A TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETROQUÍMICA DE VARREDURA APLICADA À ANÁLISE DE MATERIAIS DESTINADOS AO ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Giancarlo Cantaluppi Silvestri de Freitas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

Prof. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha, D. Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.

Dr^a Maria Helena Troise Frank, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2007

FREITAS, GIANCARLO CANTALUPPI SILVESTRI

A Técnica de Microscopia Eletroquímica de Varredura Aplicada à Análise de Materiais Destinados ao Armazenamento de Hidrogênio [Rio de Janeiro] 2007

XVII, 95 pp., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Microscopia Eletroquímica de Varredura 2. Hidrogênio 3. Platina 4. Paládio

I.COPPE/UFRJ II.Título (série)

À minha esposa, companheira e amiga, pelo apoio incondicional à minha idéia de cursar a pós-graduação na Coppe.

Aos meus sogros pela paciência e pelos sábios conselhos nas horas difíceis.

"Se você pensa que pode,
ou pensa que não pode,
de qualquer forma você
tem razão."

Henry Ford

Agradecimentos

Aos meus pais, que desde cedo me mostraram a importância e o valor do estudo, e me proporcionaram as condições necessárias para que eu chegasse até aqui. Aos meus irmãos, pelo ombro amigo que nunca faltou, e pelas constantes palavras de incentivo.

Ao professor Paulo Emílio Valadão de Miranda, por ter me recebido de braços abertos e pela confiança em mim depositada, apesar das dificuldades que encontrei ao longo do curso.

Ao Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pelo grande apoio que recebi ao poder contar com sua experiência e pelos importantes fundamentos de eletroquímica e eletrometalurgia transmitidos na sua disciplina de Processos Eletrolíticos.

Ao Prof. José da Rocha Miranda Pontes, pela amizade, consideração e tempo dedicados a mim, pelos conhecimentos transmitidos na disciplina de Fenômenos de Transferência — que muito me auxiliaram na compreensão dos conceitos teóricos necessários ao desenvolvimento desta dissertação — e pelo apoio imprescindível no uso do editor LaTeX 2_ε.

Aos Profs. José Carlos Pinto e Príamo Albuquerque de Melo, do Programa de Engenharia Química da Coppe, pelos conhecimentos transmitidos durante as respectivas disciplinas e pela consideração a mim deferida.

Ao Prof. Gilmar Clemente Silva, da Universidade Federal Fluminense, pelo apoio e orientação prestados durante o período em que integrou o Laboratório de Hidrogênio, os quais foram decisivos para a elaboração desta dissertação.

Aos amigos Victor Gardelha, André, Gustavo, Edvaldo e Aurélio e às amigas Iranildes, Glória, Laissa, Isabel e Bianca pelo apoio durante os experimentos ou durante a elaboração da dissertação e pelo constante incentivo. Aos demais amigos e amigas do Departamento de Metalurgia e Materiais, pelos bons momentos em que passamos juntos.

À aluna de graduação Flábia R. S. Carvalho, pelo importantíssimo apoio ao trabalhar junto comigo, nos finais de semana, na etapa final dos experimentos, sem o qual eu não teria conseguido terminar o presente trabalho.

Aos funcionários do Departamento, pessoal de suporte e apoio geral, meus sinceros agradecimentos.

À Coordenadoria dos Programas de Pós-graduação em Engenharia e ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, que me proporcionaram todos os meios necessários à consecução deste trabalho, e pelo seu alto grau de profissionalismo.

Agradeço todos aqueles não citados nominalmente mas que, de uma forma ou de outra, tornaram possível essa realização.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

A TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETROQUÍMICA DE VARREDURA APLICADA À ANÁLISE DE MATERIAIS DESTINADOS AO ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Giancarlo Cantaluppi Silvestri de Freitas

Março/2007

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A técnica de microscopia eletroquímica de varredura (MEqV) envolve a medida de corrente através do uso de um microeletrodo quando este é mantido estático ou movimentado numa solução nas vizinhanças de um substrato. Estes substratos, que podem ser superfícies sólidas de natureza condutora ou não (vidro, metal, polímero, material biológico) ou líquidos (mercúrio, óleo), perturbam a resposta eletroquímica do microeletrodo e esta perturbação fornece informações sobre a natureza e as propriedades do substrato.

Neste trabalho a técnica acima foi usada para estudar a interação do hidrogênio com materiais metálicos, objetivando desenvolver nova metodologia para analisar o seu armazenamento em materiais sólidos. Paládio metálico foi usado como amostra-modelo para este estudo. O estudo foi feito utilizando o microscópio eletroquímico de varredura em modo retroalimentação, no qual o microeletrodo é necessariamente mantido num potencial que proporciona a redução em estado estacionário de prótons. Quando o microeletrodo é posicionado a uma grande distância do substrato a redução de prótons não é influenciada pela presença do substrato, mas quando o microeletrodo está próximo do substrato sua corrente é perturbada pelas reações químicas que ocorrem na superfície do substrato.

Observou-se que materiais fracamente absorvedores de hidrogênio causam um aumento na corrente limite do microeletrodo, o que está de acordo com a literatura. Foi observado também que materiais altamente absorvedores causam uma diminuição naquela corrente, e quando estes materiais se encontram praticamente saturados de hidrogênio a corrente limite volta a aumentar.

Assim, através da medida da variação da corrente do microeletrodo foi possível diferenciar materiais fracamente absorvedores de hidrogênio daqueles que possuem grande capacidade de armazenamento.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY APPLIED TO THE ANALYSIS OF HYDROGEN STORAGE MATERIALS

Giancarlo Cantaluppi Silvestri de Freitas

March/2007

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Scanning electrochemical microscopy (SECM) involves the measurement of Faradaic currents with the aide of a small probe tip when this is kept static or put into motion in an electrolyte very close to the neighborhoods of a substrate. The substrate, which can be solid surfaces of different types (glass, metal, polymer, biological materials) or liquids (mercury, oil), disturbs the tip signal in a characteristic way and this disrturbance supplies information about the nature and the properties of the substrate.

This work was devoted to study the interaction of hydrogen with metallic materials with the objective of developing a new methodology for analysing the hydrogen storage in solid materials. Metallic palladium was used as a model-sample for this study. The study applied the scanning electrochemical microscope in feedback method, in which the microelectrode necessarily is kept in a potential that provides the steady state reduction of protons. When the microelectrode is far from the substrate the reduction of protons is not influenced by the presence of the substrate, but when the microelectrode approaches the substrate the faradaic current is disturbed by the chemical reactions that occur on the surface of the substrate.

It was observed that materials with small capacity to absorb hydrogen lead to an increase in the microelectrode limit current, which is in accordance with the literature. It was also observed that materials with a high capacity to absorb hydrogen cause a reduction in the limit current, and when these materials approach saturation with hydrogen the limit current increases once again. Thus, through the measurement of the variation of the faradaic current of the microelectrode, it was possible to discriminate materials among those with small and high capacities to absorb hydrogen.

Sumário

1 Introdução **1**

1.1 Microscopia Eletroquímica de Varredura 2

1.1.1 Princípios Gerais 2

1.1.2 Microeletrodos 2

1.1.3 Instrumentação 5

1.1.4 Modos de Operação 6

1.1.5 Curvas de Aproximação Microeletrodo–Substrato 9

1.2 Aspectos Gerais da Reação Sólido-Gás 9

1.2.1 A Reação Metal-Gás 10

1.2.2 Adsorção e Dessorção 11

1.2.3 Quimissorção e Fisissorção 12

1.3 Interação Hidrogênio-Metal 13

1.3.1 Aspectos Gerais 13

1.3.2 Adsorção e Dessorção de Hidrogênio em Metais 14

1.3.3 Processos Eletrocatalíticos 14

1.3.4 Absorção de Hidrogênio por Materiais 15

1.3.4.1 Paládio 15

1.3.4.2 Ligas e Hidretos 16

2 Materiais e Métodos **17**

2.1 Introdução 17

2.2 Preparação dos Microeletrodos 17

2.2.1 Procedimento de Polimento dos Microeletrodos 19

2.3 Preparação dos Substratos 20

2.3.1 Procedimento de Lixamento dos Substratos 20

2.3.2 Procedimento de Polimento dos Substratos 22

2.3.3 Substrato de Platina . . . 23
2.3.4 Substrato de Paládio . . . 23
2.4 O Microscópio CHI900 e seus Acessórios . . . 24
2.4.1 Especificações do Microscópio CHI900 . . . 25
2.4.2 Eletrodos de Referência . . . 25
2.4.3 Montagem da Célula Eletroquímica . . . 25
2.4.4 Microscópios Óptico Utilizados . . . 26
2.5 Medidas Eletroquímicas . . . 26
2.6 Convenção dos Gráficos e dos Sinais . . . 27

3 Formulação do Problema de MEqV **29**
3.1 Introdução . . . 29
3.2 Retroalimentação de Reação Heterogênea de Primeira Ordem . . . 29
3.3 Simplificações do Problema Geral . . . 31
3.3.1 As Condições de Estado Estacionário . . . 32
3.3.2 Processos Estacionários Controlados por Difusão . . . 32

4 Resultados **34**
4.1 Introdução . . . 34
4.2 Experimentos em Meio Básico . . . 34
4.3 Experimentos em Meio Neutro . . . 37
4.4 Experimentos em Meio Ácido . . . 39
4.4.1 Substrato de Platina em Solução de Ácido Clorídrico . . . 39
4.4.2 Substrato de Platina em Solução de Ácido Sulfúrico . . . 42
4.4.3 Substrato de Paládio em Solução de Ácido Sulfúrico . . . 45
4.4.4 Hidrogenação do Substrato de Paládio em Ácido Sulfúrico . . . 47

5 Discussão **50**
5.1 Introdução . . . 50
5.2 Análise dos Resultados: Meio Básico e Neutro . . . 50
5.3 Análise dos Resultados em Meio Ácido . . . 52
5.3.1 Substrato de Platina em Solução de Ácido Sulfúrico . . . 54
5.3.2 O Substrato de Paládio . . . 55

6 Conclusões **57**

7 Propostas para Trabalhos Futuros **59**

Referências Bibliográficas **60**

A Experimentos em Eletrólito Não Aquoso **65**

A.1 Eletroquímica em Meio Não Aquoso 65

A.1.1 Generalidades 65

A.1.2 Cuidados Adicionais com Produtos Orgânicos 67

A.1.3 O Solvente Dimetilsulfóxido 67

A.1.4 O Sistema Mediador Benzoquinona–Hidroquinona 68

B Revestimento da Liga de Magnésio **75**

B.1 Ligas de Magnésio Utilizadas como Substrato 75

C Preparação das Soluções **79**

C.1 Solução de Hidróxido de Potássio 79

C.2 Solução de Sulfato de Sódio 79

C.3 Solução de Ácido Sulfúrico 80

C.4 Solução de Ácido Clorídrico 80

C.5 Solução de Hidroquinona em DMSO 81

Lista de Figuras

1.1 Diagrama esquemático de um microeletrodo 3
1.2 Voltamograma cíclico de um microeletrodo 4
1.3 Microscópio Eletroquímico de Varredura 5
1.4 Ilustração dos transdutores e dos suportes do CHI900 7
1.5 Modos diferentes de operação de um microeletrodo 8
1.6 Curva de aproximação para um substrato condutor. 9
1.7 Curva de aproximação para um substrato isolante. 10
1.8 Etapas da reação metal-gás aplicadas ao hidrogênio 13

2.1 Microeletrodo visto lateralmente (aumento de 50 vezes) 18
2.2 Microeletrodo - fio de platina e cola de prata (aumento de 50 vezes) 18
2.3 Microeletrodo de 25 μm com polimento adequado (aumento de 500X) . . . 19
2.4 Microeletrodo de 25 μm com polimento adequado (aumento de 2000X) . . . 19
2.5 Microeletrodo de 10 μm com polimento inadequado (aumento de 500X) . . 19
2.6 Diferentes tipos de substratos e seu tamanho comparativo 21
2.7 Substrato de platina após lixamento (aumento de 50 vezes) 21
2.8 Substrato de platina após polimento inicial (aumento de 50 vezes) 21
2.9 Substrato de platina após polimento final (aumento de 50 vezes) 22
2.10 Substrato de platina pronto para o uso (aumento de 50 vezes) 22
2.11 Substrato de paládio sem tratamento superficial (aumento de 50 vezes) . . . 23
2.12 Substrato de paládio após tratamento inicial (aumento de 50 vezes) 23
2.13 Substrato de paládio pronto para o uso (aumento de 200 vezes) 23
2.14 Microscópio eletroquímico montado sobre a bancada. 24
2.15 Microscópio eletroquímico com gaiola de Faraday aberta 24
2.16 Célula de teflon vista por baixo. 26
2.17 Suporte da célula de teflon, fabricado em aço inox. 26
2.18 Célula de teflon montada sobre suporte de aço inox. 26

2.19 Conjunto célula-suporte montado sobre a mesa do microscópio. 26
2.20 Sistema gráfico para apresentação de dados eletroquímicos 28

