UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

AMAURY FRANKLIN BENVINDO BARBOSA

**ESTUDO FUNDAMENTAL DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE
ETANOL SOBRE ELETRODO DE NÍQUEL EM MEIO
ALCALINO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos – SP
2014

Dedico esta Dissertação de mestrado à Deus, aos meus pais (Ana e Gilvan), às minhas irmãs (Amanda e Karla) e à minha namorada (Kathely), pelo apoio, carinho e amor que recebi durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho, pela orientação, discussões e contribuição na minha formação profissional.

Aos meus amigos do Laboratório de Eletroquímica: Vanessa, Amanda, Rafael, Thairo, Elenice, Pedro, Orlando, Julia, Marcelo, Nycolas, Drielly, Edvan (Tampico), Márcia, Aniele, Valdemir (Pino), Nickson, Emerson, Wanderson, Ricardo, Bott, Rashida, Luiza, Adriana, Pablo, Otávio; obrigado pelas discussões e conversas na hora do café.

Aos técnicos do Laboratório de Eletroquímica: Mauro, Jonas, Valdecir e Gabriel, pela disposição de ajudar em todos os momentos.

Aos meus amigos de outros grupos e de fora da universidade: Vitor, Roberto, Rodrigo Iost, Kamila, Andressa, Antônio (Lairinho), Flávio Camargo, Daniele, João, Everton, Max, Germano, Regis, Naiza, Buana, Vivane, Gabriel Bassan, Hector, Allef, Washington, Adriano, Adriane, Sumária, Wilson, Rodrigo Alves, David, Flávio, Mariana, Thaissa, Shenian, Janaina, a presença de todos durante estes 2 anos tornou essa etapa muito mais fácil e feliz;

Ao pessoal do Serviço de Pós-Graduação (IQSC-USP), Sílvia, Andreia e Gustavo, pelo auxílio e apoio;

Um agradecimento em especial à minha família, por me apoiar em todos os momentos da minha vida;

À CAPES, pela concessão da bolsa.

Sumário

Resumo	6
Abstract.....	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	12
Lista de Abreviaturas e Siglas	13
Capítulo I. Introdução.....	16
1.1 Aspecto geral	17
1.2 Aspectos termodinâmicos e cinéticos da reação de oxidação do etanol em uma DEFC....	19
1.3 Mecanismo da reação de eletro-oxidação do etanol.....	25
1.4 Propriedades do níquel e seu comportamento em um ambiente aquoso	27
1.5 Oxidação de pequenas moléculas orgânicas sobre eletrodo de níquel	29
Capítulo II. Objetivo	32
2 Objetivo	33
Capítulo III. Materiais, reagentes e métodos	34
3.1 Materiais e reagentes	35
3.2 Preparação da superfície do eletrodo de trabalho	35
3.3 Experimentos eletroquímicos	36
3.3.1 Caracterização eletroquímica do eletrodo de níquel em meio alcalino	37
3.3.2 Comportamento eletroquímico do etanol sobre eletrodo de níquel em meio alcalino	37
3.4 FTIRS <i>in situ</i>	38
Capítulo IV. Resultados e discussão	40
4.1 Comportamento eletroquímico do eletrodo de Ni policristalino em solução alcalina	41
4.1.1 Caracterização eletroquímica das regiões referentes ao α - e β -Ni(OH) ₂ β -NiOOH.....	41
4.1.2 Cálculo da área eletroquimicamente ativa.....	42
4.1.3 Influência da velocidade de varredura no processo de eletro-oxidação do β -Ni(OH) ₂ para β -NiOOH	44
4.1.4 Influência da temperatura no processo de eletro-oxidação do β -Ni(OH) ₂ /NiOOH	46
4.2 Comportamento eletroquímico do etanol sobre eletrodo de Ni policristalino em solução alcalina.....	48
4.2.1 Comportamento eletroquímico do etanol no domínio de potencial do α -Ni(OH) ₂ e no domínio de potencial do β -NiOOH	49
4.2.2 Influência da concentração do etanol	51

4.2.3 Influência do potencial final da varredura anódica do potencial.....	53
4.2.4 Influência da temperatura na reação de oxidação do etanol	55
4.3 Análises de FTIRS <i>in situ</i>	62
Capítulo V. Conclusões e perspectiva futura	65
5.1 Conclusões.....	66
5.2 Perspectiva futura	67
Referências	68

Resumo

O mecanismo e cinética da oxidação de etanol sobre níquel em soluções de hidróxido de sódio em condições experimentais bem definidas, que incluíram a variação da concentração do etanol, potencial final da varredura anódica, temperatura da solução (tanto na temperatura de 25 °C quanto da ordem de -15 °C), e variação da velocidade de varredura, são discutidos em termos da formação de óxidos de níquel de valência superior. Na primeira parte deste estudo foi utilizado voltametria cíclica e foram encontradas evidências para um processo de intermediação envolvendo a molécula do etanol e as espécies β -NiOOH formadas sobre a superfície do eletrodo em $E \geq 1,3$ V vs. ERH. Em baixas concentrações de etanol ($\leq 0,2$ mol L⁻¹) a etapa determinante da velocidade da reação é governada por um processo de difusão. Em concentrações mais altas ($> 0,2$ mol L⁻¹) esta reação passou a ser governada por um processo de transferência de carga entre a molécula do etanol e as espécies Ni³⁺. O aumento da concentração deslocou o potencial do pico da oxidação do etanol para potenciais mais positivos. A diminuição da temperatura afetou a cinética desta reação, diminuindo a j e provocando um deslocamento do potencial de início da oxidação do etanol para potenciais mais positivos. Foi possível observar a partir das características dos perfis voltamétricos, que mesmo em temperatura de -15 °C a reação de eletro-oxidação do etanol continuou prosseguindo. No potencial de início da reação de oxidação do etanol, o valor de E_a encontrado mostrou ser característico de uma reação controlada por um processo de difusão, enquanto que o valor de E_a obtido no potencial de pico foi típico de uma reação controlada por um processo de transferência de carga. A j da oxidação do etanol não é afetada pela velocidade de varredura do potencial. Por outro lado, a velocidade de varredura do potencial tem uma influência considerável sobre as características voltamétricas referentes à formação e redução do β -NiOOH. Na segunda etapa foram realizadas análises de FTIRS *in situ*, os resultados mostraram que a oxidação do etanol sobre níquel converte de forma seletiva este álcool ao seu ácido carboxílico correspondente (ácido acético).

Abstract

The mechanism and kinetic of the ethanol oxidation on nickel in sodium hydroxide solutions under experimental conditions well controlled that included the variation of ethanol concentration, last potential of the anodic scan, temperature of the solution, and variation of scan rate, are discussed in terms of the formation of higher valence nickel oxides. The first step of this study was performed using cyclic voltammetry and showed evidences of a mediation process involving the ethanol molecule and β -NiOOH species formed on the electrode surface at $E \geq 1,3$ V vs. ERH. At low ethanol concentrations ($\leq 0,2$ mol L⁻¹) the rate-determining step of the reaction is governed by a diffusion process. At higher concentrations ($> 0,2$ mol L⁻¹) this reaction passed to be governed by a charge transference process between the ethanol molecule and Ni³⁺ species. The increase of the ethanol concentration shifted the peak potential of the oxidation of ethanol to potentials more positives. The decrease of temperature affected the kinetic of this reaction, decreasing the j and causing a shifted of the onset potential of the ethanol oxidation to potentials more positives. It was possible to observe from the CV features, which even under temperature of -15 °C, the reaction of electro-oxidation of ethanol continued pursuing. At the onset potential of the ethanol oxidation reaction, the value of E_a found showing to be characteristic of a reaction controlled by a diffusion process, while the value of E_a obtained at the peak potential was typical of a reaction controlled by a charge transference process. The j of the ethanol oxidation was not affected by potential scan rate. In the other hand, the potential scan rate has an influence considerable on the CV features associated to the processes of β -NiOOH formation and reduction. In the second step, analysis in situ FTIRS were performed, which showed that this alcohol was converted of selective form to the correspond carboxylic acid (acetic acid).

Lista de Figuras

Figura 1 – Componentes e princípios básicos da FC de H_2/O_2	18
Figura 2 – Representação esquemática da DEFC alcalina	22
Figura 3 – Representação esquemática da oxidação total e parcial do etanol, e o número de elétrons envolvidos	22
Figura 4 – Curvas de densidade de corrente versus potencial do eletrodo para eletro-oxidação de H_2 e EtOH em diferentes catalisadores anódicos à base de Pt, e eletro-redução de oxigênio em cátodo de Pt	24
Figura 5 – Reação de eletro-oxidação de etanol. Intermediários e produtos reacionais formados em eletrólito ácido (linha contínua) e em eletrólito alcalino (linha tracejada).....	26
Figura 6 – Diagrama parcial de Pourbaix para o sistema água/níquel a 25 °C	27
Figura 7 – Reações eletroquímicas do eletrodo $Ni(OH)_2/NiOOH$ descritas no diagrama de Bode.....	28
Figura 8 – Representação das formas estruturais do hidróxido/oxihidróxido de níquel. As flechas horizontais e verticais representam o parâmetro de rede e a distância interlamelar, respectivamente. O estado de valência do Ni é mostrado dentro dos parênteses	29
Figura 9 – Ilustração da célula utilizada nos experimentos eletroquímicos	36
Figura 10 – Representação esquemática da (a) célula espectro eletroquímica utilizada nos experimentos de FTIRS <i>in situ</i> e (b) configuração de camada fina de eletrólito	39

Figura 11 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, 50 mV s^{-1} e 25°C . O primeiro VC (—) corresponde ao domínio de potencial $-0,075 \leq E \leq 0,425 \text{ V}$. Os outros dois VCs ao 1º ciclo (—) e 2º ciclo (—) no domínio de potencial $-0,075 \leq E \leq 1,57 \text{ V}$...	42
Figura 12 – VC do Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, destacando a região utilizada para o cálculo da carga requerida para formação do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (50 mV s^{-1} e 25°C) ..	43
Figura 13 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$, obtidos em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, e 70 mV s^{-1}) e 25°C	44
Figura 14 – Relação do $\log j$ em função do $\log v$ (■) j_{pa} e (●) j_{pc}	46
Figura 15 – VCs do eletrodo de Ni policristalino coletados em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 15, (c) 5 (d) -5 (e) -10 e (f) -15 $^\circ \text{C}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. A figura inserida mostra a relação entre Q_a (●) e Q_c (●) em função da T	47
Figura 16 – Relação Q_a/Q_c em função da temperatura.....	48
Figura 17 – VCs do eletrodo de Ni policristalino coletados em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ no domínio de potencial do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, na ausência (—) e na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ EtOH}$ em 50 mV s^{-1} e 25°C	49
Figura 18 – VCs do eletrodo de Ni policristalino coletados em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ no domínio de potencial do $\beta\text{-NiOOH}$ na ausência (—) e na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ EtOH}$ (—) em 50 mV s^{-1} e 25°C	50

Figura 19 – Representação esquemática do mecanismo para oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni modificado por oxihidróxido de níquel em condições alcalinas..... 51

Figura 20 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH em diferentes concentrações do EtOH (0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mol L⁻¹), em 50 mV s⁻¹ a 25 °C. As figuras inseridas representam (a) visualização ampliada da região do pico referente à eletro-redução NiOOH/Ni(OH)₂ e (b) comportamento da carga associada ao pico C₁ em função da concentração do EtOH..... 52

Figura 21 – Relação da (a) j e (b) E_p do pico A₂, ambos em função da [EtOH], obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20 53

Figura 22 – VCs do Ni policristalino coletados em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH sem (—) e na presença de 1,0 mol L⁻¹ EtOH. (a) aumento sucessivo do E_f da varredura anódica (—) 1,62 (—) 1,67 e (—) 1,72 V. A figura inserida representa a visualização ampliada do comportamento pico C₁ em função do E_f . As figuras (b) e (c) representam a relação da j e E_p do pico C₂ em função do E_f 54

Figura 23 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH na ausência (—) e na presença de 0,5 mol L⁻¹ EtOH (—), coletados em várias temperaturas e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 56

Figura 24 – (a) Relação da j do pico A₂ em função da T e (b) relação do E_p do pico A₂ em função da T , obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 23 57

Figura 25 – Relação do $\log j$ em função do T^{-1} (■) potencial de início da EOR e (●) E_p do pico A₂, na faixa de temperatura de 298 a 253 K..... 57

Figura 26 – Relação do $\log j$ em função do T^{-1} do E_p do pico A₂ na faixa de temperatura de (a) 298 a 278 K e (b) 268 a 258 K 58

