneć, J. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
138. Aleksandra Gouveia Santos Gomes da Silva. Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamentos de hidrogénio. Dissertação de Pós-graduação em Engenharia, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná. Curitiba 2007 (consultado a 20 de junho de 2013), disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/118.pdf>
139. Goldstein J. I. et al. Electron Microscopy and Scanning x-ray microanalysis. Springer Science + Business, NY, USA, 2003
140. José Olavo S. Pontólio, Fabiana L. S. Purgato e José R. Romero. Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos. Estudo da eficiência dos metais nobres níquel, paládio e platina usando eletrodos modificados. Quim. Nova, Vol. 27, No.4 (2004), 550-554.
141. R. A. C. de Santana; S. Prasad; F. S. M. de Santana. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. Eclét. Química. Vol.28, No.1 São Paulo 2003.
142. Renato S. Freire, Christiana A. Pessoa, Lauro T. Kubota. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Química Nova vol.26 no.3 São Paulo Maio/Junho 2003.
143. Tiago Lemos Menezes. Elaboração e caracterização de revestimentos compósitos de zinco com talco e bentonita. Pós-Graduação em Engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.
144. Aleksandra Gouveia Santos Gomes da Silva. Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamentos de hidrogénio. Dissertação de Pós-graduação em Engenharia, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná. Curitiba 2007.
145. Marino, C. E. B. Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal São Carlos, São Carlos, SP, 2001.
146. Régis Lopes Melo. Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Fortaleza – Ceará 2009.
147. Trabalho sobre Cromatografia (consultado em 13 de setembro de 2013), disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABu48AL/trabalho-cromatografia>