3.1 Geometria e parâmetros que definem o problema da difusão em MEqV . . . 30
3.2 Simulação da curva normalizada de retroalimentação positiva 33
3.3 Simulação da curva normalizada de retroalimentação negativa 33

4.1 Células de teflon 35
4.2 Voltamograma cíclico do substrato de Pt em solução básica 35
4.3 Voltamograma cíclico do microeletrodo de Pt em solução básica 36
4.4 Curva de aproximação microeletrodo-substrato em solução básica 36
4.5 Novas curvas de aproximação em solução básica 37
4.6 Voltamograma cíclico do substrato de Pt em solução neutra 38
4.7 Voltamograma cíclico do microeletrodo de Pt em solução neutra 38
4.8 Curva de aproximação microeletrodo-substrato em solução neutra 39
4.9 Voltamograma cíclico do substrato de Pt em solução ácida 40
4.10 Primeiro voltamograma cíclico do microeletrodo de Pt em solução ácida . . . 40
4.11 Segundo voltamograma cíclico do microeletrodo de Pt em solução ácida . . . 41
4.12 Curva de aproximação microeletrodo-substrato em solução de HCl 41
4.13 Primeira curva amperométrica levantada em meio ácido 42
4.14 Segunda curva amperométrica levantada em meio ácido 42
4.15 Voltamograma cíclico (microeletrodo de platina) sem polimento 42
4.16 Voltamograma cíclico (microeletrodo de platina) após polimento 42
4.17 Voltamograma cíclico do microeletrodo de Pt em solução de H_2SO_4 43
4.18 Voltamograma cíclico do substrato de Pt em solução de H_2SO_4 43
4.19 Curvas de aproximação do microeletrodo de Pt em solução de H_2SO_4 44
4.20 Novos Experimentos em H_2SO_4 para microeletrodos de Pt 45
4.21 Novos voltamogramas cíclicos do microeletrodo de Pt em H_2SO_4 46
4.22 Voltamograma cíclico do substrato de Pd em H_2SO_4 46
4.23 Curvas de aproximação utilizando substrato de Pd em H_2SO_4 47
4.24 Curva de polarização catódica do substrato de paládio em H_2SO_4 48
4.25 Voltamograma cíclico do paládio antes e após a hidrogenação 49
4.26 Curvas de aproximação em substrato de hidreto de paládio 49

5.1 Aumento da corrente em função da formação do paládio 56

A.1 Fórmulas estruturais de alguns solventes orgânicos 66
A.2 Microscópio eletroquímico dentro da capela. 67
A.3 Visão aproximada do microscópio no interior da capela. 67
A.4 Reação de transformação da hidroquinona em benzoquinona 68
A.5 Primeiro voltamograma cíclico do microeletrodo em DMSO 70
A.6 Segundo voltamograma cíclico do microeletrodo em DMSO 70
A.7 Terceiro voltamograma cíclico do microeletrodo em DMSO 70
A.8 Primeiro voltamograma cíclico do substrato em DMSO 71
A.9 Segundo voltamograma cíclico do substratoo em DMSO 71
A.10 Terceiro voltamograma cíclico do substrato em DMSO 71
A.11 Primeiro voltamograma do microeletrodo em DMSO e hidroquinona 72
A.12 Segundo voltamograma do microeletrodo em DMSO e hidroquinona 72
A.13 Terceiro voltamograma do microeletrodo em DMSO e hidroquinona 72
A.14 Primeiro voltamograma do substrato em DMSO e hidroquinona 73
A.15 Segundo voltamograma do substrato em DMSO e hidroquinona 73
A.16 Terceiro voltamograma do substrato em DMSO e hidroquinona 74

B.1 Equipamento de *melt spinning* pertencente ao Labh2 76
B.2 Aspectos das fitas de Mg fabricadas por *melt spinning* 77
B.3 Liga de magnésio recoberta com filme fino de paládio 78
B.4 Liga de Magnésio recoberta com paládio exposta ao ácido sulfúrico 78
B.5 Liga de Magnésio recoberta com filme fino de paládio 78

Lista de Tabelas

2.1 Suspensões de alumina utilizadas no polimento dos substratos 22
2.2 Principais especificações do microscópio CHI900. 25
2.3 Diferentes tipos de eletrodos de referência utilizados. 25

4.1 Parâmetros usados nas curvas de aproximação obtidas em meio neutro. . . . 37
4.2 Parâmetros das curvas de aproximação obtidas em solução HCl 10 mM. . . . 40
4.3 Parâmetros das curvas de aproximação obtidas em solução de H_2SO_4. 44
4.4 Parâmetros das curvas de aproximação obtidas em solução de H_2SO_4. 45
4.5 Parâmetros das curvas de aproximação - substrato de paládio 47
4.6 Parâmetros das curvas de aproximação - hidreto de paládio 48

B.1 Composição química nominal das ligas estudadas. 75

C.1 Propriedades dos reagentes H_2SO_4 e Na_2SO_4. 80
C.2 Propriedades do reagente HCl. 81

Lista de Abreviaturas e Siglas

Labh2	Laboratório de Hidrogênio
MEqV	Microscopia Eletroquímica de Varredura
AN	Acetonitrila
CP	Carbonato de Propileno
DMF	Dimetil Formamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio

Lista de Símbolos

a	Raio do microeletrodo
c	Concentração de uma espécie química
d	Distância entre o microeletrodo e o substrato
D	Coeficente de difusão de uma espécie química
e^-	Elétron
F	Constante de Faraday
H_{ads}	Átomo de hidrogênio que foi adsorvido à superfície de um metal
$H_{(a)}$	Átomo de hidrogênio que foi quimissorvido à superfície de um metal
i_T	Corrente do microeletrodo
$i_{T,\infty}$	Corrente do microeletrodo a uma distância infinita do substrato
i_s	Corrente do substrato
I_T	Corrente do microeletrodo normalizada pela corrente limite ($I_T = i_T / i_{T,\infty}$)
J	Fluxo de uma espécie química
k	Constante de velocidade de uma reação química
K	Constante de velocidade normalizada pelo coeficiente de difusão
L	Razão entre a distância microeletrodo-substrato e o raio do microeletrodo (L=d/a)
M	Átomo de um metal
O	Espécie química eletroativa no estado oxidado
Q	Benzoquinona
QH_2	Hidroquinona
rg	Raio do revestimento do microeletrodo
R	Espécie química eletroativa no estado reduzido
RG	Razão entre o raio do revestimento e o raio do microfio
t	Tempo

Capítulo 1

Introdução

A técnica de microscopia eletroquímica de varredura (MEqV) envolve a medida de corrente através do uso de um microeletrodo (por exemplo, um eletrodo do tipo disco com raio entre 1 μm e 25 μm) quando este é mantido estático ou movimentado numa solução nas vizinhanças de um substrato. Estes substratos, que podem ser superfícies sólidas de diferentes tipos (vidro, metal, polímero, material biológico) ou líquidos (mercúrio, óleo), perturbam a resposta eletroquímica do microeletrodo e esta perturbação fornece informações sobre a natureza e as propriedades do substrato [1].

A técnica citada tem se mostrado útil no estudo de um número extenso de sistemas, desde os mais simples eletrólitos contendo uma única espécie eletroativa até sistemas biológicos complexos. Por ser muito versátil, a técnica pode ser usada para obter imagens topográficas de superfícies e para estudar a condutividade eletrônica, a atividade química e a atividade catalítica de um substrato [2]. Uma das primeiras aplicações da MEqV foi a detecção de diferenças na atividade eletroquímica de materiais heterogêneos, como superfícies formadas de carbono-ouro, cobre-chumbo e carbono-platina. Atualmente esta aplicação foi estendida para o uso na detecção de pontos precursores de corrosão e de sítios ativos em superfícies oxidadas, além também da análise da permeação e transporte através de filmes finos e membranas [3, 4, 5].

As medidas em MEqV são geralmente realizadas utilizando-se uma solução que contém uma espécie redox apropriada, sendo que esta espécie geralmente apresenta uma rápida reação de transferência de elétron, ou seja, a espécie redox utilizada pode ser considerada um sistema reversível Nernstiano, o qual serve de sistema mediador [2].

No presente trabalho a MEqV foi utilizada para estudar a interação do hidrogênio com alguns materiais metálicos, numa tentativa de caracterizar as diferentes reações de superfície no aspecto da adsorção/absorção, tendo em vista a importância deste fenômeno

na utilização do hidrogênio como combustível e no desenvolvimento de novos materiais para armazenamento de hidrogênio. Outras aplicações potenciais são a caracterização de sensores de hidrogênio e eletrodos de pilhas a combustível, ou seja, nas situações em que se deseja avaliar a interação do hidrogênio com algum tipo de material.

1.1 Microscopia Eletroquímica de Varredura

1.1.1 Princípios Gerais

Como ocorre nas microscopias de tunelamento e de força atômica, a microscopia eletroquímica de varredura opera pelo rastreamento de uma pequena sonda, tipicamente um microeletrodo, sobre uma superfície a ser mapeada, cujo sinal é uma corrente gerada pela eletrólise das espécies químicas em solução. Contudo, duas características distinguem a microscopia eletroquímica das técnicas citadas acima: a sensibilidade química da sonda e o uso da transformação de íons ou moléculas em solução como sinal para formação da imagem [6].

A teoria de funcionamento da microscopia eletroquímica de varredura é baseada na comunicação eletroquímica, ou retroalimentação, entre a superfície do substrato, que foi colocado num eletrólito contendo pelo menos um par mediador redox, e o microeletrodo. Se for aplicada uma diferença de potencial entre o substrato e o microeletrodo, o mediador experimentará uma reação redox e a corrente registrada dependerá da distância entre eles e da natureza condutora ou isolante do substrato [1].

O desenvolvimento da MEqV evoluiu a partir de trabalhos anteriores sobre o uso de um microeletrodo em eletroquímica e a aplicação de elementos piezoelétricos para o posicionamento preciso do mesmo em três dimensões [1]. O microscópio eletroquímico tem sido comparado a um radar químico de alta resolução onde uma espécie eletroquimicamente gerada na extremidade do microeletrodo difunde-se em direção ao substrato e interage com sua superfície [6].

1.1.2 Microeletrodos

A característica fundamental da eletroquímica é o uso da eletricidade para investigar as propriedades químicas de um dado sistema. Até recentemente, uma das maiores limitações dos pesquisadores era a incapacidade de fazer isto de forma pontual. As medidas eletroquímicas eram tomadas como uma média das propriedades eletroquímicas sobre uma

grande área superficial. O efeito de uma heterogeneidade superficial localizada era muito difícil de ser quantificado. Na verdade, uma parte muito importante da eletroquímica experimental consistia em como evitar estas heterogeneidades. Recentemente, no entanto, o surgimento de uma tecnologia de microfabricação permitiu a produção de eletrodos cada vez menores [6]. A figura 1.1 mostra o diagrama esquemático de um microeletrodo de disco com raio de 5 μm isolado por um revestimento de vidro com raio de 40 μm.

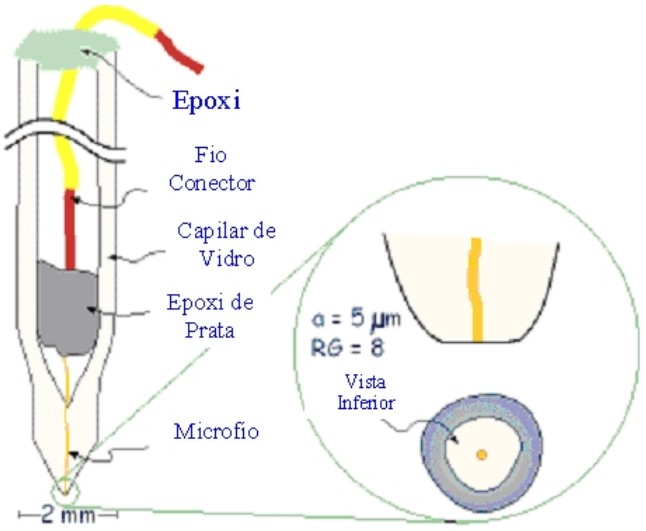


Figura 1.1: Diagrama esquemático de um típico microeletrodo de geometria planar (disco) revestido com vidro. O raio do disco (a) é de 5 μm e a razão entre o diâmetro do revestimento e o diâmetro do microfio é igual a 8 (extraído e adaptado de http://www.msstate.edu).

Se as dimensões geométricas de um eletrodo de trabalho para voltametria tornam-se progressivamente menores, o comportamento deste eletrodo se distancia do comportamento de eletrodos convencionais. Estas diferenças são causadas pela mudança nas condições do transporte de massa na solução em direção ao eletrodo e têm muitas implicações práticas importantes, tais como um decréscimo na queda ôhmica de potencial, um rápido estabelecimento do sinal de estado estacionário, um aumento de corrente devido à melhora do transporte de massa nas vizinhanças do eletrodo e um aumento na razão sinal-ruído [7].