Figura 27 – Relação do $\log j$ em função do T^{-1} para oxidação do etanol em diferentes potenciais, na faixa de temperatura de 298 a 253 K.....	59
Figura 28 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ EtOH}$ coletados em várias velocidades de varredura a -15°C	61
Figura 29 – Espectros de FTIRS <i>in situ</i> da eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ molL}^{-1} \text{ NaOH}$ na presença de $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ EtOH}$, obtidos na faixa de potencial entre 1,12 a 1,57 V em velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} ($T = 25^\circ\text{C}$)...	63
Figura 30 – Espectros de FTIRS <i>in situ</i> da eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ molL}^{-1} \text{ NaOH}$ na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ EtOH}$, em 1,37 V, nos primeiros (A) 5 segundos, (B) 5 minutos e (C) 10 minutos ($T = 25^\circ\text{C}$)	64
Figura 31 – Proposta de mecanismo da EOR sobre eletrodo de Ni policristalino nas condições do estudo.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades termodinâmicas para a combustão do etanol	21
Tabela 2 – Natureza e procedência dos reagentes, gás e materiais eletródicos utilizados nos experimentos eletroquímicos e espectroscópicos	35
Tabela 3 – Valores de Q_a e Q_c (μC) e a relação Q_a/Q_c em diferentes temperaturas.....	48
Tabela 4 – Valores de E_a (kJ mol^{-1}) da eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo Ni em vários potenciais	59

Lista de Abreviaturas e Siglas

FC – Fuel Cell

DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell

DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell

PEM –Proton Exchange Membrane

AEM – Anion Exchange Membrane

EOR – Ethanol Oxidation Reaction

ΔG_1^0 – Energia de Gibbs padrão do ânodo

E_1^0 – Potencial padrão do ânodo

n – Número de elétrons

F – Constante de Faraday

ΔG_i^f – Energia de Gibbs de formação do reagente i

$\Delta G_{CO_2}^f$ – Energia de Gibbs de formação do dióxido de carbono

$\Delta G_{H_2O}^f$ – Energia de Gibbs de formação da água

$\Delta G_{C_2H_5OH}^f$ – Energia de Gibbs de formação do etanol

$\Delta G_{OH^-}^f$ – Energia de Gibbs de formação do íon hidróxido

ΔG_2^0 – Energia de Gibbs padrão do cátodo

E_2^0 – Potencial padrão do cátodo

ΔG_r^0 – Energia Gibbs padrão da reação

E_{eq}^0 – Potencial padrão de equilíbrio (voltagem da célula)

W_e – Densidade de energia teórica do combustível

ε_{rev} – Eficiência energética reversível

M – Massa molar

ΔH_r^0 – Energia de Gibbs padrão da reação

SHE – Standard Hydrogen Electrode

η_a – Sobrepotencial anódico

ε_{cell} – Eficiência prática de uma célula a combustível

n_{exp} – Número de elétrons experimentais

$E(j)$ – Voltagem prática da célula

ε_E – Eficiência de voltagem

ε_F – Eficiência faradáica

η_c – Sobrepotencial catódico

R_e – Resistência específica do eletrólito e interfacial

j – Densidade de corrente

pH – Potencial hidrogeniônico

VC – Voltametria cíclica

FTIRS – Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

T – Temperatura

E_f – Potencial final da varredura do potencial

v – Velocidade de varredura do potencial

[EtOH] – Concentração do etanol

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

HER – Hydrogen Evolution Reaction

OER – Oxygen Evolution Reaction

EtOH – Etanol

IR – Infra-Red

R_i – Refletividade do eletrodo em um dado potencial

R_{ref} – Refletividade do eletrodo em um potencial de referência

A_{real} – Área de superfície real

Q – Carga elétrica

$q_{1ML[Ni(OH)_2]}$ – Carga elétrica associada com a formação de 1 monocamada de α -Ni(OH)₂

C_{dc} – Capacitância da dupla camada

E_i – Potencial inicial da varredura do potencial

f_r – Fator de rugosidade

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

ΔE_p – Separação do potencial dos picos anódico e catódico

r.d.s – Rate-determining step

i_p – Corrente de pico

R – Constante dos gases

j_{pa} – Densidade de corrente de pico anódica
 j_{pc} – Densidade de corrente de pico catódica
 Q_a – Carga anódica
 Q_c – Carga catódica
 L – espessura média
 E_a – Energia de ativação
 $k(T)$ – Constante de Boltzmann
 A – Fator pré-exponencial

Capítulo I
Introdução

1.1 Aspecto geral

Os três condutores da política nacional de energia de qualquer país do mundo são: segurança energética, crescimento econômico e proteção ambiental [1]. É um fato bem conhecido que a matriz energética baseada no petróleo, carvão e gás natural não terá uma longa autossustentabilidade devido aos sérios problemas ambientais, ao esgotamento das reservas e ao alto custo do petróleo. Assim, pesquisas por novas fontes energéticas renováveis e menos poluidoras se justificam.

As células a combustível (FC, do inglês Fuel Cell) são amplamente consideradas como as fontes de energia para o século 21, uma vez que são ambientalmente corretas [2]. A sua principal característica é a capacidade de converter energia química diretamente em energia elétrica, tendo uma eficiência de conversão muito maior do que qualquer outro tipo de sistema termo-mecânico convencional, dessa forma, extraíndo mais eletricidade da mesma quantidade de combustível [1], visto que não sofrem as limitações impostas pelo ciclo de Carnot.

As principais aplicações possíveis destes dispositivos são em sistemas estacionários [3], tração veicular [4] e em sistemas portáteis [5]. São conhecidas diversas tecnologias de FCs que são caracterizadas pela temperatura de funcionamento e eletrólito utilizado [6]. No estágio atual de desenvolvimento, o único combustível que permite obter densidades de corrente elétrica adequadas para aplicações práticas é o hidrogênio, além de ter somente vapor de água e calor como produtos da reação global [7].

A Figura 1 ilustra os componentes e princípios básicos da FC de H_2/O_2 [8]. Nesta FC há uma membrana de eletrólito polimérico que fica entre o cátodo e ânodo, que são condutores eletrônicos [6]. Os eletrodos contêm catalisadores altamente dispersos e nanoparticulados [9]. Os catalisadores promovem, no caso do ânodo, a oxidação do combustível produzindo prótons e elétrons, que se movimentam para o cátodo, os elétrons via um circuito externo e os prótons via membrana protônica, gerando trabalho elétrico. Para complementar o processo, o oxigênio proveniente do ar é reduzido no cátodo usando para isto os elétrons e prótons gerados na reação anódica. O principal produto formado na célula hidrogênio/oxigênio é água, sem emissão de poluentes. As reações anódica e catódica são do tipo catalítica em fase heterogênea e o principal catalisador empregado é a platina [10–12]. Vale ressaltar que nestas células também há a cogeração de energia térmica que pode ser utilizada para fins residenciais e/ou industriais.

No entanto, dificuldades de produção, estocagem e transporte, inviabilizam o uso de hidrogênio gasoso em FCs [13].

Figura 1 – Componentes e princípios básicos da FC de H₂/O₂.

A busca por um combustível que possa substituir o hidrogênio gasoso, tem se intensificado nas últimas décadas [12,14–19]. Uma alternativa promissora é o uso de combustíveis líquidos tais como metanol [20], etanol [11], etileno glicol [19] e glicerol [17]. Há pouco tempo, o metanol era um combustível amplamente estudado em meio ácido, devido às densidades de correntes obtidas e cinética relativamente bem conhecida. No entanto, álcoois de maior massa molecular, tais como o etanol e isopropanol, são menos tóxicos, tem maiores pontos de ebulição e densidades de energia, tornando-os opções interessantes para células a combustível direta de álcool (DAFC, do inglês Direct Alcohol Fuel Cell) [16].

Neste contexto, uma alternativa configuracional, dentro da realidade energética brasileira é o emprego de FCs que usam diretamente etanol como combustível, visto que, no país, o etanol tem um papel de destaque e é produzido em larga escala pela fermentação da biomassa (cana-de-açúcar) desde a segunda metade da década de 70, sendo encontrado em

todo território nacional [21]. Este álcool é um combustível renovável e sua oxidação completa a CO₂ (ou (bi)carbonato dependendo do pH do eletrólito), libera um total de 12 mols de elétrons por mol de etanol [22].

A célula a combustível direta de etanol (DEFC, do inglês Direct Ethanol Fuel Cell) vem sendo estudada em diversos centros de pesquisas [14,23,24], inclusive pioneiramente em nossos laboratórios [25,26]. As DEFCs podem usar tanto uma membrana trocadora de prótons (PEM, do inglês Proton Exchange Membrane) [27], para meio ácido, quanto uma membrana trocadora de ânions (AEM, do inglês Anion Exchange Membrane) [28], para meio alcalino. A partir de um ponto de vista fundamental, é frequentemente encontrado que a atividade eletrocatalítica para a oxidação de combustíveis orgânicos é mais alta em meio alcalino em comparação com o meio ácido [15,29]. Além disso, trabalhar em meio alcalino permite a substituição da Pt por outros metais, tais como Pd [30], Ag [31], e Ni [32] na confecção tanto do ânodo quanto do cátodo, reduzindo os custos de produção das DEFCs alcalina.

1.2 Aspectos termodinâmicos e cinéticos da reação de oxidação do etanol em uma DEFC

Em uma DEFC alcalina, a reação de oxidação do etanol (EOR, do inglês Ethanol Oxidation Reaction) para produzir dióxido de carbono pode ser escrita da seguinte forma:

A partir de dados termodinâmicos, é fácil calcular o potencial padrão do ânodo, a voltagem da célula sob condições padrões, a eficiência teórica de energia reversível e a densidade de energia teórica do combustível [14,23].

Tomando como base a reação (1), a energia de Gibbs padrão $-\Delta G_1^0$, para calcular o potencial padrão do ânodo, $E_1^0 = -\Delta G_1^0 / nF$, pode ser obtida a partir da energia de formação padrão ΔG_i^f , do reagente i :

$$-\Delta G_1^0 = 2\Delta G_{\text{CO}_2}^f + 9\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f - \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^f - 12\Delta G_{\text{OH}^-}^f \quad (2)$$

No compartimento catódico, ocorre a eletro-redução de oxigênio, como segue:

A energia de Gibbs padrão para a reação catódica também poder ser calculada de modo semelhante ao que foi descrito para o ânodo, conforme a equação 4:

$$\Delta G_2^0 = 12\Delta G_{\text{OH}^-}^f - 6\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f \quad (4)$$

Dessa forma, o potencial padrão do cátodo fica:

$$E_2^0 = -\frac{\Delta G_2^0}{nF} \quad (5)$$

Na FC o balanço elétrico corresponde à combustão completa do álcool, nesse caso, o etanol, na presença de oxigênio, conforme a equação 6:

com $\Delta G_r^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$, permitindo calcular a voltagem da célula pelo uso da equação 7. O valor numérico desta propriedade termodinâmica também pode ser obtido a partir da equação 8.

$$E_{eq}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (7)$$

$$E_{eq}^0 = E_2^0 - E_1^0 \quad (8)$$

A variação da energia de Gibbs padrão e a variação de entalpia padrão para esta reação são, respectivamente, $-1325,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-1366,82 \text{ kJ mol}^{-1}$ [14,23].

A densidade de energia teórica do combustível (W_e) em kWh kg^{-1} e a eficiência energética reversível (ε_{rev}) da combustão do etanol sob condições padrões, podem ser calculadas a partir das equações 9 e 10, respectivamente.

$$W_e = \frac{(-\Delta G_r^0)}{3600M} \quad (9)$$

com M sendo a massa molar do etanol.

$$\varepsilon_{rev} = \frac{\Delta G_r^0}{\Delta H_r^0} \quad (10)$$

A Tabela 1 contém os valores numéricos das propriedades termodinâmicas para a combustão do etanol, calculados a partir das equações descritas anteriormente.

Tabela 1 – Propriedades termodinâmicas para a combustão do etanol.

Propriedade termodinâmica	Valor numérico
Potencial padrão do ânodo (E_1^0)	-0,75V vs. SHE*
Potencial padrão do cátodo (E_2^0)	0,4 V vs. SHE
Voltagem da célula (E_{eq}^0)	1,145 V vs. SHE
Densidade de energia (W_e)	8,1 kWh kg ⁻¹
Eficiência energética (ε_e)	0,97

*SHE é o eletrodo padrão de hidrogênio, atuando como eletrodo de referência.

A partir destes dados, observa-se que a eficiência energética da DEFC é próxima de 97%, mostrando interessantes propriedades para aplicações [4].

A Figura 2 mostra os aspectos gerais de uma DEFC alcalina mostrando que além de dióxido de carbono e água, a EOR produz, também, ácido acético e acetaldeído [10–12]. Vale ressaltar que o dióxido de carbono, CO₂, produzido durante a operação da célula é totalmente reciclado na produção da biomassa (cana-de-açúcar) pela fotossíntese. Assim, durante a operação da célula, não haverá produção líquida deste gás que é um dos grandes causadores do efeito estufa.

Figura 2. Representação esquemática da DEFC alcalina.

A Figura 3 exibe uma representação esquemática da quantidade de elétrons envolvidos nas reações de oxidação total (formando CO_2) e parcial (formando acetaldeído e/ou ácido acético) do etanol [22].

Figura 3 – Representação esquemática da oxidação total e parcial do etanol, e o número de elétrons envolvidos.