Durante os anos 80, quando o desenvolvimento da microeletrônica tornou possível medir correntes muito pequenas, começaram os estudos e aplicações dos microeletrodos, impulsionados pelas necessidades da química analítica e da bioquímica. Eles têm sido construídos nas mais variadas geometrias, incluindo microdiscos, microcilindros e semiesferas, revestidos ou não. Para qualquer geometria, a fabricação de um microeletrodo não é trivial, envolvendo técnicas de manipulação e/ou técnicas de microlitografia usadas na fabricação

de circuitos integrados [7].

A figura 1.2 ilustra o resultado de um experimento de voltametria cíclica realizado com microeletrodo imerso numa solução não agitada que contém a espécie eletroativa **O**, com concentração **c**, além de um eletrólito de suporte que diminui a resistência da solução e garante que o transporte da espécie **O** para o eletrodo ocorre predominantemente por difusão. Quando a tensão aplicada ao microeletrodo se eleva(em valor absoluto), uma reação de redução, que tem como produto a espécie **R**, e pode ser representada por:

$$\mathbf{O} + ne^- \rightarrow \mathbf{R}$$

ocorre na sua extremidade, resultando em corrente que circula pelo circuito. O potencial do microeletrodo é medido em relação a um eletrodo de referência, e um gráfico da corrente que flui em função do potencial do microeletrodo é chamado de voltamograma [1].

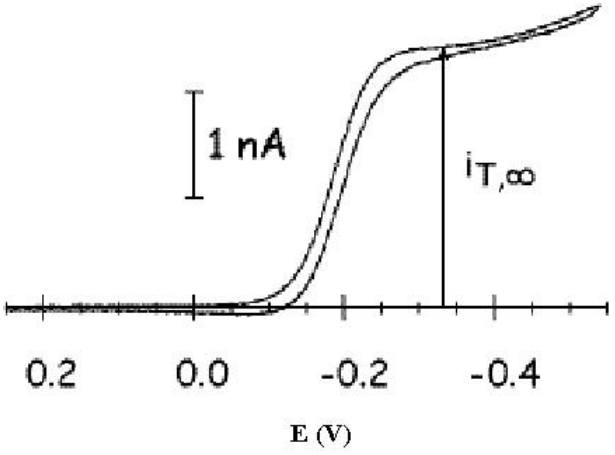


Figura 1.2: Voltamograma cíclico de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ obtido com o uso de um microeletrodo de raio 10 μm. A forma sigmoidal do gráfico indica que a corrente alcançou um valor estacionário (extraído e adaptado de http://www.msstate.edu).

A corrente gerada alcança um valor limite no qual o processo é totalmente controlado pela taxa de transporte de massa por difusão da espécie **O** para a superfície do eletrodo, onde a reação de redução diminui sua concentração para zero. Para um disco condutor de raio **a**, revestido por material isolante, a corrente em estado estacionário de um processo controlado por difusão quando o microeletrodo está infinitamente afastado da superfície é dada pela equação 1.1 [1]:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \tag{1.1}$$

onde **D** é o coeficiente de difusão da espécie **O**, **n** é o número de elétrons envolvidos na reação química, **c** é a concentração da espécie **O**, **a** é o raio do microeletrodo, **n** é o número

de elétrons envolvidos na reação química e **F** é a constante de Faraday. Uma vez que o fluxo por difusão da espécie **O** para um pequeno disco é muito grande (**Dc/a**), a corrente é relativamente imune a efeitos convectivos como a agitação da solução. A corrente gerada num pequeno disco também alcança o estado estacionário num tempo relativamente pequeno ($\mathbf{a^2/D}$), o que implica que um microeletrodo usado como elemento de varredura e movendo-se numa solução pode ser tratado como um sistema em estado estacionário. Adicionalmente, uma vez que as correntes que caracterizam os experimentos são essencialmente da ordem de picoampères, as quedas resistivas na solução durante a passagem de corrente são em geral desprezadas [1].

1.1.3 Instrumentação

A figura 1.3 ilustra, de forma geral, o microscópio eletroquímico de varredura conectado a um microcomputador. Um aspecto importante da instrumentação é o sistema de posicionamento, o qual inclui o transdutor de estágios e os motores controladores. Idealmente, estes elementos devem permitir à sonda mover-se a uma taxa desejada de varredura, da ordem de micrometros por segundo (μm/s), sobre um determinado raio de ação. Vários tipos de sondas são usadas em MEqV e, como regra geral, a vibração é minimizada fazendo com que as sondas e os seus suportes fiquem tão rigidamente acoplados quanto possível [1].

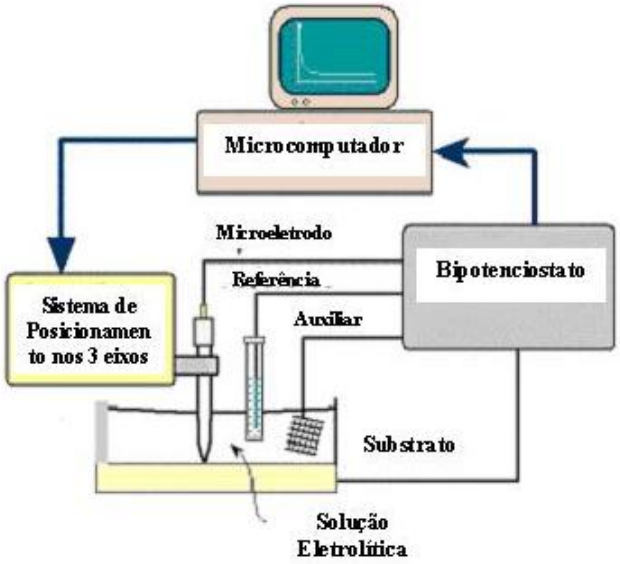


Figura 1.3: Diagrama esquemático de um microscópio eletroquímico de varredura acoplado ao sistema de aquisição de dados (extraído e adaptado de http://www.chinstruments.com).

Igualmente importante é o sistema de aquisição de dados, o qual começa com o uso de um potenciostato para amplificar o sinal da sonda, que depois é digitalizado por um conversor analógico-digital e guardado na memória do computador. Um software realiza a aquisição dos dados, para controlar o posicionamento do microeletrodo – devendo permitir o movimento independente nos três eixos cartesianos – e para apresentar e analisar os dados obtidos pelo equipamento [1].

Felizmente, em MEqV, todos os movimentos que os microeletrodos necessitam realizar podem ser decompostos de forma a se movimentar um eixo de cada vez, como movimentos típicos de varredura de uma linha, de uma tela, de uma espiral, ou qualquer outro conjunto arbitrário de movimentos. Todos estes casos podem ser tratados preparando-se uma lista seqüencial de movimentos. Cada ítem da lista contém o eixo, o sentido, a velocidade e se a aquisição de dados ocorrerá ou não. Pausas podem ser adicionadas à lista. O processamento seqüencial da lista produzirá o movimento [1].

O microscópio eletroquímico de varredura modelo CHI900, da CH Instruments, foi o primeiro instrumento comercial especificamente projetado para os ensaios de microscopia eletroquímica. Este modelo incluía a célula e o sistema de posicionamento ilustrados na figura 1.4, bem como um microcomputador, motores controladores e um bipotenciostato, adequado para voltametria analítica e capaz de amplificar sinais na faixa de picoampères. Filtros Bessel de segunda ordem ajustáveis conferem redução de ruído e evitam deformações devido à conversão analógico-digital. Durante a varredura da sonda, somente sinais potenciométricos ou amperométricos podem ser registrados [1].

1.1.4 Modos de Operação

A microscopia eletroquímica de varredura apresenta basicamente dois modos de operação em estado estacionário, o modo retroalimentação e o modo geração-coleta [1]. Os princípios gerais do modo retroalimentação são mostrados na figura 1.5.

No modo retroalimentação, o microeletrodo é necessariamente mantido num potencial que proporciona a eletrólise em estado estacionário de uma determinada espécie da solução. Quando o microeletrodo é posicionado a uma grande distância do substrato a eletrólise desta espécie não é influenciada pela presença do substrato, conforme ilustrado na figura 1.5.a, e a corrente limite é dada pela equação 1.1.

Quando o microeletrodo é posicionado próximo a um substrato isolante elétrico, como um pedaço de vidro ou plástico (figura 1.5.c), o substrato bloqueia parte da difusão

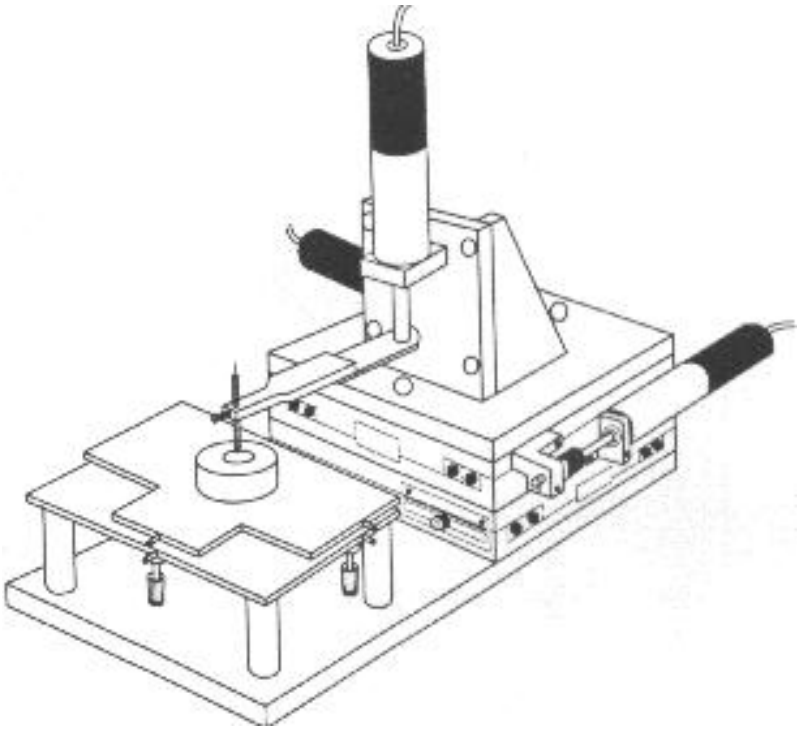
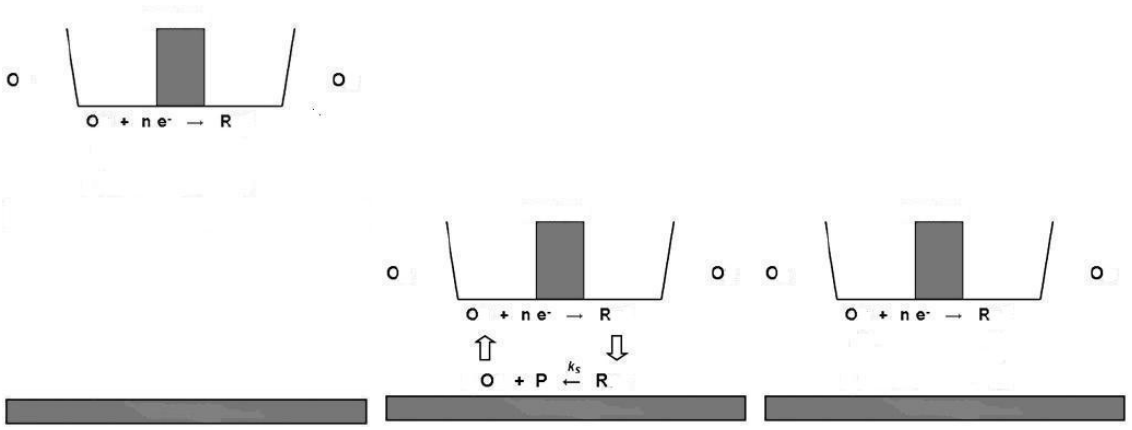


Figura 1.4: Ilustração dos transdutores e dos suportes (célula e microeletrodo) do microscópio eletroquímico de varredura, modelo CHI900, produzido e comercializado pela CH Instruments. (Extraído de http://www.chinstruments.com)

da espécie O para o microeletrodo e a corrente irá ser menor que o valor da corrente $i_{T,\infty}$, dado pela equação 1.1. Quanto mais próximo o microeletrodo estiver do substrato, menor será o valor de i_T. No limite, quando a distância entre eles se aproximar de zero, i_T também se aproximará de zero. Este decréscimo na corrente em função da distância é chamado de retroalimentação negativa [1].

No entanto, ocorre o fenômeno da retroalimentação positiva quando o microeletrodo é posicionado próximo de um substrato condutor (figura 1.5.b), estando este último num potencial tal que o mesmo provoque, sobre sua superfície, a reversão da reação que ocorre no microeletrodo [9]. Por exemplo, no caso de um eletrodo de platina, posicionado próximo ao substrato, ocorre o bloqueio da difusão da espécie O para o substrato, no entanto ocorre também a oxidação do produto R na superfície do substrato, regenerando O. A espécie O gerada se difunde para o microeletrodo e causa um aumento no fluxo de O comparado com i_T. Portanto, num substrato condutivo, $i_T > i_{T,\infty}$. No limite, quando a distância entre microeletrodo e substrato se aproxima de zero, o microeletrodo entrará num regime onde o tunelamento de elétrons ocorre e a corrente alcança valor muito elevado. O aumento da corrente em função da diminuição da distância é chamado de retroalimentação positiva [1].