Fonte: Adaptada de IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315-321, 2005.

A partir da Figura 3, do ponto de vista fundamental, podemos observar que a eletro-oxidação do etanol envolve uma grande quantidade de elétrons. Até mesmo a eletro-oxidação do composto orgânico oxigenado alifático mais simples, no caso, metanol, envolve uma grande quantidade de elétrons ($n = 6$, para a oxidação completa). Dessa forma, o mecanismo da EOR é complexo, visto que prossegue por muitos caminhos sucessivos e paralelos, envolvendo muitos intermediários adsorvidos e coprodutos [10,13,22,25].

A reação de oxidação precisa de um eletrocatalisador com boa atividade catalítica para aumentar a velocidade de reação e modificar o caminho reacional, a fim atingir a etapa final de forma mais rápida, ou seja, a produção de dióxido de carbono. A reação relativamente lenta e a dificuldade para quebrar a ligação C-C a baixa temperatura (25 – 80 °C), leva a um sobrepotencial anódico (η_a) mais alto, o qual reduz drasticamente a voltagem de funcionamento da célula [14,23,25,33]. A Figura 4 mostra as curvas de densidade de corrente em função do potencial de eletrodo para eletro-oxidação hidrogênio e etanol sobre diferentes catalisadores [34].

Assim, a eficiência elétrica prática de uma FC é dependente da corrente que é fornecida pela célula e é menor do que a eficiência reversível, devido à irreversibilidade das reações eletroquímicas envolvidas nos eletrodos [34]. A eficiência elétrica prática de uma FC pode ser expressa conforme equação 11:

$$\varepsilon_{cell} \frac{n_{exp} \times F \times E(j)}{-\Delta H_r^0} = \frac{nFE_{eq}^0}{(-\Delta H_r^0)} \times \frac{E(j)}{E_{eq}^0} \times \frac{n_{exp}}{n} = \varepsilon_{rev} \varepsilon_E \varepsilon_F \quad (11)$$

com a voltagem prática da célula $E(j) = E_{eq}^0 - (|\eta_a| + |\eta_c| + R_e j)$ a uma densidade de corrente j e R_e a resistência específica do eletrólito e interfacial.

A partir da equação 11, pode-se observar que o aumento da eficiência prática da FC pode ser conseguido por meio do aumento da eficiência de voltagem ($\varepsilon_E = E(j)/E_{eq}^0$) e eficiência faradáica ($\varepsilon_F = n_{exp}/n$), sendo o rendimento reversível fixado pelos dados termodinâmicos.

Figura 4 – Curvas de densidade de corrente versus potencial do eletrodo para eletro-oxidação de H_2 e EtOH em diferentes catalisadores anódicos à base de Pt, e eletro-redução de oxigênio em cátodo de Pt.

Fonte: COUNTANCEAU, C. Electrocatalysis of alcohol oxidation reactions at platinum group metals. In: ZAO, T. S. **Catalysts for alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, n. 6, p. 1-70.

Para um dado sistema eletroquímico, o aumento da eficiência de voltagem está diretamente relacionado com a diminuição dos sobrepotenciais da reação de redução de oxigênio, η_c , e reação de oxidação do álcool, η_a , o qual necessita aumentar a atividade do catalisador em baixos sobrepotenciais e temperatura, enquanto que o aumento do rendimento faradáico está relacionado com a atividade eletrocatalítica do material eletródico para oxidar completamente (ou não) o combustível em dióxido de carbono [34].

Usando etanol como exemplo, foi mencionado anteriormente que a sua oxidação em um ânodo produz acetaldeído e ácido acético [22], o qual envolve 2 e 4 elétrons, respectivamente, contra 12 para oxidação completa do etanol ao dióxido de carbono. O aprimoramento de ambas as eficiências é um desafio em eletrocatalise [14,23,34].

Na maioria dos casos, η_a é pelo menos 0,5 V para uma densidade de corrente razoável (100 mA cm^{-2}), de modo que a voltagem da célula, incluindo um $\eta_c = 0,3 \text{ V}$ para a reação catódica, será da ordem de 0,4 V, e a eficiência de voltagem será $\varepsilon_E = 0,4/1,2 = 0,33$ sob condições de operação [23,34]. Tal inconveniente da DAFC apenas pode ser removido pela melhora da cinética de eletro-oxidação do combustível [34]. Para tanto, é preciso um

conhecimento relativamente bom dos mecanismos de reação, especialmente da etapa determinante da velocidade, e continuar à procura de materiais para compor ânodos, com boas propriedades catalíticas.

1.3 Mecanismo da reação de eletro-oxidação do etanol

A molécula de etanol é composta por dois átomos de carbono, α e β , uma hidroxila (-OH) ligada ao carbono α , e cinco átomos complementares de hidrogênio. A adsorção de etanol sobre superfícies metálicas ocorre principalmente por meio de duas formas: (i) pelo carbono α da molécula do etanol ($^{\beta}CH_3 - ^{\alpha}_{ads}CH - OH$) e/ou (ii) formando uma espécie etóxi adsorvida ($CH_3 - CH_2 - O_{ads}$). Após a adsorção do etanol, a reação de eletro-oxidação para CO_2 prossegue por meio de um mecanismo reacional de caminho paralelo [11,13,22,25,35,36], como representado na Figura 5 [13].

No caminho C_1 , primeiramente, ocorre a adsorção dissociativa do etanol (quebra de ligações C-C) formando espécies CO e CH_x adsorvidas que reagem com as espécies oxigenadas para oxidar-se à CO_2 , normalmente em potenciais elevados via um mecanismo Langmuir-Hinshelwood [37,38]. Paralelamente ao caminho C_1 , prossegue o caminho reacional comumente chamado de C_2 , onde a ligação C-C permanece inicialmente intacta formando acetaldeído como produto. O acetaldeído formado pode difundir-se da superfície do eletrodo como um produto reacional final ou oxidar-se para CO_2 por meio de uma etapa de formação de CO adsorvido.

Além disso, o acetaldeído pode oxidar-se para ácido acético, tornando-se, neste caso, o produto final da oxidação do etanol, já que em temperatura ambiente, os atuais eletrocatalisadores existentes não são capazes de promover a sua oxidação para CO_2 [39,40]. Em eletrólito alcalino e condições de pH elevado ($pH > 11$), a reação pode prosseguir por rotas alternativas às apresentadas no meio ácido [13,16] (linhas tracejadas na Figura 5), onde ocorre a formação da espécie etóxi ($[CH_3CH_2O]^-$) em equilíbrio com o etanol no meio reacional. Assim, a oxidação da espécie etóxi para a formação de acetaldeído prossegue por meio de apenas uma etapa de desidrogenação. Nestas condições de pH, o acetaldeído formado pode transformar-se no ânion $[CH_2CHO]^-$ [13], que apresenta uma ligação C-C mais susceptível à quebra, facilitando dessa forma, a oxidação para CO_2 .

Figura 5 – Reação de eletro-oxidação de etanol. Intermediários e produtos reacionais formados em eletrólito ácido (linha contínua) e em eletrólito alcalino (linha tracejada).

Fonte: Adaptada de KOPER, M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalysis Today*, v. 154, p.102, 2010.

A importância de estudar o mecanismo da EOR não é apenas para poder usá-lo em FCs, mas também é de interesse acadêmico, visto que este álcool e acetaldeído são as menores moléculas orgânicas oxigenadas contendo uma ligação carbono-carbono, a qual precisa ser quebrada para que a oxidação seja completa [11]. Dessa forma, a compreensão do mecanismo deste álcool servirá como um modelo para estudar o mecanismo de moléculas orgânicas mais complexas.

Diante desse cenário, a EOR vem sendo amplamente estudada em diversas superfícies metálicas, sendo que catalisadores de Pt e à base de Pt continuam sendo os mais estudados até o momento, especialmente em meio ácido [11–13,25,26,30,39,41–44]. Embora existam alguns problemas com materiais da membrana e carbonatação, vem crescendo o número de estudos da EOR em meio alcalino, permitindo o uso de Pd e Ni como catalisadores, que têm menores preços de mercado, quando comparado à Pt [30,32,45].

Como neste trabalho, o mecanismo da eletro-oxidação do etanol será investigado sobre um eletrodo de níquel policristalino em meio alcalino, o próximo tópico fará um explanação das propriedades e comportamento eletroquímico deste metal em um ambiente aquoso.

1.4 Propriedades do níquel e seu comportamento em um ambiente aquoso

O equilíbrio químico e eletroquímico são resumidos em um diagrama de Pourbaix, o qual é um diagrama de potencial-pH. O diagrama é um mapa do espaço termodinâmico multidimensional e prediz áreas de imunidade, passividade e corrosão [46]. A Figure 6 ilustra o diagrama parcial de Pourbaix para o sistema água/níquel a 25 °C.

Figura 6 – Diagrama parcial de Pourbaix para o sistema água/níquel a 25 °C.

Fonte: Adaptada de PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300 °C. **Corrosion Science**, v. 39, p. 969-980, 1997.

Com base no diagrama da Figura 6, nota-se que em qualquer faixa de pH e em potenciais negativos, o níquel é imune, ou seja, permanece em seu estado elementar. Dependendo do potencial e em pH básico ou ácido, o níquel encontra-se na forma de hidróxido, $Ni(OH)_2$, ou na forma de $Ni^{2+}_{(aq)}$, respectivamente. Sabe-se que o níquel tem configuração eletrônica $[Ar] 3d^8 4s^2$, e como as energias dos níveis s e d são relativamente baixas, fazem os compostos de níquel apresentarem número de oxidação de 0-IV [46]. A química do níquel em princípio corresponde a do Ni(II) e suas espécies relacionadas. Complexos de Ni(III) mostram baixa estabilidade e são agentes oxidantes fortes, que causam oxidação rápida da água e, portanto, são estáveis em meio ácido. As espécies com número de oxidação (IV) também são agentes oxidantes muito fortes [46].

Bode *et al.* [47] foram os primeiros a demonstrarem a existência de duas formas de Ni(OH)_2 e duas formas de NiOOH . As reações eletroquímicas do eletrodo de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ estão resumidas na Figura 7. A partir disso, muitos estudos foram realizados, tanto por método eletroquímico, tal como voltametria cíclica [48], quanto por método óptico como elipsometria [49].

Figura 7 – Reações eletroquímicas do eletrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ descritas no diagrama de Bode.

A Figura 8 apresenta algumas características estruturais desses hidróxidos e oxihidróxidos de níquel [50], que são hidratados de forma variável e cuja estequiometria e estados de oxidação dependem do potencial do eletrodo [47,51]. O $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ precipitado natural ou quimicamente [47,52], é formado de lamelas (folhas de óxido) que frequentemente são descritas como tendo uma estrutura turbostrática inclinada com um volume muito grande.

É importante salientar que os detalhes das estruturas das α - e γ - fases dependem da concentração de OH^- e das propriedades dos cátions na solução, uma vez que estes são intercalados entre as lamelas [53]. O envelhecimento ou fazendo varreduras de potenciais em solução alcalina transforma o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, com uma diminuição de volume de 59%, devido à redução de radicais nos espaços entre as lamelas. No entanto, se o $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, termodinamicamente instável, é imediatamente carregado positivamente, será transformado em $\gamma\text{-NiOOH}$. No momento do carregamento reverso, a fase γ pode ser revertida para $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ou, mais provavelmente, diretamente para $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Depois de algum tempo ou

após um ciclo de potencial, o sistema estabiliza na posição β e a fase γ -NiOOH só pode ser recuperada através da sobrecarga do sistema [53].

Figura 8 – Representação das formas estruturais do hidróxido/oxihidróxido de níquel. As flechas horizontais e verticais representam o parâmetro de rede e a distância interlamelar, respectivamente. O estado de valência do Ni é mostrado dentro dos parênteses.

Fonte: Adaptada de GÖRANSSON, G. **Electrocatalytic activity of Ni hydroxides with Zn or Co in the Ni Matrix**. 2014. 109 p. Tese (Doutorado em ciências) – Departamento de química e biologia molecular, Gothenburg, 2014.

Devido à resistência do níquel em soluções fortemente alcalinas e sua atividade catalítica, é usado como material de eletrodo e recipiente, por exemplo, em baterias e células a combustível alcalina [46,54].

1.5 Oxidação de pequenas moléculas orgânicas sobre eletrodo de níquel

Desde 1970, a oxidação de uma variedade de compostos orgânicos em um ânodo de níquel em soluções aquosas alcalinas tem sido extensivamente estudada [17,32,55–57]. A conversão de álcoois primários, secundários e aminas primárias a ácidos carboxílicos, cetonas e nitrilas, respectivamente, têm demonstrado ser processos eficientes [55,58–60]. Fleischmann *et al.* [55] realizaram estudos com compostos orgânicos oxidáveis, incluindo uma ampla

variedade de álcoois e aminas, ácido oxálico, etileno glicol, glicerol, glicose, ácido malônico e ácido mandélico, em um eletrodo de níquel em soluções aquosas de hidróxido de potássio em diferentes pH. Além do estudo do comportamento eletroquímico dessas moléculas orgânicas sobre o eletrodo, também foram realizadas análises qualitativas e quantitativas dos produtos da oxidação pelo uso da técnica de cromatografia. Esses autores propuseram um mecanismo para oxidação desses compostos orgânicos e sugeriram que o NiOOH atua como um eletrocatalisador. Esta sugestão foi baseada principalmente na observação experimental de que todas as moléculas orgânicas investigadas foram oxidadas em um potencial, o qual coincidiu exatamente com aquele onde NiOOH foi produzido, e o desaparecimento do pico de redução do NiOOH/Ni(OH)₂ durante a varredura negativa do potencial, por meio do seguinte mecanismo [55]:

A primeira equação (12) envolve a conversão eletroquímica do níquel para espécies com número de oxidação mais elevado, com um equilíbrio rápido. Em seguida, a espécie de níquel formada NiOOH promove a oxidação do composto orgânico em uma etapa lenta e determinante da reação. Verifica-se, portanto, que não se trata de um mecanismo envolvendo a transferência de elétrons direta do composto orgânico para o ânodo. Neste mecanismo nota-se que o oxihidróxido de níquel atua como catalisador que é continuamente regenerado.

Esse mecanismo proposto por Fleischmann *et al.* [55] é relativamente bem aceito. No entanto, o papel do NiOOH como um eletrocatalisador tem sido questionado por outros autores. Vertes e Horányi [61] observaram que na presença de 1 mol L⁻¹ NaOH na presença de álcool (etanol) as correntes de oxidação do Ni(OH)₂ e redução do NiOOH permanecem inalteradas, enquanto que em potenciais mais positivos aparece um novo pico para a oxidação do álcool. Este problema também foi reportado por Robertson [60].

Diante de todo esse contexto, foi proposto o estudo do mecanismo da EOR sobre eletrodo de níquel policristalino em meio alcalino, bem como a identificação dos produtos formados. Para tanto, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica (VC) para investigar a superfície do eletrodo e a oxidação do álcool sob condições experimentais bem controladas incluindo potencial final E_f da varredura anódica, temperatura T , velocidade de varredura do

potencial ν e concentração do etanol [EtOH]. Além disso, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIRS, do inglês Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy) *in situ* foi usada para identificar os produtos formados.

Vale ressaltar que estudos fundamentais do mecanismo e cinética da EOR sobre eletrodo de Ni têm sido realizados em temperaturas $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [55,61–63], sendo que nesse trabalho foram investigados na faixa de temperatura de $-15 \leq T \leq 25^{\circ}\text{C}$.

Capítulo II

Objetivo

2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar os aspectos envolvidos no mecanismo e cinética da reação de eletro-oxidação do etanol sobre eletrodo de Ni policristalino em solução aquosa alcalina variando os seguintes parâmetros: E_f da varredura anódica, ν , T (tanto ambiente quanto da ordem de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) e $[\text{EtOH}]$.

Para tanto, foi necessário à realização das seguintes etapas:

- ❖ Estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho tanto na temperatura ambiente quanto em temperaturas mais baixas;
- ❖ Analisar o comportamento da eletro-oxidação do etanol quando esses parâmetros (E_f da varredura anódica, ν , T e $[\text{EtOH}]$) são variados;
- ❖ Identificar os produtos da eletro-oxidação do álcool pelas análises de FTIRS *in situ*.

Capítulo III

Materiais, reagentes e métodos

3.1 Materiais e reagentes

A natureza e procedência dos reagentes, gás e materiais eletródicos utilizados nos experimentos eletroquímicos e espectroscópicos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Natureza e procedência dos reagentes, gás e materiais eletródicos utilizados nos experimentos eletroquímicos e espectroscópicos.

Reagente	Procedência	Pureza	Fórmula molecular
Etanol	Panreac	99,5 %	CH ₃ CH ₂ OH
Hidróxido de sódio	Panreac	98 %	NaOH
Ni	Alfa Aesar	99,9 %	-----
Pt	Degussa	99,9 %	-----
Gás Ar	White & Martins	99,96%	-----

3.2 Preparação da superfície do eletrodo de trabalho

Antes do estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel policristalino em solução alcalina, a superfície do eletrodo foi submetida a tratamento mecânico e químico. Este consistiu no polimento mecânico com lixa d'água[®] (granulação 600, 800, 1200 e 1500). Entre cada etapa desse polimento, o eletrodo foi colocado em banho de ultrassom por 5 min em acetona (Sigma-Aldrich ≥ 95 %), depois por mais 5 min em água ultrapura (resistividade 18,2 M Ω /cm), obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore). Antes de cada experimento o eletrodo foi polido com lixa de granulação 1500, seguido de um tratamento químico com ácido clorídrico concentrado em condições controladas (tempo de tratamento químico e T igual a 15 s e 18 °C, respectivamente). Este procedimento foi adotado para obtenção de uma superfície metálica, visto que na superfície do níquel forma uma camada de óxido nativo (β -Ni(OH)₂) em contato com a umidade do ar [53]. Após este tratamento, o eletrodo foi protegido com uma gota d'água e transferido rapidamente para a célula eletroquímica, saturada previamente com gás inerte, argônio, onde os experimentos eletroquímicos foram realizados.

3.3 Experimentos eletroquímicos

Os experimentos de VC foram realizados utilizando-se um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 interfaciado a um computador controlado pelo software GPES. Antes de cada experimento a solução da célula foi agitada e desaerada por borbulhamento com argônio durante 15 minutos para remover o oxigênio dissolvido, sendo que este borbulhamento foi cessado no decorrer do experimento, mantendo a passagem deste gás inerte apenas sobre a solução. Uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH preparada com água ultrapura, foi utilizada como eletrólito suporte em todos os experimentos. Uma placa de Ni policristalino com área geométrica igual a $1,72 \text{ cm}^2$, uma placa de platina e um eletrodo de Hg/HgO/ OH^- em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH foram utilizados como eletrodo de trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. É importante ressaltar que todos os resultados estão apresentados em função do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos construída em vidro Pyrex[®], envolta com uma camisa de vidro, para que pudesse ser refrigerada com a circulação de água proveniente de um banho termostático. A Figura 9 mostra a representação esquemática da célula utilizada [64].

Figura 9 – Ilustração da célula utilizada nos experimentos eletroquímicos.

Fonte: ASSIS, J. B. **Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletro-oxidação de glicerol**. 2013. 88 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2013.

Este tipo de célula permitiu o estudo do mecanismo e cinética da EOR em uma faixa de temperatura de 25 a -15°C (25, 15, 5, -5, -10 e -15°C), tendo a temperatura mais alta como a inicial. Antes de cada medida, a célula foi mantida ao menos 10 minutos em temperatura constante para permitir o equilíbrio térmico em potencial de circuito aberto. O banho termostático foi preenchido com água no caso dos experimentos a temperatura de 25°C. Já nos experimentos em temperaturas mais baixas, o banho termostático funcionou com uma solução anticongelante à base de etileno glicol.

3.3.1 Caracterização eletroquímica do eletrodo de níquel em meio alcalino

A investigação das reações eletroquímicas em eletrodo de Ni em meio alcalino é um desafio. Isto é devido ao fato de que as correntes da reação de desprendimento de hidrogênio (HER, do inglês Hydrogen Evolution Reaction) e reação de desprendimento de oxigênio (OER, do inglês Oxygen Evolution Reaction) são muito próximas ou até mesmo se sobrepõem as correntes de oxidação e redução do Ni [46,51,56,65–67]. Dessa forma, a separação dessas correntes é requerida para uma análise qualitativa das reações eletroquímicas de eletrodos de Ni.

A caracterização eletroquímica do eletrodo de níquel em eletrólito suporte foi realizada utilizando-se a técnica de VC em três domínios de potenciais (i) $-0,075 \leq E \leq 0,425$ V vs. ERH, α -Ni(OH)₂, (ii) $-0,075 \leq E \leq 1,57$ V vs. ERH, α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂ e β -NiOOH, ambas em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e temperatura de 25°C, e (iii) $1,12 \leq E \leq 1,57$ V vs. ERH, β -NiOOH, em diferentes velocidades de varredura (5 a 70 mV s⁻¹) a temperatura de 25°C, e a 50 mV s⁻¹ na faixa de temperatura $-15 \leq T \leq 25$ °C onde foi possível acompanhar a carga associada a formação e redução do oxihidróxido em função da temperatura.

3.3.2 Comportamento eletroquímico do etanol sobre eletrodo de níquel em meio alcalino

O comportamento eletroquímico do etanol (EtOH) sobre o eletrodo de trabalho foi investigado por VC no domínio de potencial de $1,12 \leq E \leq 1,57$ V vs. ERH, β -NiOOH, em solução de 0,5 mol L⁻¹ EtOH + 1,0 mol L⁻¹ NaOH, 50 mV s⁻¹ e 25 °C, exceto nos casos em que as condições experimentais, tais como a [EtOH], E_f da varredura anódica, T e v foram variadas como nas seções 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 e 4.25, respectivamente.

3.4 FTIRS *in situ*

Um disco de níquel policristalino de 5 mm de diâmetro foi usado para os experimentos de FTIRS *in situ*. Este eletrodo de Ni foi preparado por polimento com sucessivas granulações de pó de alumina até 0,05 μm . Antes de cada experimento este eletrodo foi pré-tratado para desenvolver uma camada de superfície de oxihidróxido de níquel. Este pré-tratamento envolveu uma ciclagem de potencial a partir de 1,12 até 1,57 V *vs.* ERH (25 ciclos) em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH.

Os experimentos de FTIRS foram realizados em um espectrômetro Nicolet Nexus 670 equipado com transformada de Fourier, detector HgCdTe resfriado com N₂ líquido e modificado para uma refletância de feixe em 65° do ângulo de incidência. Além disso, este sistema foi mantido sobre vácuo e purgado com um ar seco para evitar bandas de infravermelho (IR) de CO₂ e H₂O da atmosfera. Como esta técnica é *in situ*, as reações eletroquímicas próximas à superfície do eletrodo podem ser estudadas em função do potencial aplicado.

Para tanto, foi usada uma célula especial de três eletrodos, conforme Figura 10 (a) [68], que teve como contra eletrodo e eletrodo de referência uma placa de platina e um eletrodo de Hg/HgO/OH⁻ em 1,0 mol L⁻¹ NaOH, respectivamente. Uma janela transparente ao infravermelho, que é composta de CaF₂, foi fixada na base da célula espectro-eletroquímica, por onde o feixe de infravermelho foi direcionado até a superfície do eletrodo de trabalho. Após a preparação e pré-tratamento de ciclagem de potencial o eletrodo foi alinhado contra a janela do IR, resultando em uma camada fina de espessura da ordem de 1-10 μm , ilustrada na Figura 10 (b) [68]. Esta configuração de camada fina foi adotada para minimizar perda de energia do feixe através da solução [68].

O potencial foi controlado por meio do potenciostato Solartron 1285 acoplado ao espectrômetro usando duas técnicas eletroanalíticas (i) voltametria de varredura linear do potencial e (ii) cronoamperometria. Para os experimentos de voltametria, os espectros foram obtidos em um intervalo de 1,12 a 1,57 V *vs.* ERH e a refletividade do eletrodo foi obtida em diferentes potenciais, a cada 0,05 V com varredura de potencial de 2 mV s⁻¹ em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH + 0,5 mol L⁻¹ EtOH. Para os experimentos de cronoamperometria, os espectros foram obtidos a cada 5 minutos durante 30 minutos, com o potencial do eletrodo fixado em 1,37 V *vs.* ERH, nas mesmas concentrações do álcool e eletrólito. Vale ressaltar que os

espectros foram adquiridos a partir de uma média de 16 interferogramas em um intervalo de comprimento de onda de 1000 a 4000 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} .

Os espectros de refletância foram calculados para os diferentes valores de potenciais como mudanças da refletividade (R_i) em relação a um espectro de referência de feixe único (R_{ref}), conforme equação 14, onde o potencial de 1,12 V vs. ERH foi estabelecido como espectro de referência. As bandas positivas e negativas, nos espectros, representam a diminuição e aumento de espécies, respectivamente.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_i - R_{ref}}{R_{ref}} \quad (14)$$

Figura 10 – Representação esquemática da (a) célula espectro eletroquímica utilizada nos experimentos de FTIRS *in situ* e (b) configuração de camada fina de eletrólito.

Fonte: Adaptada de IWASITA, T. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces.

Progress Surface Science, v. 55, p. 276, 1997.

Capítulo IV

Resultados e discussão

4.1 Comportamento eletroquímico do eletrodo de Ni policristalino em solução alcalina

4.1.1 Caracterização eletroquímica das regiões referentes ao α - e β -Ni(OH)₂ e β -NiOOH

A Figura 11 apresenta três perfis voltamétricos do eletrodo de Ni policristalino obtidos em 1,0 mol L⁻¹ NaOH, 50 mV s⁻¹ e 25 °C. O primeiro voltamograma (curva em azul) representa o domínio de potencial $-0,075 \leq E \leq 0,425$ V associado à formação do α -Ni(OH)₂, caracterizada pelo pico anódico em 0,3 V e sua redução a Ni metálico caracterizada pelo pico catódico em -0,05 V [65,69–71]. Os outros dois voltamogramas correspondem ao 1° (curva em preto) e 2° ciclo (curva em vermelho) no domínio de potencial $-0,075 \leq E \leq 1,57$ V.