O modo retroalimentação foi usado, por exemplo, para estudar a atividade de mate-



(a) Microeletrodo longe do substrato (b) Microeletrodo perto de substrato condutor (c) Microeletrodo perto de substrato isolante

Figura 1.5: Modos diferentes de operação de um microeletrodo conforme a distância e a natureza do substrato (extraído e adaptado de Bard [8]).

riais na reação de oxidação do hidrogênio em meio ácido, bem como no estudo da oxidação do metanol e em testes de oxidação e geração de hidrogênio em catalisadores altamente específicos [3].

O modo geração-coleta pode ser dividido em dois tipos, que são o GM/CS (geração no microeletrodo e coleta no substrato) e o GS/CM (geração no substrato e coleta no microeletrodo). No modo GM/CS o microeletrodo é mantido num potencial onde uma reação de eletrodo ocorre e o substrato é mantido em outro potencial onde o produto da reação de eletrodo reage e então pode ser coletado.

Na maioria dos casos onde o modo acima é usado o substrato é considerado muito maior que o microeletrodo, portanto a eficiência de coleta, dada por i_S/i_T (onde i_S é a corrente do substrato) é essencialmente 100% para uma espécie estável **R** gerada no microeletrodo. Se **R** reage no caminho entre o microeletrodo e o substrato, i_S/i_T torna-se menor e varia com a distância **d**, permitindo assim a determinação da taxa constante de reações homogêneas [1]. Este método tem provado ser muito poderoso e capaz de fornecer informação diretas sobre o fluxo de íons relacionado a reações na superfície do substrato [10].

O outro modo alternativo é o GS/CM, onde o microeletrodo monitora a reação que ocorre no substrato. Por exemplo, uma varredura na direção **Z** pode resultar num perfil de concentrações, ao passo que uma varredura sobre a superfície pode identificar pontos específicos, onde as reações ocorrem a taxas maiores [1].

1.1.5 Curvas de Aproximação Microeletrodo–Substrato

Em microscopia eletroquímica de varredura, o microeletrodo é usado para escanear a superfície do substrato e também o volume de solução existente acima do mesmo, a fim de quantificar concentração de espécies existentes ou geradas/consumidas nestes domínios. Um gráfico da corrente de microeletrodo, i_T, em função da distância entre o microeletrodo e o substrato, **d**, quando aquele é movido perpendicularmente de encontro ao substrato, é chamado de curva de aproximação [1, 11].

Uma descrição quantitativa das curvas de aproximação pode ser obtida resolvendo-se as equações de difusão para um eletrodo na forma de disco e um substrato plano, conforme será discutido no capítulo 3. As figuras 1.6 e 1.7 são exemplos de curvas de aproximação típicas para um substrato condutor e isolante, respectivamente. Estas curvas geralmente são apresentadas na forma adimensional plotando-se I_T=i_T/$i_{T,\infty}$ (a corrente de microeletrodo normalizada pela corrente à distância infinita) contra **L=d/a** (a distância microeletrodo-substrato normalizada pelo raio do microeletrodo). Uma vez que este gráfico envolve apenas variáveis adimensionais, ele não depende da concentração e nem do coeficiente de difusão das espécies que reagem. A partir destas curvas, é possível obter **d** a partir da corrente I_T medida, desde que se conheça o raio do microeletrodo [1].

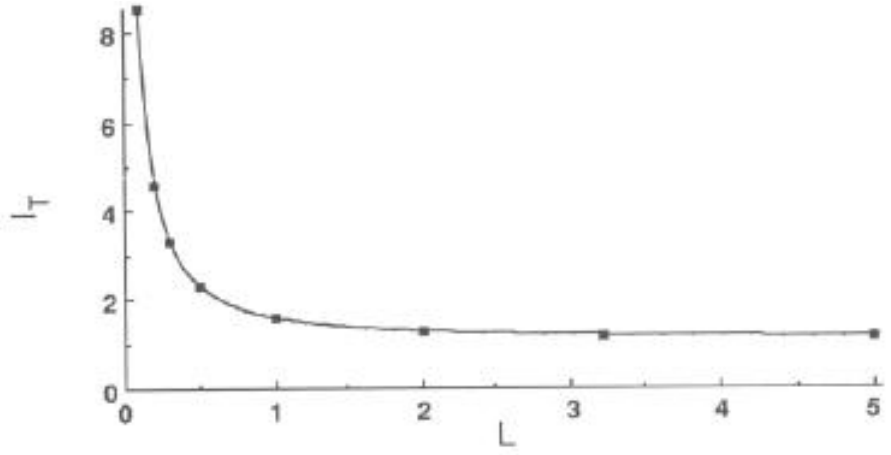


Figura 1.6: Curva de aproximação para um substrato condutor. Extraída de Bard e Mirkin[1]

1.2 Aspectos Gerais da Reação Sólido-Gás

As forças moleculares que existem na superfície de um líquido estão em um estado de desbalanceamento, também chamado de estado insaturado. O mesmo é verdade para a

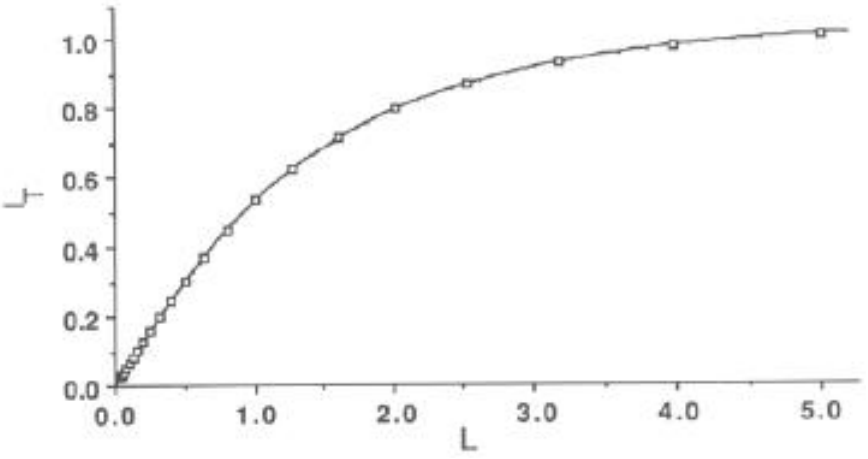


Figura 1.7: Curva de aproximação para um substrato isolante. Extraída de Bard e Mirkin[1]

superfície de um sólido, onde as moléculas ou íons na superfície de um cristal não têm todas as forças satisfeitas pela união com outras partículas. Como resultado desta insaturação, superfícies sólidas e líquidas tendem a satisfazer suas forças residuais pela atração mútua e pela retenção na superfície de gases ou partículas dissolvidas com as quais tenham entrado em contato [12].

De um modo geral, são quatro as reações intermediárias, ou etapas, envolvidas nas reações gás-sólido:

1. Transporte do gás na fase gasosa, para a superfície da partícula do reagente sólido.

2. Difusão do reagente gasoso ou do produto gasoso através dos poros do produto sólido da reação ou através dos poros do sólido parcialmente reagido.

3. Adsorção dos reagentes gasosos sobre as superfícies sólidas e a dessorção dos produtos gasosos das superfícies sólidas.

4. A reação química efetiva (real) entre o gás adsorvido e o sólido.

1.2.1 A Reação Metal-Gás

O interesse técnico e científico com relação aos fenômenos envolvendo gases e metais é antigo. Uma excelente explanação histórica sobre este assunto foi publicada por Rodrigues e Miranda [12]. Na sua abordagem ele relata a observação da permeação do hidrogênio através do ferro, por Cailletet, em 1864 e mostra o estudo analítico do estado estacionário por Richardson, em 1906. Também infere que a habilidade do paládio metálico em absorver grandes quantidades de hidrogênio foi descoberta por Graham, em 1866, a partir da observação que o hidrogênio permeava uma membrana de Pd, com taxas apreciáveis, visualizando

assim sua importância técnica como um sistema extrator de hidrogênio de um fluxo de gás ou um purificador de hidrogênio.

Desde estas observações, pesquisadores de diferentes áreas - químicos, físicos, físico-químicos, metalúrgicos etc. - vêm se dedicando intensamente aos vários aspectos decorrentes da reação entre metais e gases. Estas interações desempenham papel relevante na redução de muitos metais, assim como no refino, fabricação e aplicação dos metais. Elas são também as responsáveis pela vasta gama de mudanças, desejáveis e indesejáveis, das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais metálicos. As pesquisas cobrem já quase todos os metais puros e inúmeras ligas metálicas envolvendo diversos gases e misturas gasosas, apresentando destaque o H_2, o O_2 e o N_2, hidrocarbonetos e outros gases mais complexos [12].

Existem outros assuntos de interesse científico ligados ao corrente tema e que têm interface com áreas distintas, tais como as interações metal-gás sobre superfícies, as reações catalíticas, a segregação em superfície e contorno de grão, a absorção de gases através de processos eletroquímicos, a fragilização e fratura em especial causadas pelo hidrogênio [12]. Por exemplo, para medir a área superficial real de um eletrodo, é necessário usar um processo indireto, que pode ser a adsorção de átomos ou moléculas na superfície do sólido, em geral realizado em laboratório provocando-se a adsorção de hidrogênio num eletrodo em contato com uma solução aquosa que foi submetido a potenciais muito negativos [13].

1.2.2 Adsorção e Dessorção

O fenômeno de concentração de uma substância sobre a superfície de um sólido ou de um líquido é chamado de adsorção. A substância atraída para a superfície é chamada de adsorvato e a substância para qual ela foi atraída é chamada de adsorvente. A adsorção deve ser cuidadosamente distinguida da absorção. Neste último processo uma substância não está apenas retida na superfície, mas passa através desta para tornar-se distribuída no corpo do sólido ou do líquido [14].

Na adsorção, quando um equilíbrio real é estabelecido entre o gás em contato com o sólido e o gás na superfície, a extensão da adsorção sobre qualquer condição de temperatura e pressão é definida e reprodutiva. Invariavelmente, um aumento na temperatura leva ao decréscimo na quantidade adsorvida, e vice-versa [14].

De forma geral, o processo pelo qual um gás torna-se preso à superfície sólida na sua forma molecular original chama-se adsorção física, ou na forma atômica, após sua dissociação,

chama-se de adsorção química. Estes processos, como um todo, podem ser classificados em [12]:

a) Quanto à natureza das forças de interação: físicas ou químicas, distinguindo-se entre adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção);

b) Quanto ao tipo de ligação da superfície: adsorção localizada ou não localizada;

c) Quanto à mobilidade das espécies adsorvidas: móveis ou imóveis;

d) Quanto ao tipo de camada adsorvida: monocamada ou multicamadas;

e) Quanto à natureza da superfície em relação aos lugares ativos de adsorção: homogênea ou heterogênea;

1.2.3 Quimissorção e Fisissorção

Estudos de adsorção de vários gases em superfícies sólidas têm revelado que as forças atuantes neste fenômeno não são as mesmas em todos os casos. A adsorção física, ou adsorção de Van der Waals, é caracterizada por baixos calores de adsorção, da ordem de 10000 calorias ou menos por mol de adsorvato, e pelo fato que o estado de equilíbrio é reversível e rapidamente estabelecido. Este tipo de fenômeno é observado na adsorção de vários gases em carvão. As forças envolvidas aqui são da mesma natureza que aquelas responsáveis pelo desvio do comportamento do gás ideal, isto é, forças de Van der Waals. Por outro lado, a quimissorção é acompanhada por calores de reação bem maiores, variando de 20000 a 100000 calorias por mol, e ocasiona uma ligação do gás com a superfície muito mais efetiva. Como os calores envolvidos são da ordem de grandeza daqueles envolvidos em reações químicas, é praticamente certo que a quimissorção consiste na combinação dos átomos constituíntes da molécula do gás com a superfície para formar um composto superficial [14].

Muitos casos de adsorção não são nem um caso nem o outro, mas uma combinação de ambos. Alguns sistemas apresentam fisissorção em baixas temperaturas e quimissorção quando a temperatura é aumentada. Isto ocorre, por exemplo, na adsorção de hidrogênio sobre níquel. Em termos gerais, quimissorção tem natureza mais específica que a fisissorção e deve ser encontrada apenas onde existe uma tendência no sentido de formarem-se compostos entre o gás e o adsorvente. Contudo, uma vez que forças de Van der Waals têm natureza não específica, a fisissorção pode ocorrer em todas as circunstâncias, embora possa ser mascarada por uma forte quimissorção [14]. A figura 1.8 ilustra os conceitos apresentados até o presente momento.