Nestes voltamogramas é possível acompanhar o comportamento eletroquímico do eletrodo de Ni em um domínio de potencial mais amplo, o qual após 0,5 V começa a transformação irreversível do α -Ni(OH)₂ a β -Ni(OH)₂, que é acompanhada pelo crescimento da camada de hidróxido em corrente quase constante (platô entre 0,5 a 1,3 V) [65,70]. Já entre 1,3 a 1,57 V ocorre a formação reversível do β -NiOOH. Os potenciais de pico da formação do β -NiOOH e sua redução estão em 1,37 e 1,3 V, respectivamente [65,72].

Uma comparação dos perfis voltamétricos do 1° e 2° ciclo, Figura 11, leva as seguintes observações: (i) os picos anódico e catódico referentes à formação e redução do α -Ni(OH)₂ desaparecem depois da primeira varredura de potencial até 1,57 V [51,65,73,74], (ii) a densidade de corrente j na região do platô diminui após a primeira ciclagem de potencial na faixa de -0,075 até 1,57 V, e (iii) a j do pico que corresponde a formação do β -NiOOH diminui do 1° para o 2° ciclo, no entanto começa a aumentar após sucessivas ciclagens de potencial [51,65,73,74]. Tanto a formação do α -Ni(OH)₂ e sua redução a Ni metálico quanto a formação do β -NiOOH pela oxidação do β -Ni(OH)₂ e sua redução a β -Ni(OH)₂ envolvem reações eletroquímicas, descritas pelas equações 15 e 16, respectivamente. Enquanto a transformação do α -Ni(OH)₂ para β -Ni(OH)₂ está associada a uma mudança estrutural do hidróxido (equação 17) [56].

Também pode ser observado que a OER, equação 18, começa em um potencial superior a 1,57 V [56,65].

Figura 11 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH, 50 mV s⁻¹ e 25 °C. O primeiro VC (—) corresponde ao domínio de potencial $-0,075 \leq E \leq 0,425$ V. Os outros dois VCs ao 1º ciclo (—) e 2º ciclo (—) no domínio de potencial $-0,075 \leq E \leq 1,57$ V.

4.1.2 Cálculo da área eletroquimicamente ativa

Conhecer a área de superfície eletroquimicamente ativa (A_{real}) do eletrodo é importante, uma vez que especifica a área real que está em contato com o eletrólito e onde ocorre a transferência de elétrons. No caso do eletrodo de Ni policristalino, a A_{real} foi determinada com base na carga elétrica (Q) requerida para formação do α -Ni(OH)₂ sobre a superfície do eletrodo e de acordo com o método proposto por Machado e Avaca [67]. Esta foi acompanhada pelo registro do perfil voltamétrico em 25 °C e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ entre -0,075V e 0,425 V. O potencial de início da varredura de -0,075 V e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ foram selecionados de modo a minimizar a contribuição da densidade de corrente a partir da HER nas características do perfil voltamétrico

(desprendimento de $H_{2(g)}$ começa em um potencial inferior ao potencial adotado). A área de superfície eletroquimicamente ativa foi calculada a partir da seguinte equação [67]:

$$Q = (q_{1ML[Ni(OH)_2]} \times A_{real}) + [A_{real} \times C_{dc} \times (E_f - E_i)] \quad (19)$$

onde $q_{1ML[Ni(OH)_2]}$ é a carga elétrica associada com a formação de 1 monocamada do α -Ni(OH)₂ e igual a 514 $\mu C\ cm^{-2}$, C_{dc} é a capacitância da dupla camada e igual a 20 $\mu F\ cm^{-2}$, e E_i e E_f são os potenciais inicial e final do pico voltamétrico analisado.

A carga requerida para a formação do α -Ni(OH)₂ a partir do níquel metálico, foi obtida por meio da integração da área assinalada na Figura 12 por meio da equação 20. Os valores encontrados para a carga referente à formação do α -Ni(OH)₂, A_r e f_r (fator de rugosidade, razão entre A_{real}/A_{geom}) estão em boa concordância, 1008 μC , 1,97 cm^2 e 1,15, respectivamente. É importante deixar claro que todos os resultados de voltametria cíclica foram normalizados pela A_{real} .

$$Q = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_f} j dE \quad (20)$$

Figura 12 – VC do Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH, destacando a região utilizada para o cálculo da carga requerida para formação do α -Ni(OH)₂ (50 mV s⁻¹ e 25 °C).

4.1.3 Influência da velocidade de varredura no processo de eletro-oxidação do β -Ni(OH)₂ para β -NiOOH

A influência da velocidade de varredura no processo de formação e redução do β -NiOOH foi investigado com o intuito de obter mais informações a respeito desta transformação. A Figura 13 mostra os voltamogramas do eletrodo de níquel em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH adquiridos em uma faixa de velocidade de varredura de 5 a 70 mV s⁻¹ em temperatura de 25°C, onde é possível observar um aumento da j dos picos anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura. Além disso, ocorre um deslocamento do potencial de pico anódico E_{pa} para potenciais mais positivos, enquanto que o potencial de pico catódico E_{pc} para menos positivos com o aumento da velocidade de varredura [51,75,76]. O valor da separação do potencial dos picos ΔE_p anódico e catódico (na velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹) é igual 50 mV. Esta separação se desvia do valor teórico de zero e aumenta em velocidade de varreduras superiores. Este resultado indica alguma limitação no processo de eletro-oxidação do par redox Ni(OH)₂/NiOOH [76].

Figura 13 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH, obtidos em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, e 70 mV s⁻¹) e 25 °C.

A transformação do Ni(OH)_2 a NiOOH é geralmente aceita como sendo acompanhada por um transporte (difusão) de prótons dentro do filme do hidróxido de níquel [77,78]. Os resultados de VC e cronoamperometria de Zhang e Park [79] mostraram que o processo de difusão de prótons é a etapa determinante da velocidade (r.d.s) do processo global do eletrodo.

Barral *et al.* [80] também reportou que a r.d.s é a difusão de prótons durante a oxidação do Ni(II) a Ni(III) , usando espectroscopia de impedância eletroquímica. Contrariamente, Arvia *et al.* [48,51,81] propuseram um modelo complexo contendo duas etapas de transferência de carga, uma delas com uma transferência de prótons, acompanhada por uma ou duas reações químicas. O modelo sugere que a difusão de prótons não é a etapa determinante da velocidade. Até então, esta sugestão feita por Arvia *et al.* [51] não tinha sido confirmada por outros estudos.

No entanto, o resultado apresentado na Figura 14 corrobora com a proposta inicial destes autores de que o processo de oxidação do Ni(II) a Ni(III) não é limitado por difusão de prótons. Os princípios básicos que sustentam essa conclusão serão detalhados logo a seguir.

A equação de adsorção descrita por Langmuir (equação 21) descreve a dependência da corrente de pico (i_p) com a velocidade de varredura.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A Q}{\underbrace{4RT}_B} v \quad (21)$$

Esta equação expressa na forma logarítmica (equação 22) mostra que para um processo controlado por adsorção, o coeficiente angular (equação 23) da relação linear obtida pelo gráfico $\log i_p$ em função de $\log v$ é igual a 1.

$$\log i_p = \log v + \log B \quad (22)$$

$$\left(\frac{d \log i_p}{d \log v} \right)_{pH} = 1 \quad (23)$$

A Figura 14 mostra a relação do $\log i_p$ em função do $\log v$ para ambos os processos (oxidação e redução), que fornece um valor de 0,96 para o coeficiente angular de ambas as retas, próximos do valor de 0,9 encontrado por Arvia *et al.* [51]. Este valor do coeficiente

angular da reta comprova que o processo não é controlado por difusão, indicando que pode se tratar de um simples processo de transferência de carga, ou até mesmo um processo complexo envolvendo multi-etapas, conforme sugerido por Arvia *et al.* [48,51,81].

Figura 14 – Relação do $\log j$ em função do $\log v$ (■) j_{pa} e (●) j_{pc} .

4.1.4 Influência da temperatura no processo de eletro-oxidação do $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$

A Figura 15 exibe os voltamogramas da eletro-oxidação/redução do par $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ coletados na faixa de temperatura de 25 a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ em 50 mV s^{-1} . Pode ser visto que a diminuição da temperatura influencia, claramente, tanto a j quanto o E_p dos picos anódico e catódico. A densidade de corrente dos picos anódico j_{pa} e catódico j_{pc} diminuem com a diminuição da temperatura. O E_{pa} desloca-se para potenciais mais positivos com a diminuição da temperatura, enquanto o E_{pc} para potenciais menos positivos. O aumento da ΔE_p dos picos anódico e catódico leva a conclusão que a diminuição da temperatura aumenta a irreversibilidade do processo. Um comportamento similar foi observado por Opallo e Prokopowicz [82], que estudaram o comportamento do eletrodo de hidróxido de níquel em $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (TBAOH30) em baixas temperaturas.

A partir dos VCs da Figura 15 foi construído um gráfico que mostra o comportamento da carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c) em função da temperatura (figura inserida da Figura 15), onde é possível observar que embora a temperatura esteja diminuindo o valor de Q_a

aumenta no intervalo de temperatura de 25 a 5 °C, permanecendo constante até -5 °C, seguida de uma leve diminuição no intervalo de -5 a -15 °C. Já no caso da Q_c , o aumento ocorre de 25 a 15 °C, permanecendo constante até 5 °C, começando a diminuir a partir dessa temperatura.

A Tabela 3 lista os valores de ambas as cargas no intervalo de temperatura estudado, bem como a relação Q_a/Q_c . A partir dos valores de Q_a , Q_c e Q_a/Q_c , podem ser feitas duas observações: (i) o valor da carga anódica, na faixa de temperatura do estudo, é entre 15 a 20 % superior ao valor da carga catódica, e (ii) a relação Q_a/Q_c aumenta com a diminuição da temperatura. A observação destes dois comportamentos sugere que esta densidade de carga anódica pode ter não apenas a contribuição da carga requerida para formação do β -NiOOH a partir do β -Ni(OH)₂, mas também a carga requerida para formação do próprio β -Ni(OH)₂, uma vez que a formação deste hidróxido pode continuar em função do tempo ou ciclagem de potencial [83,84]. A Figura 16 mostra a relação Q_a/Q_c em função da temperatura, o qual exibe um comportamento linear.

Figura 15 – VCs do eletrodo de Ni policristalino coletados em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH em diferentes temperaturas (a) 25, (b) 15, (c) 5 (d) -5 (e) -10 e (f) -15 °C, $\nu = 50$ mV s⁻¹. A figura inserida mostra a relação entre Q_a (●) e Q_c (●) em função da T .

A espessura média (L) do filme de NiOOH formado sobre o eletrodo de Ni pode ser determinada de acordo com a equação estabelecida por Arvia *et al.* [84] que usa a densidade de carga (relacionada com a área geométrica do eletrodo) da eletro-redução do NiOOH:

$$L = xQ_c \quad (24)$$

onde x é uma constante determinada por Visintin *et al.* [84] como $4,33 \text{ nm}/(\text{mC cm}^{-2})$.

Assim, $Q_{c(25^\circ\text{C})}$ $1,071 \text{ mC cm}^{-2}$ e $Q_{c(-15^\circ\text{C})}$ $1,052 \text{ mC cm}^{-2}$ dando uma espessura média do filme de NiOOH de cerca de 4,63 e 4,55 nm, respectivamente.

Tabela 3 – Valores de Q_a e Q_c (μC) e a relação Q_a/Q_c em diferentes temperaturas.

$T / ^\circ\text{C}$	Q_a	Q_c	Q_a/Q_c
25	2131	1843	1,1562
15	2171	1869	1,1658
5	2203	1872	1,1768
-5	2207	1852	1,1916
-10	2204	1839	1,1984
-15	2185	1811	1,2065

Figura 16 – Relação Q_a/Q_c em função da temperatura.

4.2 Comportamento eletroquímico do etanol sobre eletrodo de Ni policristalino em solução alcalina

4.2.1 Comportamento eletroquímico do etanol no domínio de potencial do α -Ni(OH)₂ e no domínio de potencial do β -NiOOH

Estudos do comportamento eletroquímico do etanol (EtOH) sobre eletrodo de níquel em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH + 0,5 mol L⁻¹ EtOH em velocidade de 50 mV s⁻¹ foram realizados em dois domínios de potenciais distintos, $-0,075 \leq E \leq 0,425$ V, α -Ni(OH)₂, e $1,12 \leq E \leq 1,57$ V, β -NiOOH. A Figura 17 exibe os voltamogramas no domínio de potencial referente ao α -Ni(OH)₂ na ausência e presença do EtOH. A partir desses voltamogramas, é possível concluir que não há oxidação do EtOH sobre o eletrodo de níquel coberto com um filme fino de α -Ni(OH)₂. Isso se deve ao fato de que este óxido não é bom condutor e atua como uma barreira para a transferência de elétrons. Este mesmo comportamento também foi observado por Fleischmann *et al.* [63]. Dessa forma, a partir deste ponto, todos os estudos da oxidação do EtOH foram realizados na região do domínio de potencial do NiOOH.

Figura 17 – VCs do eletrodo de Ni policristalino coletados em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH no domínio de potencial do α -Ni(OH)₂, na ausência (—) e na presença de 0,5 mol L⁻¹ EtOH em 50 mV s⁻¹ e 25 °C.

No domínio de potencial onde ocorre a transição do β -Ni(OH)₂ para β -NiOOH, a adição de 0,5 mol L⁻¹ EtOH muda o perfil voltamétrico do eletrodo de Ni oxidado por Ni(OH)₂/NiOOH (Figura 18).

A oxidação do EtOH durante a varredura anódica do potencial é representada, na figura, tanto pelo aumento na j do pico A_1 em 1,37 V, quanto pelo aumento significativo da j após esse potencial, resultando em um novo pico A_2 em 1,55 V. Além disso, o EtOH também é oxidado durante o estágio inicial da varredura catódica, fato que é caracterizado pelo novo pico C_2 em 1,54 V, com j ligeiramente superior a do pico A_2 . Após o potencial de 1,37 V a composição da camada de superfície do Ni é NiOOH [73]. Foi sugerido que o EtOH é oxidado sobre eletrodo de níquel por meio de uma reação química com o NiOOH para formar Ni(OH)₂ [55].

Consequentemente, a oxidação do EtOH reduz a quantidade de NiOOH na superfície do eletrodo. Isto poderia explicar a diminuição do valor da j do pico C_1 em 1,3 V, o qual corresponde à eletro-redução do NiOOH a Ni(OH)₂. Está regeneração do Ni(OH)₂ durante a reação do álcool com o NiOOH faz com que durante o estágio inicial da varredura catódica do potencial, moléculas do EtOH se adsorvam novamente sobre os sítios de Ni(II) e sejam oxidadas paralelamente a transição do Ni(OH)₂ para NiOOH.

A oxidação do metanol sobre eletrodo a base de níquel em meio alcalino, mostra um comportamento semelhante ao descrito para oxidação do EtOH [32]. Os dados apresentados corroboram com o mecanismo proposto por Fleischmann *et al.* [55], o qual pode ser representado pela Figura 19.

Figura 18 – VCs do eletrodo de Ni policristalino coletados em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH no domínio de potencial do β -NiOOH na ausência (—) e na presença de 0,5 mol L⁻¹ EtOH (—) em 50 mV s⁻¹ e 25 °C.

Figura 19 – Representação esquemática do mecanismo para oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni modificado por oxihidróxido de níquel em condições alcalinas.

4.2.2 Influência da concentração do etanol

A Figura 20 mostra os voltamogramas do eletrodo de Ni em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH na presença de diferentes concentrações do EtOH em uma faixa de $0,01$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em 50 mV s^{-1} e 25°C . É claramente observado que o valor da j dos picos A_2 e C_2 aumentam com o aumento da concentração do EtOH, enquanto que a j do pico catódico C_1 diminui (Figura inserida a). A Figura inserida b exibe o comportamento da carga referente à eletro-redução do $\beta\text{-NiOOH}$ a $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, onde se observa que esta carga diminui com o aumento da concentração do EtOH, em virtude do fato de que mais NiOOH está sendo consumido durante a reação química com o EtOH, minimizando, assim, o processo de eletro-redução NiOOH/Ni(OH)₂ durante a varredura catódica do potencial.

O processo de difusão pode desempenhar um papel importante em baixas concentrações do EtOH, enquanto que, quando a concentração do EtOH aumenta, a velocidade parece depender da reação entre o EtOH e as espécies Ni^{3+} do filme, conforme Figura 21.

A Figura 21(a) representa esse comportamento, uma vez que a j do pico A_2 aumenta linearmente com o aumento da concentração do EtOH até $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Logo em seguida, um ponto de inflexão pode sugerir uma saturação dos sítios com moléculas do EtOH adsorvidas levando a uma possível mudança no mecanismo de reação de transporte de massa para transferência de carga [32].

Também é possível observar que ocorre um deslocamento do potencial do pico A_2 para potenciais mais positivos com o aumento da concentração do EtOH (Figura 21(b)). Um

aumento do potencial do pico A_2 também foi observado em outros sistemas, como por exemplo, oxidação do glicerol em eletrodo a base de níquel [75] e oxidação do isopropanol sobre esponja (*foam*, do inglês) de níquel [56] e corroboram com os resultados apresentados. Em virtude desse comportamento foi realizado um estudo do aumento do potencial final da varredura anódica em concentrações mais elevadas a fim de obter informações a respeito da reação de eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo de níquel. Os resultados estão descritos na seção 4.2.3.

É importante ressaltar que ocorre um deslocamento para potenciais menos positivos do potencial de início da oxidação do EtOH em 40 mV para o aumento da concentração do EtOH de 0,01 (1,42 V) para 0,5 mol L⁻¹ (1,38 V), indicando que durante o estágio inicial da oxidação anódica do EtOH a atividade catalítica aumenta com o aumento da concentração do EtOH.

Figura 20 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH em diferentes concentrações do EtOH (0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mol L⁻¹), em 50 mV s⁻¹ a 25 °C. As figuras inseridas representam (a) visualização ampliada da região do pico referente à eletro-redução NiOOH/Ni(OH)₂ e (b) comportamento da carga associada ao pico C₁ em função da concentração do EtOH.

Figura 21 – Relação da (a) j e (b) E_p do pico A₂, ambos em função da [EtOH], obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20.

4.2.3 Influência do potencial final da varredura anódica do potencial

A influência do potencial final da varredura anódica no mecanismo da EOR sobre eletrodo de Ni foi investigada, conforme Figura 22. A Figura 22(a) apresenta os voltamogramas do eletrodo de Ni em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH na presença de 1,0 mol L⁻¹ do EtOH coletados variando o E_f da varredura anódica nos valores de 1,62; 1,67 e 1,72 V, em 50 mV s⁻¹ e 25 °C. A partir dessa figura pode ser observado que o aumento sucessivo do E_f da varredura anódica em 0,05 V não influencia a j do pico A₁, mas provoca um aumento significativo da j do pico C₂ durante a varredura catódica do potencial. Como consequência, era esperado que uma redução de mesma magnitude da j do pico C₁ fosse observada, uma vez que uma maior quantidade de espécies eletrocatalíticas Ni³⁺ deveria estar sendo consumida na reação de oxidação do EtOH. No entanto, a figura inserida mostra que praticamente não há redução na j do pico C₁, sugerindo que nessa faixa de potencial, durante a varredura catódica do potencial, o mecanismo não segue aquele proposto por Fleischmann *et al.* [55]. Outros dois mecanismos para a oxidação de álcoois tem sido sugeridos. O primeiro envolve a participação direta do NiO₂ formado a partir da oxidação do NiOOH (equação 25), como descrito pela equação 26 [62]:

O segundo mecanismo envolve a eletro-oxidação direta do álcool sobre Ni^{3+} , conforme as equações 27 e 28 [85].

Estes dois mecanismos podem suportar o comportamento observado para o caso da oxidação do etanol em potenciais superiores a 1,6 V, em que é observado um aumento da densidade de corrente do pico C_2 , sendo que a j do pico C_1 associada a eletro-redução do β -NiOOH a β -Ni(OH)₂ permanece praticamente inalterada. As Figuras 22(b) e (c) mostram o comportamento linear da j e E_p do pico C_2 em função do E_f da varredura anódica. É importante adicionar que a OER na ausência do EtOH começa em 1,57 V (Figura 11 – Seção 4.1.1), enquanto que na presença de 1,0 mol L⁻¹ EtOH começa a partir de 1,7 V. Este deslocamento da EOR para potenciais mais positivos também tem sido observado para a oxidação de álcool benzílico e benzaldeído sobre eletrodo de níquel [58], bem como para a oxidação do isopropanol sobre esponja de níquel [56].

Figura 22 – VCs do Ni policristalino em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH sem (—) e na presença de 1,0 mol L⁻¹ EtOH. (a) aumento sucessivo do E_f da varredura anódica (—) 1,62 (—) 1,67 e (—) 1,72 V. A figura inserida representa a visualização ampliada do comportamento do pico C_1 em função do E_f . As figuras (b) e (c) representam a relação da j e E_p do pico C_2 em função do E_f .

4.2.4 Influência da temperatura na reação de oxidação do etanol

A influência da temperatura na EOR foi estudada na faixa de temperatura entre 25 a -15 °C. A Figura 23 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de níquel coletados em solução de 1,0 mol L⁻¹ NaOH na ausência e presença de 0,5 mol L⁻¹ EtOH em cada temperatura investigada. É notável que a diminuição da temperatura causa algumas alterações nas características dos perfis voltamétricos, tais como (i) pequena diminuição do valor da j do pico A₁, (ii) diminuição considerável do valor da j dos picos A₂ e C₂, (iii) pequeno deslocamento do potencial de início da EOR para potenciais mais positivos, (iv) ligeiro deslocamento dos E_p dos picos A₂ e C₂ para potenciais menos positivos, (v) em $T \leq -5^\circ\text{C}$ a eletro-redução NiOOH/Ni(OH)₂ ocorre gradualmente em maior extensão, (vi) em $T \leq -5^\circ\text{C}$ o valor da j do pico C₂ passa a ser ligeiramente menor que o do pico A₂ e (vii) deslocamento do potencial de início da OER para valores menos positivos.

A Figura 24(a) mostra o valor da j do pico A₂ em função da temperatura, onde é possível observar que a relação da j em função da temperatura não é linear. Os valores das j são 16,3 e 0,8 mA cm⁻² em 25 e -15 °C, respectivamente. Por outro lado, é observada uma relação linear do valor do E_p do pico A₂ em função da temperatura (Figura 24(b)). Os valores dos E_p são 1,55 V e 1,49 V em 25 e -15 °C, respectivamente.

A determinação da energia de ativação aparente combinada às mudanças dos perfis voltamétricos em função da temperatura foram usados para auxiliar na explicação do mecanismo e cinética da reação de eletro-oxidação do etanol sobre eletrodo de níquel nas condições do estudo.

A energia de ativação, E_a , na fórmula convencional de Arrhenius é como representada pela equação abaixo:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (29)$$

A E_a aparente pode ser obtida a partir das correntes medidas em diferentes temperaturas usando a equação 30 [86].

$$E_a = -2,303R \left[\frac{d \log j}{d(1/T)} \right] \quad (30)$$

Figura 23 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH na ausência (—) e na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ EtOH (—), coletados em várias temperaturas e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 25 apresenta a regressão linear das curvas de Arrhenius para a EOR, utilizando os valores das j referentes ao potencial de início da EOR e E_p do pico A_2 das curvas voltamétricas apresentadas anteriormente na Figura 23.

Figura 24 – (a) Relação da j do pico A₂ em função da T e (b) relação do E_p do pico A₂ em função da T , obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 23.

Figura 25 – Relação do $\log j$ em função do T^{-1} (■) potencial de início da EOR e (●) E_p do pico A₂, na faixa de temperatura de 298 a 253 K.

A partir da regressão linear das curvas de Arrhenius, Figura 25, calculou-se a energia de ativação aparente por meio do coeficiente angular da reta que é igual a $-E_a/2,303R$. Neste sentido, é importante ressaltar que o valor da energia de ativação aparente reflete a contribuição da etapa mais lenta para a EOR em um dado potencial [87]. Baixos valores de energia de ativação ($E_a \leq 42 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicam um processo controlado por difusão e valores de energia de ativação superiores ($E_a \geq 42 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicam um processo controlado por quimissorção, que por ser específica, envolve forças mais fortes e, portanto, requer energias de ativação maiores [88–90]. Os valores para a energia de ativação no potencial de início da EOR, bem como no E_p do pico A₂ são $17,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $48,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Estes valores das energias de ativação sugerem que no potencial de início da EOR a etapa determinante da velocidade da reação é controlada por transporte de massa. Enquanto que no E_p do pico A₂ a EOR é controlada por transferência de carga.

A Figura 26 mostra que a E_a no E_p do pico A₂ depende da faixa de temperatura, tendo valores de $44,3$ e $51,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ na faixa de temperatura de 298 a 278 K e 268 a 258 K , respectivamente, onde é possível concluir que a cinética da EOR na faixa de temperatura de 268 a 258 K é mais lenta quando comparada a cinética da reação na faixa de temperatura de 298 a 278 K .

Figura 26 – Relação do $\log j$ em função do T^{-1} do E_p do pico A₂ na faixa de temperatura de (a) 298 a 278 K e (b) 268 a 258 K .