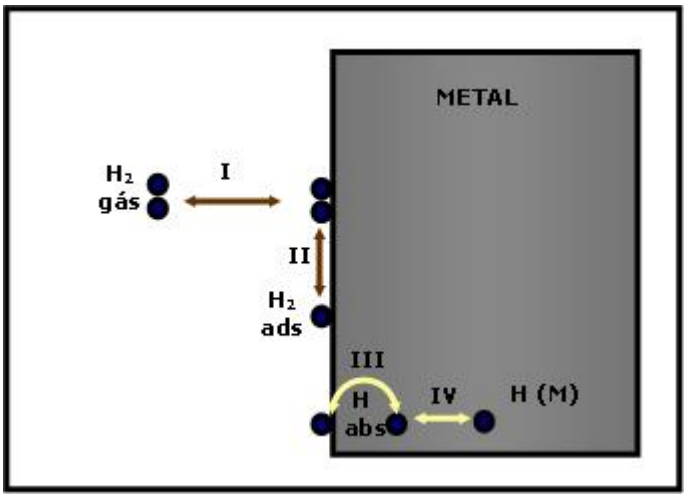


Figura 1.8: Etapas da reação metal-gás aplicadas ao hidrogênio: I) fisissorção II) quimissorção III) penetração através da superfície IV) difusão no metal (extraído e adaptado de Rodríguez, J.A. [12]).

1.3 Interação Hidrogênio-Metal

1.3.1 Aspectos Gerais

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse no estudo das propriedades químicas e eletroquímicas dos sistemas hidrogênio-metal. Sendo também de interesse para estudos de natureza fundamental, estes sistemas têm uma considerável importância tecnológica, particularmente em relação ao problema de fragilização por hidrogênio — que resulta em significantes alterações das propriedades mecânicas e metalúrgicas dos metais [15] — quanto a purificação e armazenamento de hidrogênio e o desenvolvimento de baterias de metal-hidreto [16].

O gás hidrogênio de alta pureza é largamente utilizado em processos industriais, tais como a produção de semicondutores de silício. As membranas permeáveis a hidrogênio feitas de metais são materiais amplamente utilizados para a purificação daquele gás, devido à vantagem da alta seletividade sobre as construídas de polímero [17].

Em particular, as propriedades químicas dos sistemas paládio–hidrogênio e paládio–deutério têm sido objeto de muitas investigações e estudos, e muito do conhecimento disponível na literatura sobre a interação entre metais e isótopos do hidrogênio foi adquirido através do estudo daqueles sistemas clássicos [16].

O átomo de hidrogênio que permea através de metais pode ser detectado com precisão por métodos eletroquímicos [18, 19, 20] como, por exemplo, a adsorção e difusão do hidrogênio em paládio puro à temperatura ambiente é estudada utilizando-se um método

eletroquímico de célula dupla [17].

1.3.2 Adsorção e Dessorção de Hidrogênio em Metais

A adsorção e dessorção de hidrogênio em platina são reações importantes em eletroquímica. Nos últimos vinte anos, um número muito grande de pesquisas foi dedicada ao estudo da variação das características de adsorção-dessorção em função das propriedades do eletrodo de platina, tais como rugosidade e estrutura cristalina [10, 21].

A influência do pH do eletrólito nas características da adsorção/dessorção de hidrogênio tem sido mencionada por diversos autores [10, 22, 23]. É aceito, de forma geral, que em meio ácido, as reações de adsorção/dessorção de hidrogênio podem ser escritas como [10]:

$$M + H^+ + e^- \rightleftharpoons M - H_{ads} \tag{1.2}$$

onde M representa o átomo de platina que se encontra na superfície. Em meios neutros ou em soluções alcalinas, a reação proposta é:

$$M + H_2O + e^- \rightleftharpoons M - H_{ads} + OH^- \tag{1.3}$$

As reações 1.2 e 1.3 implicam que a transferência de elétrons e a transferência de prótons devam acontecer simultaneamente. Contudo, desde que o pH das soluções influencia as reações, é mais adequado considerar que o mecanismo global de adsorção-dessorção de hidrogênio é constituído de dois processos distintos: a transferência de elétrons entre a camada adsorvida e o eletrodo e a transferência de próton entre a camada adsorvida e a solução [10].

É de se esperar que a última etapa induza um transiente na concentração de prótons nas vizinhanças da superfície do eletrodo. Resultados em pesquisas evidenciaram uma queda no pH perto de substratos durante a dessorção de hidrogênio, formação de óxido e geração de oxigênio. Inversamente, um decréscimo do pH foi observado durante a redução de óxidos, adsorção e geração de hidrogênio [10].

1.3.3 Processos Eletrocatalíticos

A oxidação eletroquímica do hidrogênio molecular tem sido investigada extensivamente ao longo do último século. A principal razão para tanto interesse é a importância da reação para a conversão de energia, especificamente na área de pilhas a combustível, onde a mesma tem utilidade prática como reação anódica [2]. Muito esforço tem sido dedicado

a tentativas de entendimento da cinética e do mecanismo daquela reação, no intuito de encontrar catalisadores mais eficientes e baratos que possam vir a serem largamente aplicados em pilhas a combustível e em muitas outras aplicações eletroquímicas [24].

A oxidação do hidrogênio em eletrodos requer uma superfície catalítica na qual os átomos são adsorvidos e ocorre apenas em metais como platina, paládio, ródio, rutênio e irídio. Em superfícies metálicas policristalinas, aceita-se que a oxidação do hidrogênio à temperatura ambiente é um processo rápido que começa pela adsorção do hidrogênio molecular, o qual envolve a dissociação lenta da molécula do gás em átomos (reação 1.4) ou a dissociação da molécula em átomo e íons (reação 1.5) seguida por uma etapa rápida de transferência de carga (reação 1.6) [24, 25]:

$$\text{TAFEL} \qquad H_2 \rightleftharpoons 2H(a) \tag{1.4}$$

$$\text{HEYROVSKY} \qquad H_2 \rightleftharpoons H(a) + H^+ + e^- \tag{1.5}$$

$$\text{VOLMER} \qquad H \rightleftharpoons H^+ + e^- \tag{1.6}$$

onde H(a) representa o hidrogênio atômico que é quimissorvido na superfície do metal. O par de reações 1.4 e 1.6 e o par 1.5 e 1.6 são historicamente denominados de reações Volmer–Tafel e Volmer–Heyrovsky, onde as etapas de Tafel e Heyrovsky são geralmente aceitas como etapas determinantes da reação global [24, 25].

1.3.4 Absorção de Hidrogênio por Materiais

1.3.4.1 Paládio

Paládio é um metal freqüentemente usado em pesquisas acadêmicas devido às suas propriedades relacionadas ao hidrogênio, sendo também um material de interesse industrial quando convenientemente combinado com outros metais, na forma de liga, possibilitando aplicações em filtros para hidrogênio, separando hidrogênio de outros gases e produzindo hidrogênio de alta pureza. O paládio pode ainda ser empregado como catalisador para hidrogenação, desidrogenação e oxidação, utilizado portanto na indústria de petróleo e na indústria automotiva [26].

O processo de absorção de hidrogênio em ligas de paládio e outros metais nobres, efetuado através de meios eletroquímicos ou do uso de hidrogênio na forma gasosa, tem sido objetivo de numerosos estudos [27], especialmente a carga e descarga de eletrodos de paládio por hidrogênio [28].

O paládio apresenta duas características distintas relativamente à absorção de hidrogênio (de forma semelhante em relação ao próton e ao deutério) quando comparado com todos os outros metais nobres [29]:

a) Paládio é capaz de absorver uma quantidade impressionante de hidrogênio, ou seja, existe a proporção de 0,69 átomo de hidrogênio para cada átomo de paládio quando uma amostra deste metal está em equilíbrio com pressão atmosférica de hidrogênio.

b) A taxa de absorção de hidrogênio em paládio cresce muito mais rapidamente quando o metal é combinado com outros metais nobres, exceto se este outro metal for ouro.

Pelos motivos expostos acima, entre outros, o paládio tem sido investigado como um modelo, do ponto de vista da cinética e da termodinâmica, para outros sistemas metal–hidrogênio [30].

1.3.4.2 Ligas e Hidretos

Os hidretos metálicos são um sistema efetivo, seguro e compacto de armazenamento de hidrogênio, sendo classificados em hidretos de alta e baixa temperatura. Os hidretos de baixa temperatura, formados principalmente por metais de transição como o FeTi e $LaNi_5$, permitem obter alta densidade volumétrica e absorção reversível do gás à temperatura ambiente e pressão atmosférica, porém, a densidade gravimétrica ainda está limitada a menos que 3%. Por isto, é necessário explorar novas composições de ligas leves formadoras de hidretos que atinjam maior capacidade de armazenamento de hidrogênio [31].

Os hidretos são o resultado da interação entre os átomos de um ou mais elementos da tabela periódica com o átomo de hidrogênio. De acordo com a ligação química entre eles, os hidretos são classificados como hidretos salinos ou iônicos, hidretos covalentes ou hidretos metálicos. A composição dos hidretos metálicos se limita aos tipos MH, MH2 e MH3. Este grupo abrange os hidretos dos metais de transição dos Grupos IIIB até VIIIB da Tabela Periódica, incluindo as terras raras e os actinídeos. Nos hidretos metálicos, o hidrogênio é quimicamente ligado a uma fase sólida. Estes hidretos resultam da reação de metais e compostos intermetálicos com o hidrogênio molecular por via gasosa ou pela quebra da molécula de água por via eletroquímica [31].

Quando o hidreto forma uma camada superficial, o hidrogênio deve difundir-se através desta e alcançar o metal ainda não transformado [32]. Esta difusão ocorre pela movimentação dos defeitos de rede do metal mediante três mecanismos possíveis: mecanismo lacunar, mecanismo intersticial ou mecanismo intersticial-lacunar [31].

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e acessórios utilizados no presente trabalho, assim como sua preparação, calibração e ajustes prévios. São explicadas em detalhes a preparação das amostras e as técnicas utilizadas para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Na seção 2.2 são detalhados os procedimentos que devem ser seguidos antes de se iniciar a medida com o microeletrodo e também entre a realização de duas medidas consecutivas, da mesma forma que na seção 2.3 o método de preparação dos substratos é apresentado, enquanto que a seção 2.4 traz informações sobre o equipamento utilizado, os acessórios e o software de controle.

2.2 Preparação dos Microeletrodos

Segundo Yang e Denuault [22], platina é o metal escolhido como eletrocatalisador na grande maioria das reações eletroquímicas. Por este motivo, neste trabalho todos os microeletrodos utilizados são de platina, os quais já vêm de fábrica previamente polidos e prontos para serem utilizados. No entanto, antes de se iniciar uma seqüência de experimentos, é necessário fazer novamente o polimento, utilizando-se panos de polimento onde são colocadas pequenas quantidades de alumina em pó de granulometria controlada. A verificação do estado da superfície pode ser feita num microscópio óptico com aumento mínimo de 500 vezes ou num microscópio eletrônico de varredura. As figuras 2.1 e 2.2 ilustram o microeletrodo de 10 μm onde se pode observar o fio de platina, o revestimento de vidro e a cola de prata.

Segundo Bai et al [33], a determinação da área superficial real eletroquimicamente

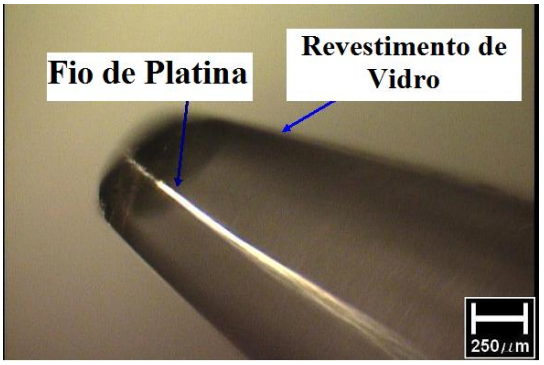


Figura 2.1: Microeletrodo visto lateralmente- aumento de 50 vezes. No detalhe são observados o fio de platina e o revestimento de vidro.

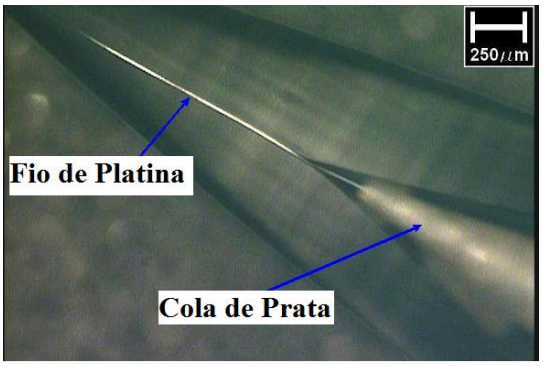


Figura 2.2: Microeletrodo visto lateralmente- aumento de 50 vezes. No detalhe é observada a cola de prata usada para prender o fio de platina.

ativa de um eletrodo rugoso (ou até mesmo poroso) é ainda um problema à espera de solução, principalmente em pesquisas onde se utilizam materiais eletrocatalíticos de grande área específica, os quais são comumente empregados em diversas situações práticas tais como pilhas a combustível, por exemplo.