A Figura 27 mostra a regressão linear das curvas de Arrhenius para a EOR em vários potenciais. Os valores de E_a foram calculados em uma faixa de potencial entre o potencial de início da EOR e E_p do pico A₂ e estão listados na Tabela 4, onde é notável a dependência da E_a desta reação com o potencial [91]. Em $1,42 \text{ V}$ o processo é controlado majoritariamente

por transporte de massa. No entanto a contribuição da transferência de carga na r.d.s da EOR aumenta gradualmente com o aumento do potencial, passando a governar majoritariamente após 1,48 V.

Figura 27 – Relação do $\log j$ em função do T^{-1} para oxidação do etanol em diferentes potenciais, na faixa de temperatura de 298 a 253 K.

A regressão linear das curvas de Arrhenius para a EOR apresentadas nas Figuras 25 e 26, apresentam um comportamento linear com alto coeficiente de correlação (todas com $R^2 \geq 0,99$), o que indica que o mecanismo fundamental da EOR, em um dado potencial, permanece o mesmo em toda a faixa de temperatura [86].

Tabela 4 – Valores de E_a (kJ mol^{-1}) da EOR sobre eletrodo Ni em vários potenciais.

E / V	1,42	1,43	1,44	1,45	1,46	1,47	1,48
E_a	27,6	31	33,6	35,3	37,5	38,85	40,5

De posse desses valores de E_a foi possível fazer argumentações mais concisas a respeito do mecanismo e cinética da reação de eletro-oxidação do EtOH. As mudanças nos perfis voltamétricos (Figura 23) indicam que a diminuição da temperatura desacelera a reação de eletro-oxidação do EtOH por meio do processo mais lento de transferência de carga entre a molécula do EtOH e o NiOOH devido a um aumento da ΔG do processo ($\Delta G = -RT \ln k$).

Além disso, o processo de difusão mais lento das moléculas do EtOH do seio do eletrólito para a região interfacial eletrodo-eletrólito, o processo de transferência de carga dentro do filme e a diferença na reversibilidade dos processos ($\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ é um processo reversível, enquanto a oxidação do etanol é um processo irreversível) não podem ser excluídos.

O fato da cinética da reação de eletro-oxidação do EtOH ser mais lenta na faixa de temperatura de -5 a -15°C ($E_a = 51,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) quando comparada a cinética desta reação na faixa de temperatura de 25 a 5°C ($E_a = 44,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) explica o valor da j do pico C_2 passar a ser menor que o valor da j do pico A_2 em $T \leq -5^\circ\text{C}$.

A j do pico A_1 é uma combinação de dois processos (i) eletro-oxidação do $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e (ii) eletro-oxidação do EtOH, sendo que a magnitude da contribuição do primeiro processo de eletro-oxidação é maior. Está conclusão se deve a uma simples comparação do valor da j do pico A_1 na ausência e presença do EtOH. A partir dessas considerações e desprezando a difusão tanto dos íons OH^- quanto das moléculas do EtOH do seio do eletrólito para a interface eletrodo-eletrólito, a ligeira diminuição da j do pico A_1 quando comparada a diminuição da j do pico A_2 e C_2 , indica que o processo de transferência de carga envolvido na reação de eletro-oxidação do $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ é muito mais rápido que o processo de transferência de carga envolvido na reação de eletro-oxidação do EtOH.

Isso se deve ao fato de que o Ni(OH)_2 e NiOOH estão quimicamente ligados com a superfície do eletrodo, fazendo com que a energia de Gibbs deste processo faça ser mais rápido que a oxidação do EtOH por meio da reação química com o NiOOH [32]. Essa mesma conclusão pode ser alcançada a partir da análise dos perfis voltamétricos da Figura 28 correspondentes ao eletrodo de níquel em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ EtOH}$ coletados em uma faixa de velocidade de varredura de 10 a 125 mV s^{-1} a temperatura de -15°C , onde é observado que as j referentes aos processos de eletro-oxidação e redução do $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ aumentam significativamente com o aumento da ν , ao contrário da j da oxidação do EtOH.

As únicas mudanças claramente observadas nas j dos picos A_2 e C_2 são que em baixas velocidades de varredura ($\nu \leq 20 \text{ mV s}^{-1}$) o valor da j do pico C_2 volta a ser ligeiramente maior que o valor da j do pico A_2 . Isso se deve ao fato de que o intervalo de tempo para o processo de oxidação do EtOH em velocidades de varreduras superiores ($\nu \geq 30 \text{ mV s}^{-1}$) torna-se muito estreita, onde a fácil transferência de elétrons entre as moléculas do EtOH e os sítios catalíticos (Ni^{3+}) torna-se menos provável.

Outros sistemas, tais como a oxidação de isopropanol [56] e metanol [85] sobre eletrodo de níquel, também demonstraram que a velocidade de varredura não afeta consideravelmente a j da oxidação dos álcoois, mas exerce forte influência sobre as j dos picos anódico e catódico do par redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$.

Figura 28 – VCs do eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ EtOH}$ coletados em várias velocidades de varredura a -15°C .

4.3 Análises de FTIRS *in situ*

A análise de FTIRS *in situ* foi empregada para obter informações sobre o mecanismo da reação de eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ EtOH e 25°C .

Os espectros coletados durante a varredura linear do potencial estão apresentados na Figura 29. Desconsiderando as bandas largas próximas a 2700 e 1875 cm^{-1} associadas ao consumo de OH⁻ da solução por meio da EOR [92], e as outras duas bandas positivas em 1085 e 1045 cm^{-1} atribuídas à adsorção do etanol (estiramento C-O), que significa o consumo de etanol, devido à oxidação [93], podemos observar que as únicas bandas referentes à formação dos produtos estão concentradas em uma faixa de comprimento de onda de 1000 a 2000 cm^{-1} . Portanto, as bandas que apareceram nesta faixa de comprimento de onda foram identificadas.

A figura inserida mostra a ampliação da região de comprimento de onda de 1000 a 2000 cm^{-1} . As duas bandas em 1550 e 1415 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo COO⁻ dos íons acetato (CH₃COO⁻) [92–96]. Essas bandas começam a aparecer por volta de aproximadamente $1,37 \text{ V}$. Isso se deve ao fato de que a espécie ativa para oxidação do etanol em eletrodo de níquel é formada somente em potenciais elevados ($E \geq 1,3 \text{ V}$) e está de acordo com os resultados apresentados na seção 4.2.1. Também é possível observar uma banda discreta em 1350 cm^{-1} que corresponde à deformação simétrica das ligações C-H do grupo metil, o qual também significa a presença de acetato devido à oxidação do etanol na camada fina de solução entre a janela do infravermelho e a interface do eletrodo [93,96]. A variação da intensidade das bandas associadas ao acetato com o potencial é consistente com os resultados das medidas de VC (Figura 18). Paralelamente ao aumento da intensidade das bandas, densidades de correntes mais altas são obtidas.

Vale ressaltar que não foram observadas bandas nos comprimentos de onda característicos de CO (1850 ou 2060 cm^{-1}) e CO₂ (2342 cm^{-1}), o que pode indicar que não ocorreu uma adsorção dissociativa do etanol ou não ocorre na faixa de potencial do estudo. No entanto, pode-se verificar ainda, que a banda em 1415 cm^{-1} associada anteriormente ao modo de estiramento simétrico do grupo COO⁻ dos íons acetato, aumenta discretamente com o aumento do potencial, o que pode ser associado a oxidação completa do etanol a carbonato CO₃²⁻ (1390 cm^{-1}) e não a CO₂, uma vez que a reação ocorre em solução de pH fortemente básico (pH = 14) [93].

Figura 29 – Espectros de FTIRS *in situ* da eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni policristalino em solução de $1,0 \text{ molL}^{-1}$ NaOH na presença de $0,5 \text{ molL}^{-1}$ EtOH, obtidos na faixa de potencial entre 1,12 a 1,57 V em velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} ($T = 25^\circ\text{C}$).

A fim de observar o comportamento das bandas associadas à formação de acetato em um potencial fixo, utilizou-se de medidas de cronoamperometria mantendo o potencial em 1,37 V por 30 minutos. A Figura 30 apresenta apenas os espectros para os primeiros 10 minutos de reação, visto que não houve surgimento de novas bandas, tendo como única característica o aumento das intensidades das bandas com o aumento do tempo.

De acordo com alguns dados da literatura [55,62,63] e os resultados das análises de FTIRS *in situ* apresentados neste estudo, pode ser sugerido o mecanismo para a reação de eletro-oxidação do EtOH, conforme representado na Figura 31. Embora as análises de FTIRS *in situ* não tenham detectado a formação do acetaldeído, é bem provável que o etanol seja oxidado a ácido acético via acetaldeído. A maior parte do acetaldeído é oxidado a ácido acético, porque a velocidade de oxidação do acetaldeído é mais rápida do que a do etanol. Nesta proposta do caminho reacional a ligação C-C permanece intacta, visto que esses dados por si só não são suficientes para comprovar se o aumento da intensidade da banda em 1415 cm^{-1} é realmente um reflexo da formação de CO_3^{2-} .

Figura 30 – Espectros de FTIRS *in situ* da eletro-oxidação do EtOH sobre eletrodo de Ni em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ EtOH, em $1,37 \text{ V}$, nos primeiros (A) 5 segundos, (B) 5 minutos e (C) 10 minutos ($T = 25^\circ\text{C}$).

Figura 31 – Proposta de mecanismo da EOR sobre eletrodo de Ni policristalino nas condições do estudo.

Capítulo V
Conclusões e
perspectiva futura

5.1 Conclusões

Nesta contribuição, o mecanismo e a cinética da reação de eletro-oxidação do etanol utilizando um eletrodo de Ni foram investigados em condições experimentais bem definidas, que incluíram a influência da variação da concentração do EtOH, potencial final da varredura anódica, temperatura da solução, e variação de velocidade de varredura. Os dados de voltametria cíclica obtidos a partir destes experimentos foram comparados com estudos anteriores para produzir as seguintes conclusões:

- ❖ A reação de eletro-oxidação do etanol ocorre por meio de um mecanismo envolvendo uma reação química entre a molécula do EtOH e as espécies β -NiOOH formadas sobre a superfície do eletrodo em $E \geq 1,3$ V como descrito anteriormente na literatura. No entanto, esse mecanismo não explica o comportamento desta reação em todas as condições experimentais.
- ❖ O aumento [EtOH] afeta a j da oxidação do EtOH. Houve uma relação linear da j de oxidação do EtOH como função da [EtOH] em uma faixa de concentração entre 0,01 a 0,2 mol L⁻¹, onde a etapa determinante da velocidade da reação é governada por um processo de difusão. Por outro lado, em concentrações superiores a 0,2 mol L⁻¹ esta reação passou a ser governada por um processo de transferência de carga.
- ❖ A diminuição da temperatura afetou a cinética da reação de eletro-oxidação do EtOH, diminuindo a j e provocando um deslocamento do potencial de início da reação de eletro-oxidação do EtOH para potenciais mais positivos. Porém, foi possível observar a partir das características dos perfis voltamétricos na ausência e presença do EtOH, que mesmo em condições adversas ($T = -15$ °C) esta reação de eletro-oxidação continuou prosseguindo.
- ❖ No potencial de início da reação de eletro-oxidação do EtOH, o valor de E_a encontrado mostrou ser característico de uma reação controlada por um processo de difusão, enquanto que o valor de E_a obtido no potencial de pico da oxidação do EtOH foi típico de uma reação controlada por um processo de transferência de carga.
- ❖ A j da oxidação do etanol não é afetada pela velocidade de varredura do potencial. Por outro lado, a velocidade de varredura do potencial tem uma influência considerável sobre as características voltamétricas referentes à formação e redução do β -NiOOH.

As análises de FTIRS *in situ* mostraram que a eletro-oxidação do EtOH usando um eletrodo de Ni converte de forma seletiva este álcool ao seu ácido carboxílico correspondente (ácido acético).

Portanto, o eletrodo de Ni se mostrou interessante no estudo de moléculas que envolvem mecanismos complexos, como o etanol, para esclarecer aspectos fundamentais deste processo, como também pode ser aplicado a processos eletroquímicos orgânicos para a interconversão de grupos funcionais simples, tal como a conversão de um álcool a um ácido carboxílico.

5.2 Perspectiva futura

Até o momento, não há registro na literatura especializada a respeito de estudos do mecanismo da reação de eletro-oxidação de moléculas orgânicas sobre superfícies modelo de níquel. Uma proposta interessante, do ponto de vista fundamental, seria investigar a oxidação de pequenas moléculas orgânicas contendo de 1 a 3 átomos de carbono, tais como metanol, etanol, etileno glicol, e glicerol, sobre superfícies monocristalinas de baixos índices de Miller, como Ni(100), Ni(110) e Ni(111).

Referências

- [1] STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 295–304, 2002.
- [2] MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, p. 1–35, 2011.
- [3] HAMELIN, J.; AGBOSSOU, K.; LAPERRIÈRE, A.; LAURENCELLE, F.; BOSE, T. K. Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications. **International Hydrogen Energy**, v. 26, p. 625–629, 2001.
- [4] WANG, M. Fuel choices for fuel-cell vehicles: well-to-wheels energy and emission impacts. **Journal of Power Sources**, v. 112, p. 307–321, 2002.
- [5] CHU, D.; JIANG, R.; GARDNER, K.; JACOBS, R.; SCHMIDT, J.; QUAKENBUSH, T.; STEPHENS, J. Polymer electrolyte membrane fuel cells for communication applications. **Journal of Power Sources**, v. 96, p. 174–178, 2001.
- [6] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538–546, 2000.
- [7] GONZALEZ, E. R.; TICIANELI, E. A. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, p. 268–272, 1989.
- [8] McLEAN, G. F.; NIET, T.; PRINCIE-RICHARD, S.; DJILALI, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 507–526, 2002.
- [9] SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, p. 648–654, 2004.
- [10] XIA, X. H.; LIESS, H. -D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233–240, 1997.
- [11] LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 10446–10456, 2009.
- [12] SEWERYN, J.; LEWERA, A. High selectivity of ethanol electrooxidation to carbon dioxide on platinum nanoparticles in low temperature polymer electrolyte membrane direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 129–134, 2014.

- [13] LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, p. 92–104, 2010.
- [14] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 439–446, 2004.
- [15] PARSONS, R. VANDERNOOT, T. The oxidation of small organic molecules A survey of recent fuel cell related research. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 257, p. 9–45, 1998.
- [16] SANTASALO-AARNIO, A.; KWON, Y.; AHLBERG, E.; KONTTURI, K.; KALLIO, T.; KOPER, M. T. M. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 466–469, 2011.
- [17] OLIVEIRA, V. L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56–62, 2013.
- [18] GOMES, J. F.; DE PAULA, F. B. C.; GASPAROTTO, L. H. S.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 88–93, 2012.
- [19] CHRISTENSEN, P. A. HAMNETT, A. The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: an in situ FTIR study. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 260, p. 347–359, 1989.
- [20] YU, E. H.; SCOTT, K. Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 248–256, 2004.
- [21] HOTZA, D.; DA COSTA J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915–4935, 2008.
- [22] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315–321, 2005.
- [23] LAMY, C.; LIMA, A.; LeRHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. - M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283–296, 2002.
- [24] JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365–372, 2010.

- [25] SIMÕES, F. C.; DOS ANJOS, D. M.; VIGIER, F.; LÉGER, J. -M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A. R.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 1–10, 2007.
- [26] RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. -M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6997–7006, 2007.
- [27] SONG, S.; TSIKAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 187–193, 2006.
- [28] MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27–31, 2005.
- [29] SPENDELOW, J. S.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 2654–2675, 2007.
- [30] LIANG, Z. X.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; ZHU, L. D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2203–2208, 2009.
- [31] WACHS, I. E.; MADIX, R. J. The oxidation of ethanol on Cu(1 10) and Ag(1 10) catalysts. **Applications of Surface Science**, v. 1, p. 303–328, 1978.
- [32] EL-SHAFAEI, A. A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 89–95, 1999.
- [33] ZHOU, W. J.; SONG, S. Q.; LI, W. Z.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; KONTOU, S.; POULIANITIS, K.; TSIKAKARAS, P. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 175, p. 797–803, 2004.
- [34] LAMY, C.; COUTANCEAU, C. Electrocatalysis of alcohol oxidation reactions at platinum group metals. In: LIANG, Z. -X.; ZAO, T. S. **Catalysts for alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, n. 6, p. 1-70.
- [35] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81–89, 2004.
- [36] PAINTER, R. M.; PEARSON, D. M.; WAYMOUTH, R. M. Selective catalytic oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 9456–9, 2010.

- [37] CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATENET, M.; LIMA, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 56–65, 2012.
- [38] NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 8294–8298, 2012..
- [39] PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 527–529, 2011.
- [40] KUTZ, R. B.; BRAUNSCHWEIG, B.; MUKHERJEE, P.; BEHRENS, R. L.; DLOTT, D. D.; WIECKOWSKI, A. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, v. 278, p. 181–188, 2011.
- [41] SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2415–2422, 2005.
- [42] SANTOS, V. P.; DEL COLLE, V.; DE LIMA, R. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. FTIR study of the ethanol electrooxidation on Pt(100) modified by osmium nanodeposits. **Langmuir**, v. 20, p. 11064–11072, 2004.
- [43] WANG, H. -F.; LIU, Z. -P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: new transition-state searching method for resolving the complex reaction network. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 10996–11004, 2008.
- [44] ZHANG, Z.; XIN, L.; SUN, K.; LI, W. Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 12686–12697, 2011.
- [45] BIANCHINI, C.; SHEN, P. K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4183–4206, 2009.
- [46] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25–300 °C. **Corrosion Science**, v. 39, p. 969–980, 1997.
- [47] BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, p. 1079–1087, 1966.
- [48] GUZMÁN, R. S. S.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Non-equilibrium effects in the nickel hydroxide electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 9, p. 183–189, 1979.
- [49] VISSCHER, W.; BARENDRECHT, E. Anodic oxide films of nickel in alkaline electrolyte. **Surface Science**, v. 135, p. 436–452, 1983.

- [50] GÖRANSSON, G. **Electrocatalytic activity of Ni hydroxides with Zn or Co in the Ni Matrix**. 2014. 109 f. Tese (Doutorado em ciências) – Departamento de química e biologia molecular, Gothenburg, 2014
- [51] GUZMÁN, R. S. S.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Rate Processes Related to the Hydrated Nickel Hydroxide Electrode in Alkaline Solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v.125, p. 1578–1587, 1978.
- [52] MacARTHUR, D. M. The Hydrated Nickel Hydroxide Electrode Potential Sweep Experiments. **Journal of Electrochemical Society**, v. 117, p. 422–426, 1970.
- [53] OLIVA, P.; LAURENT, J. F.; DANAY, B.A.; DELMAS, C.; BRACONNIER, J.J.; FIEVET, F. DE GUIBERT, A. REVIEW OF THE STRUCTURE AND THE ELECTROCHEMISTRY. **Journal of Power Sources**, v. 8, p. 229–255, 1982.
- [54] GABALY F. E.; McCARTY, K. F.; BLUHM, H.; McDANIEL, A. H. Oxidation stages of Ni electrodes in solid oxide fuel cell environments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 8334–8341, 2013.
- [55] FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, p. 39–49, 1971.
- [56] VAN DRUNEN, J.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, B.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical oxidation of isopropanol using a nickel foam electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 716, p. 120–128, 2014.
- [57] SKOWRÓNSKI, J. M.; WAZNY, A. Nickel foam-based Ni(OH)₂/NiOOH electrode as catalytic system for methanol oxidation in alkaline solution. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 9, p. 345–351, 2006.
- [58] MOTHEO, A. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; KOKOH, K.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrooxidation of benzyl alcohol and benzaldehyde on a nickel oxy-hydroxide electrode in a filter-press type cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 1035–1041, 2006.
- [59] KOWAL, A.; PORT, S.N.; NICHOLSB, R.J. Nickel hydroxide electrocatalysts for alcohol oxidation reactions: an evaluation by infrared spectroscopy and electrochemical methods. **Catalysis Today**, v. 38, p. 483–492, 1997.
- [60] ROBERTSON, P. M. On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: mechanistic aspects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 111, p. 97–104, 1980.
- [61] VÉRTES, G.; HORÁNYI, G. Some problems of the kinetics of the oxidation of organic compounds at oxide-covered nickel electrodes. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 52, p. 47–53, 1974.

- [62] MOTELO, A. J.; Electrochemical study of ethanol oxidation on nickel in alkaline media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 5, p. 161–165, 1994.
- [63] FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes. **Journal of the Chemical Society**, Perkin II, p. 1396–1403, 1971.
- [64] ASSIS, J. B. **Catalisadores ternários a base de Ni, Co e Fe para eletro-oxidação de glicerol**. 2013. 88 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [65] ALSABET, M.; GRDEN, M.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 2: formation of β -Ni(OH)₂ and NiO in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 136–147, 2013.
- [66] GRDEN, M.; KLIMEK, K. EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 122–131, 2005.
- [67] MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1385–1391, 1994.
- [68] IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, p. 271–340, 1997.
- [69] SIMPRAGA, R. CONWAY, B. E. Realization of monolayer levels of surface oxidation of nickel by anodization at low temperatures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 280, p. 341–357, 1990.
- [70] BURKE, L. D.; TWOMEY, T. A. M. Voltammetric behaviour of nickel in base with particular reference to thick oxide growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 162, p. 101–119, 1984.
- [71] CUESTA, A.; GUTIÉRREZ, C. Study by fourier transform infrared spectroscopy of the adsorption of carbon monoxide on a nickel electrode at pH 3 - 14. **Langmuir**, v. 14, p. 3397–3404, 1998.
- [72] JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTĖ, J.; VILKAUSKAITĖ, R.; JASULAITIENĖ, V. Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 1469–1479, 2008.
- [73] MEDWAY, S. L.; LUCAS, C. A.; KOWAL, A.; NICHOLS, R. J.; JOHNSON, D. In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 587, p. 172–181, 2006.
- [74] BEDEN, B.; FLONER, D.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. A voltametric study of the formation of hydroxides and oxyhydroxides on nickel single crystal electrodes in contact with an alkaline solution. **Surface Science**, v. 162, p. 822–929, 1985.

- [75] OLIVEIRA, V. L. **Estudos da atividade de catalisadores a base de níquel, suportados em carbono, para a eletrooxidação do glicerol**. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [76] HAJJIZADEH, M.; JABBARI, A. HELI, H.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A.; SHAFIEE, A.; KARIMIAN, K. Electrocatalytic oxidation and determination of deferasirox and deferiprone on a nickel oxyhydroxide-modified electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 373, p. 337–348, 2008.
- [77] MAO, Z.; DE VIDTS, P.; WHITE, R.E.; NEWMAN, J. Theoretical Analysis of the Discharge Performance of a NiOOH/H₂ Cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, p. 54–64, 1994.
- [78] KIM, M. -S.; KIM, K. -B. A study on the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 507–511, 1998.
- [79] ZHANG, C.; PARK, S. -M. The anodic oxidation of nickel in alkaline media studied by spectroelectrochemical techniques. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, p. 2966–2970, 1987.
- [80] BARRAL, G.; MAXIMOVITCH, S.; NJANJO-EYOKE, F. Study of electrochemically formed Ni(OH)₂ layers by EIS. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1305–1311, 1996.
- [81] MEIER, H. G.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. The influence of temperature on the current peak multiplicity related to the nickel hydroxide electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 10, p. 611–621, 1980.
- [82] OPALLO, M.; PROKOPOWICZ, A. Low temperature study of nickel hydroxide electrode in frozen electrolyte. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 737–740, 2003.
- [83] WEININGER, J.L.; BREITER, M.W. Effect of crystal structure on the anodic oxidation of nickel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 110, p. 484–490, 1963.
- [84] VISINTIN, A.; TRIACA, W. E.; ARVIA, A. J. A phenomenological approach to hydrous nickel oxide electrodes prepared by applying periodic potential routines. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 493–502, 1996.
- [85] JAFARIAN, M.; BABAEI, M.; GOBAL, F.; MAHJANI, M.G. Electro-oxidation of alcohols on nickel dispersed in poly-o-aminophenol modified graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 652, p. 8–12, 2011.
- [86] KUMAR, L. V.; NTIM, S.A.; SAE-KHOW, O.; JANARDHANA, C.; LAKSHMINARAYANAN, V.; MITRA, S. Electro-catalytic activity of multiwall carbon nanotube-metal (Pt or Pd) nanohybrid materials synthesized using microwave-induced reactions and their possible use in fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 40–46, 2012.

- [87] DE GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1775–1779, 1994.
- [88] AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M.A.M.; AHMAD, M.N.M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite : a kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 6–13, 2005.
- [89] PARPOT, P.; KOKOH, K. B.; BEDEN, B.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of saccharose alkaline medium in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 1679–1683, 1993.
- [90] BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O’CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 458–65, 2011.
- [91] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 98–103, 2006.
- [92] CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W.; HAMNETT, A. An *in situ* FTIR spectroscopic study of the electrochemical oxidation of ethanol at a Pb-modified polycrystalline Pt electrode immersed in aqueous KOH. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 17268–17276, 2013.
- [93] ZHOU, Z. -Y.; WANG, Q.; LIN, J. -L.; TIAN, N.; SUN, S. -G. *In situ* FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7995–7999, 2010.
- [94] FANG, X.; WANG, L.; SHEN, P. K.; CUI, G.; BIANCHINI, C. An *in situ* Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1375–1378, 2010.
- [95] DE LIMA, R. B.; VARELA, H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. **Gold Bulletin**, v. 41, p. 15–22, 2008.
- [96] BEYHAN, S.; UOSAKI, K.; FELIU, J.M.; HERRERO, E. Electrochemical and *in situ* FTIR studies of ethanol adsorption and oxidation on gold single crystal electrodes in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 707, p. 89–94, 2013.