Ainda segundo Bai et al [33], não existe um método confiável para determinar a área real em regiões de sobretensão onde correntes farádicas significativas estão circulando pelo eletrodo, uma vez que a área pode estar mudando durante o processo. Um exemplo é o processo de eletrodeposição, onde a área superficial está continuamente mudando com o tempo, assim como nas reações de geração de hidrogênio utilizando-se catalisadores porosos, onde alguns poros finos podem vir a ser preenchidos com hidrogênio molecular e, assim, tornarem-se inativos [33, 13].

As figuras 2.3 a 2.5 são imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura usando microeletrodos com diâmetros de 10 μm e 25 μ.

No presente estudo a área superficial eletroquimicamente ativa dos eletrodos foi considerada igual a área geométrica de sua seção transversal, uma vez que os materiais utilizados como eletrodos não são porosos e foram submetidos a um tratamento superficial (polimento) que teve por objetivo tornar a citada aproximação válida e suficiente para os objetivos desejados.

Sabe-se ainda, da literatura [22, 2] que em soluções ácidas e alcalinas, em potenciais menores que o de evolução de oxigênio, uma monocamada de óxido de platina é formada sobre a superfície dos eletrodos de platina.

Desta forma, fica demonstrado o que Yang and Denuault [22] afirmam: a compreen-

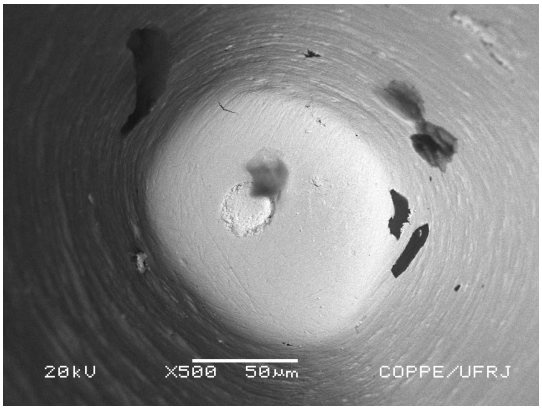


Figura 2.3: Microeletrodo de 25 μm com polimento adequado - aumento de 500 vezes.

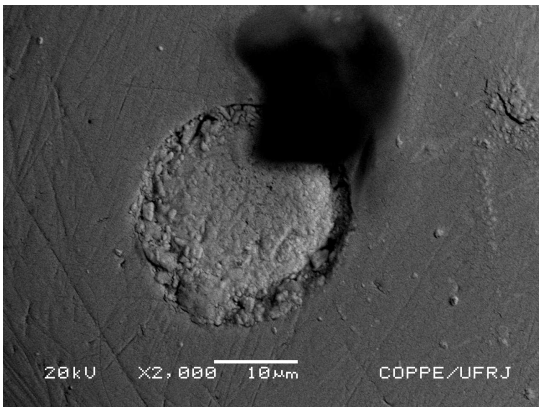


Figura 2.4: Microeletrodo de 25 μm com polimento adequado - ampliação da figura 2.3.

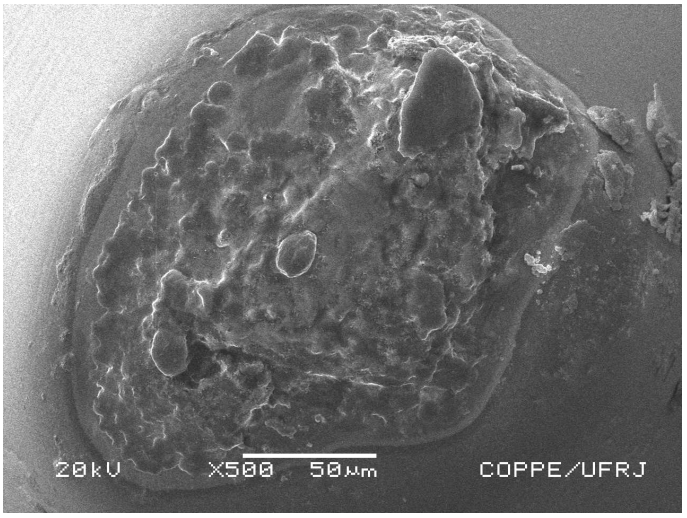


Figura 2.5: Microeletrodo de 10 μm com polimento inadequado - aumento de 500X.

são do mecanismo de processos eletroquímicos diferentes é possível apenas se leva-se em consideração o estado da superfície do eletrodo de platina, que é fortemente afetada pela formação de óxidos.

Em suma, fica claro pelo exposto a importância do correto tratamento superficial dos microeletrodos de platina utilizados no trabalho de MEqV.

2.2.1 Procedimento de Polimento dos Microeletrodos

Os microeletrodos de platina, antes de serem utilizados, foram polidos conforme o procedimento descrito a seguir. Todos os microeletrodos utilizados neste trabalho era do tipo disco plano.

1. Uma pequena quantidade de alumina de granulometrias 0,05 μm, 0,3 μm ou 1,0 μm

é adicionada ao pano de polimento apropriado para o polimento de eletrodos;

2. Os panos de polimento são umedecidos com água desionizada e a alumina deve ser espalhada pela superfície;

3. O eletrodo é firme e gentilmente mantido na posição vertical enquanto sua ponta é polida na superfície do pano, em movimento de zigue-zague;

4. Antes de começar o polimento no pano que contém alumina de menor granulometria, o eletrodo deve ser lavado com água deionizada;

5. Como não é possível fazer a inspeção visual do estado da superfície, o microeletrodo deve ser levado ao microscópio óptico para avaliação, após ser lavado com água e depois de seco.

2.3 Preparação dos Substratos

As amostras de platina, paládio e da liga de magnésio utilizadas nos ensaios eletroquímicos como substrato são apresentadas nas figuras 2.6.a, 2.6.b e 2.6.c respectivamente. Dessas amostras, a platina e o paládio foram comprados prontos, enquanto que a liga de magnésio foi fabricada utilizando-se o equipamento de melt spinning existente no Laboratório de Hidrogênio (Labh$_2$).

As amostras, após o polimento, foram levadas ao microscópio óptico para verificação do estado da superfície. As figuras 2.7 a 2.10 são exemplos típicos de aprimoramento do estado da superfície de substratos de platina e paládio durante o tratamento superficial.

Do mesmo modo foram tratados os substratos de paládio, conforme pode ser visto nas figuras 2.11 a 2.13.

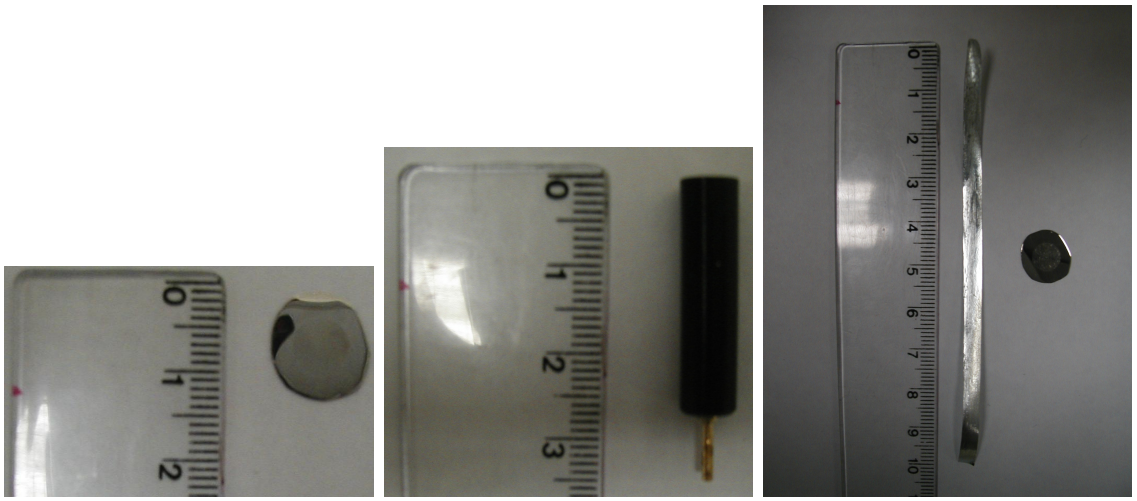
2.3.1 Procedimento de Lixamento dos Substratos

Todas as amostras submetidas a lixamento passam pelas seguintes etapas:

1. A lixa utilizada é cortada no formato circular e presa à politriz;

2. A politriz é ligada e a velocidade de rotação ajustada como baixa e a água é aberta;

3. Um pedaço de fita crepe é usado para fixar um dos lados da amostra e permitir que a mesma fique segura, principalmente aquelas de pequenas dimensões;



(a) Substrato de paládio, vista superior

(b) Substrato de platina, vista lateral

(c) Substratos de paládio e magnésio, vista superior

Figura 2.6: Diferentes tipos de substratos e seu tamanho comparativo.

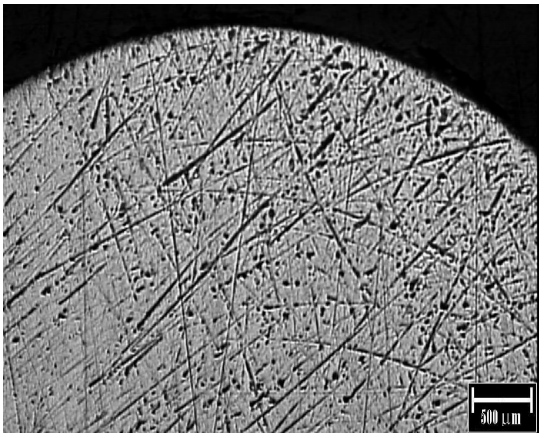


Figura 2.7: Substrato de platina após lixamento - aumento de 50X.

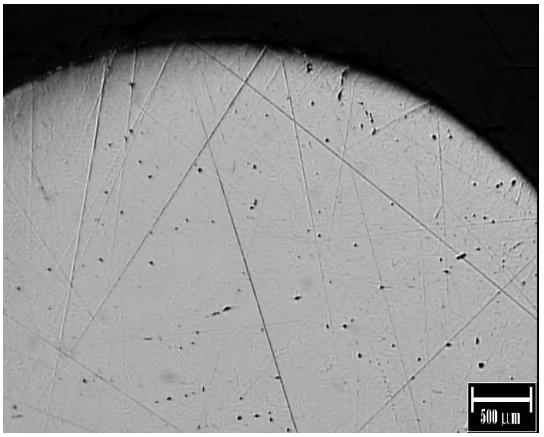


Figura 2.8: Substrato de platina após polimento inicial - aumento de 50X.

4. Com pressão homogênea, usando-se a falange distal do dedo indicador, a superfície da amostra é pressionada sobre a lixa durante 60 segundos;

5. A amostra é virada de 90 graus e o procedimento acima é repetido;

6. A amostra é inspecionada contra a luz periodicamente e volta-se ao ítem 4 até que a superfície fique espelhada;

7. A amostra é lavada com água e depois secada com ar quente.

2.3.2 Procedimento de Polimento dos Substratos

As suspensões utilizadas durante o polimento são chamadas pelos técnicos do Laboratório de Preparação de Amostras de suspensões n^o 1 e n^o 2 e foram por eles preparadas conforme mostra a tabela 2.1:

Tabela 2.1: Soluções de alumina utilizadas no polimento dos substratos.

Número	Disperso	Concentração
1	Alumina 1,0 μm	30 g/l
2	Alumina 0,3 μm	30 g/l

Todas as amostras submetidas ao polimento passam pelas seguintes etapas:

1. A politriz é escolhida conforme o tipo de suspensão de alumina utilizada. A rotação é ajustada como lenta;

2. Um pedaço de fita crepe é usada para fixar o lado da amostra que não foi lixado e permitir que a amostra seja assim segurada, principalmente aquelas de pequenas dimensões;

3. Com pressão homogênea, usando-se a falange distal do dedo indicador, a superfície da amostra é pressionada sobre o pano da politriz durante 60 segundos, fazendo movimentos circulares ou de zigue-zague, ao mesmo tempo que o pano é mantido úmido com a suspensão de alumina apropriada;

4. Inspecionar a amostra contra a luz periodicamente e voltar ao ítem 3 até que a superfície fique espelhada;

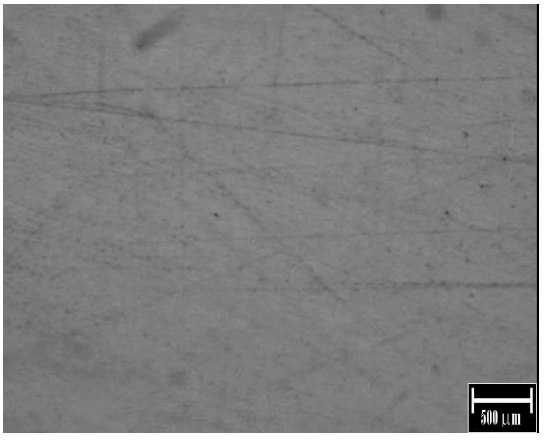


Figura 2.9: Substrato de platina após polimento final-aumento de 50X.

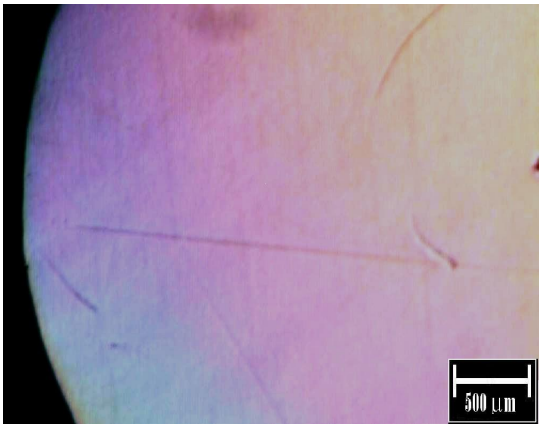


Figura 2.10: Substrato de platina pronto para o uso - aumento de 50X.

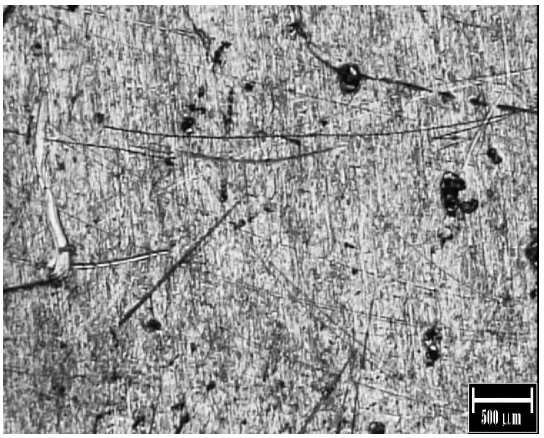


Figura 2.11: Substrato de paládio sem tratamento superficial- aumento de 50X.

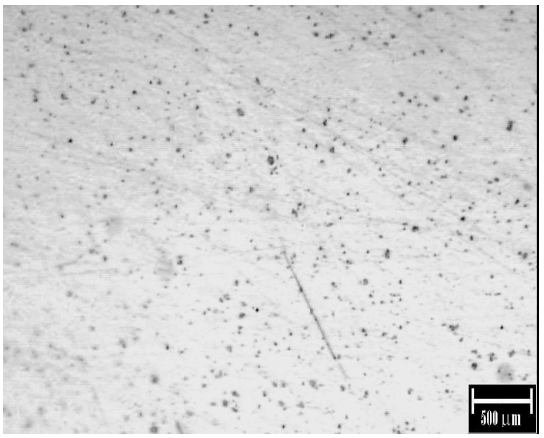


Figura 2.12: Substrato de paládio após tratamento inicial - aumento de 50 vezes.

Figura 2.13: Substrato de paládio pronto para o uso - aumento de 200 vezes.

5. Lavar a amostra com água e por último, secá-la com ar quente.

2.3.3 Substrato de Platina

Os substratos de platina utilizados nos ensaios foram adquiridos juntamente com o microscópio eletroquímico de varredura e já vieram de fábrica previamente polidos, o que eliminou a necessidade de lixamento prévio, porém o polimento foi refeito toda vez que um novo ensaio for realizado.

2.3.4 Substrato de Paládio

O material fabricado pela empresa Degussa S.A. já estava disponível no Laboratório de Hidrogênio na forma de lâmina de espessura 0,25 mm, que foi cortada, utilizando-se uma

guilhotina, nas dimensões 13,0 mm x 12,0 mm, de massa 0,5144 g. O lixamento inicial da lâmina foi feito com lixas para metal de n^{os} 500, 600 e 1200, nesta seqüência, utilizando-se a politriz em baixa rotação.

É importante deixar bem claro que, antes de iniciar qualquer trabalho com os microeletrodos ou com os substratos, é necessário realizar varreduras cíclicas de potencial destes eletrodos até que voltamogramas reprodutivos sejam obtidos. Em geral consegue-se a reprodutibilidade dos gráficos após 30 ou 40 ciclos completos, em cada um dos eletrodos.

2.4 O Microscópio CHI900 e seus Acessórios

O microscópio eletroquímico de varredura foi apresentado em 1989 [34] como um instrumento capaz de examinar reações próximas à interfaces em alta resolução. O modelo de microscópio CHI900, produzido e comercializado pela CH Instruments Ltd., consiste num gerador digital de funções, num bipotenciostato, num circuito de aquisição de dados de alta resolução, num microposicionador em três dimensões e ainda em controladores de motor da marca Inchworm. As figuras 2.14 e 2.15 mostram a bancada de testes onde o equipamento foi instalado, a gaiola de Faraday construída para protegê-lo de interferências eletromagnéticas e o arranjo experimental onde microeletrodo e substrato foram posicionados.

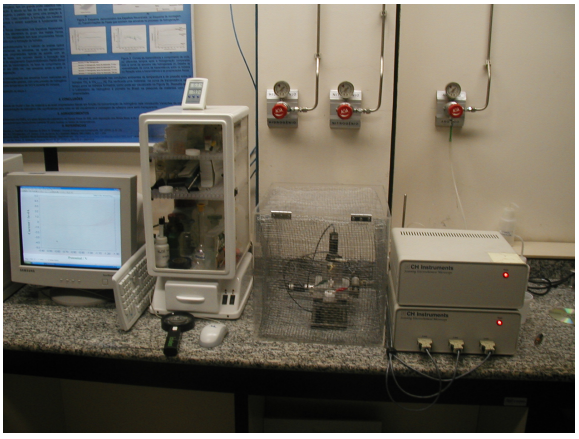


Figura 2.14: Microscópio eletroquímico montado sobre a bancada.

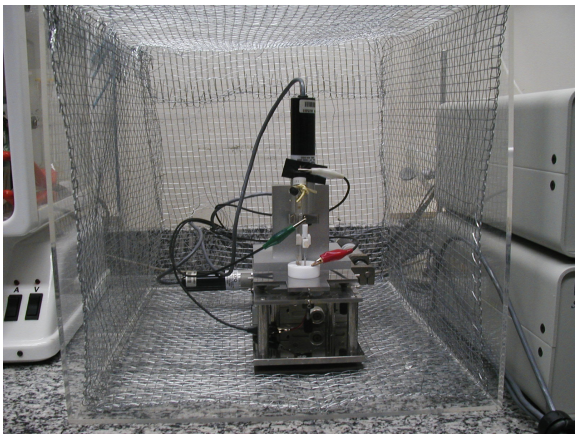


Figura 2.15: Microscópio eletroquímico com gaiola de Faraday aberta

Apesar de o equipamento ter sido projetado para utilização da técnica de microscopia eletroquímica, muitas técnicas eletroquímicas convencionais foram incorporadas por conveniência. O instrumento é controlado externamente por um computador padrão PC em ambiente Windows através de um software dedicado que possui funções pré-programadas permitindo, entre outras coisas, o controle do posicionamento do microeletrodo, a aquisição

e análise de dados e a realização de simulações digitais.

2.4.1 Especificações do Microscópio CHI900

A tabela 2.2 apresenta as principais especificações do microscópio CHI900 utilizado nos ensaios do presente trabalho.

Tabela 2.2: Principais especificações do microscópio CHI900.

Resolução espacial dos microposicionadores	< 1 nm
Intervalo de controle de potencial do bipotenciostato	$\pm$ 3.275 V
Intervalo de corrente admitida	$\pm$ 10 mA
Corrente mínima mensurável	1 pA
Impedância de entrada do eletrodo de referência	10^{12} Ω

2.4.2 Eletrodos de Referência

Os eletrodos de referência utilizados durante o trabalho experimental variaram de acordo com o tipo de eletrólito em uso (se ácido, neutro ou básico) e foram escolhidos de acordo com a tabela a 2.3.

Tabela 2.3: Diferentes tipos de eletrodos de referência utilizados.

Solução	Eletrodo de Referência	Potencial relativo ao ENH* [35] *(Eletrodo Normal de Hidrogênio)
KOH	Hg/HgO/1 M NaOH	$E_0 = 0{,}140$ V
H_2SO_4 e Na_2SO_4	$Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_{4(sat)}$	$E_0 = 0{,}658$ V
HCl	$Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$	$E_0 = 0{,}197$ V

2.4.3 Montagem da Célula Eletroquímica

A célula de teflon, que é a célula eletroquímica propriamente dita, é dotada de quatro furos onde foi aberta rosca para a inserção de parafusos, como o objetivo de fixá-la ao suporte de aço inox, confome ilustram as figuras 2.16 e 2.17.

Uma vez fixada a célula ao suporte, o conjunto é levado ao microscópio eletroquímico de varredura, onde é preso por elásticos. As figuras 2.18 e 2.19 ilustram estas etapas.

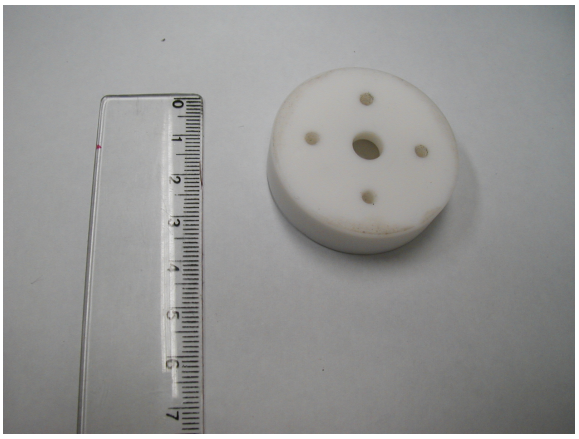


Figura 2.16: Célula de teflon vista por baixo.

Figura 2.17: Suporte da célula de teflon, fabricado em aço inox.

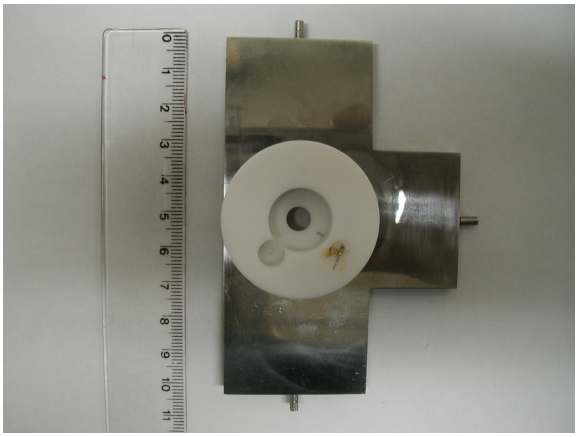


Figura 2.18: Célula de teflon montada sobre suporte de aço inox.

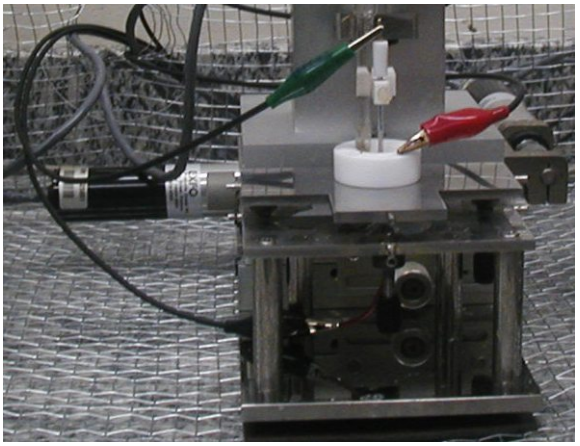


Figura 2.19: Conjunto célula-suporte montado sobre a mesa do microscópio.

2.4.4 Microscópios Óptico Utilizados

Os microscópios/estereoscópios utilizados neste trabalho foram o Olympus SZ-STU2, do Laboratório de Hidrogênio e o Olympus BX60M com câmara Sony DXC-107A, do Laboratório de Preparação de Amostras.

2.5 Medidas Eletroquímicas

Para evitar interferência nas medidas eletroquímicas devido ao oxigênio dissolvido do ar, as soluções preparadas e solventes orgânicos utilizados foram desaerados borbulhando-se gás argônio antes de cada experimento ter início, e também entre dois experimentos consecutivos.

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e, durante os mes-

mos, um fluxo de gás argônio foi mantido sobre toda a célula de teflon, numa tentativa de evitar a solubilização do oxigênio do ar no eletrólito.

Cada experimento foi repetido ao menos cinco vezes, a fim de confirmar os resultados obtidos. Um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo em todos os ensaios. Em cada experimento onde uma determinada espécie foi reduzida no microeletrodo o potencial deste foi ajustado para que a redução ocorresse a uma taxa controlada por transporte de massa, cuja corrente se deve à difusão hemisférica da espécie oxidada em direção ao microeletrodo.

Antes de cada ensaio, o potencial do microeletrodo e do substrato foi ciclado entre valores adeaquados para cada caso até que voltamogramas reprodutivos fossem obtidos, para só então dar-se início ao experimento propriamente dito.

Antes da realização dos ensaios para obter curvas de aproximação, o microeletrodo foi posicionado a uma distância suficientemente grande do substrato e a corrente limite foi medida durante um período de tempo até que o seu valor se tornasse estável. É importante lembrar que, segundo Fernández e Bard [3], a corrente do microeletrodo deve ser suficientemente pequena para evitar a saturação da solução por hidrogênio e a subseqüente formação de bolhas, o que tornaria as medidas imprecisas.

2.6 Convenção dos Gráficos e dos Sinais

Segundo Sawer et al. [36], nada causa mais dificuldades para a eletroquímica do que a convenção de sinais e, como conseqüência, torna a literatura eletroquímica de difícil compreensão e facilmente propensa a equívocos.

Neste trabalho, todas as células eletroquímicas são consideradas como a combinação de duas meia células, as quais são representadas como uma reação de redução do tipo:

$$\mathbf{O} + ne^- \longrightarrow \mathbf{R} \tag{2.1}$$

Baseado na convenção mostrada acima, a semi-célula de potencial mais positivo será o eletrodo positivo, enquanto que o outro será o eletrodo negativo.

Outro campo de confusão na literatura eletroquímica é a maneira como os voltamogramas (as curvas de polarização) são apresentados. Historicamente eles são orientados com o eixo horizontal (potencial) crescendo em módulo para a direita, a partir da origem, porém os valores do potencial são negativos neste quadrante do gráfico. Esta convenção é ainda bastante empregada nos dias atuais, principalmente em monografias e livros texto de eletroquímica [36].

Neste trabalho, no entanto, os eixos são orientados conforme normalmente os eixos cartesianos são apresentados num curso regular de matemática, ou seja, valores positivos crescentes para a direita e para cima, a partir da origem, sendo o eixo das abcissas o potencial e o das ordenadas a corrente. As correntes de redução são convencionadas negativas e as de oxidação são consideradas positivas, conforme ilustrado na figura 2.20.

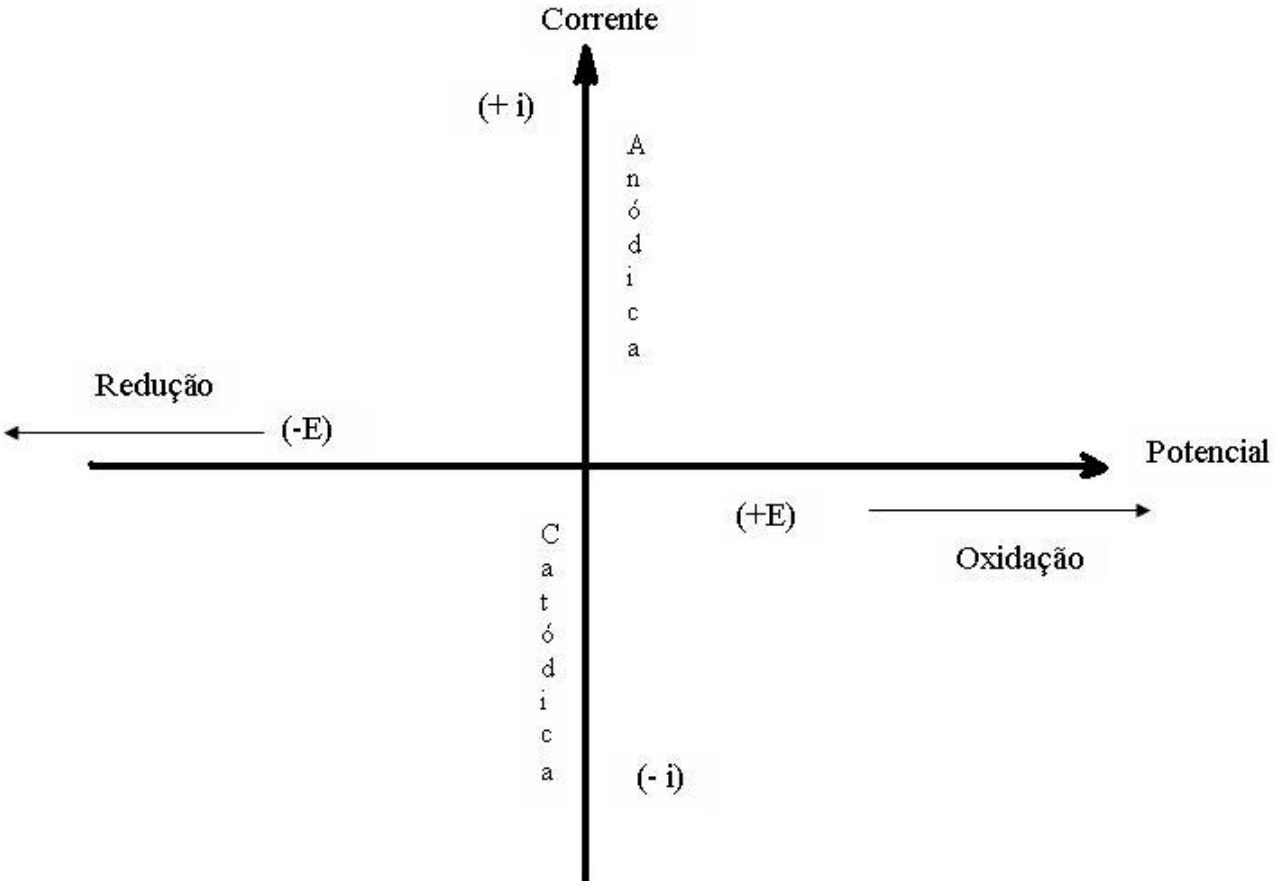


Figura 2.20: Sistema gráfico adotado para apresentação gráfica de dados eletroquímicos.

Capítulo 3

Formulação do Problema de MEqV

3.1 Introdução

O foco deste capítulo será o estudo dos fundamentos teóricos da MEqV, ou seja, o tratamento quantitativo das medidas realizadas em estado estacionário, no modo de retroalimentação. Inicialmente, por motivos didáticos, será visto na seção 3.2 o equacionamento global dos problemas de MEqV para, em seguida, na seção 3.3.1, ser feita a simplificação do problema geral para o caso de reações que acontecem em estado estacionário.

3.2 Retroalimentação de Reação Heterogênea de Primeira Ordem

Suponha-se que, no modo retroalimentação, uma espécie **O** dissolvida no eletrólito é reduzida num microeletrodo tipo disco plano e o produto, **R**, pode ser reoxidado no substrato, conforme mostram as equações 3.1 e 3.2:

$$O + ne^- \longrightarrow R \tag{3.1}$$

$$R \longrightarrow O + ne^- \tag{3.2}$$

A tradução matemática do problema acima é de considerável complexidade devido à difusão cilíndrica da espécies que reagem no microeletrodo e do pequeno espaço existente entre este e o substrato. A figura 3.1 mostra a orientação dos eixos cartesianos e os parâmetros usados no equacionamento descrito abaixo [1].

O problema de difusão das espécies eletroativas para uma reação simples semireversível em coordenadas cilíncricas é dado pela equação 3.3. Esta equação pode ser obtida

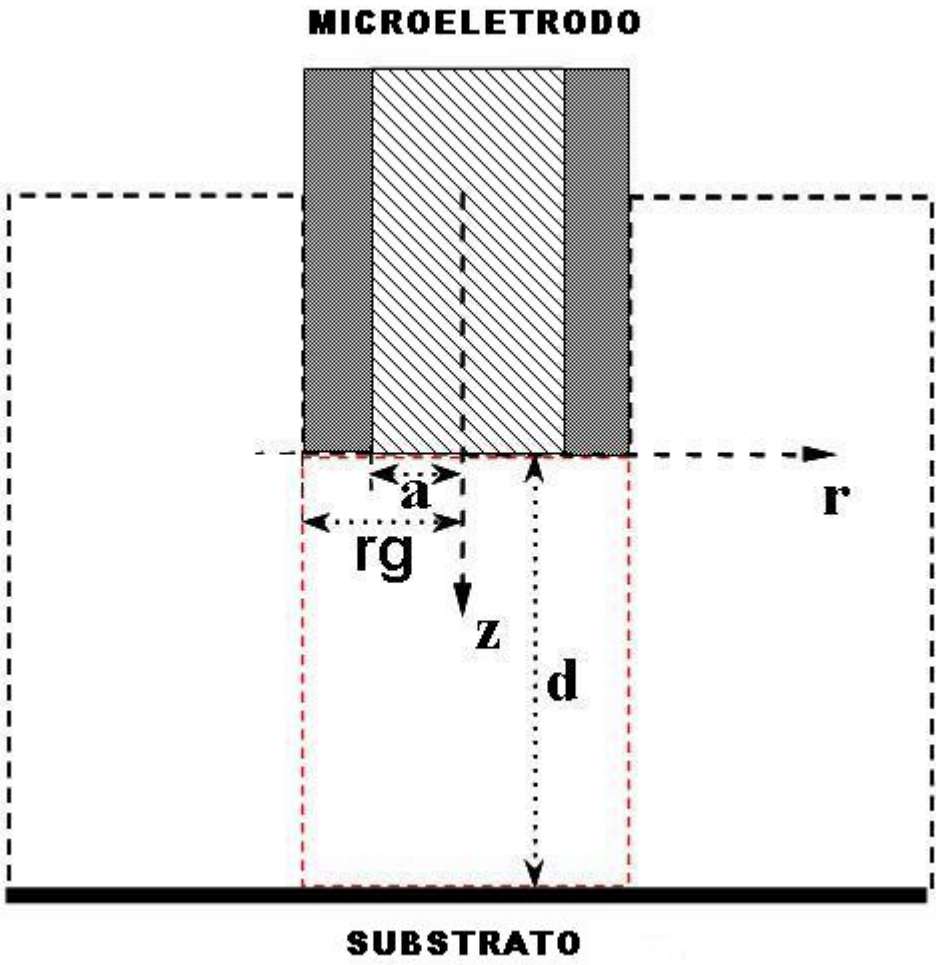


Figura 3.1: Geometria do domínio da modelagem e os principais parâmetros que definem o problema da difusão das espécies eletroativas nos eletrodos, na técnica de MEqV (extraído e adaptado de Bard e Mirkin [1]).

resolvendo-se a equação de Fick da difusão de uma espécie i em coordenadas cilindricas desprezando-se os termos na direção circunferencial (em θ) por questões de simetria.

$$\frac{\partial C_i}{\partial T} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial C_i}{\partial R} \qquad 0 < T, \;\; 0 \leq R, \;\; 0 < Z < L \tag{3.3}$$

onde as variáveis adimensionais foram definidas como se segue:

$$L = d/a \tag{3.4}$$

$$R = r/a \tag{3.5}$$

$$Z = z/a \tag{3.6}$$

$$RG = rg/a \tag{3.7}$$

$$C_i = c_i/c_O^0 \tag{3.8}$$

$$T = tD_O/a^2 \tag{3.9}$$

onde r e z são, respectivamente, as coordenadas na direção radial e normal; rg é o raio do material isolante, D_i e c_i são os coeficientes de difusão e de concentração da espécie i (i pode ser **O** ou **R**), c_O^0 é a concentração de **O** no volume do eletrólito (concentração *bulk*), a é o raio do eletrodo e t é o tempo.

A hipótese de que os coeficientes de difusão são iguais ($D_O = D_R = D$) permite que o problema seja descrito em termos de uma única espécie (**O**), de forma que as equações e as condições de contorno apresentadas a seguir complementam o problema:

$$\frac{\partial C_O}{\partial Z} = K_{f,T}C_O - K_{b,T}(1 - C_O) = J_T \quad ,0 < T,\ 0 \leq R < 1,\ Z = 0 \tag{3.10}$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial Z} = 0 \quad ,0 < T,\ 1 \leq R \leq RG,\ Z = 0 \tag{3.11}$$

$$\frac{\partial C_O}{\partial Z} = K_{b,s}C_O - K_{f,S}(1 - C_O) = J_S \quad ,0 < T,\ 0 \leq R \leq h,\ Z = L \tag{3.12}$$

$$C_O = 1 \quad ,R > RG,\ 0 \leq Z \leq L \tag{3.13}$$

onde J_T e J_S são os fluxos normalizados das espécies na superfície do microeletrodo e do substrato e

$$K_{f,S} = k_{f,S}a/D \tag{3.14}$$

$$K_{b,S} = k_{b,S}a/D \tag{3.15}$$

$$K_{f,T} = k_{f,T}a/D \tag{3.16}$$

$$K_{b,S} = k_{b,S}a/D \tag{3.17}$$

$$h = a_S/a \tag{3.18}$$

onde a_S é o raio do substrato.

A condição inicial que falta para completar o problema é a equação 3.19.

$$T = 0 \qquad 0 \leq R,\ \ 0 \leq Z \leq L \tag{3.19}$$

3.3 Simplificações do Problema Geral

O equacionamento mostrado acima é bastante geral, uma vez que ele inclui a possibilidade de controle cinético e difusional tanto do microeletrodo quanto do substrato. Sendo demasiadamente complexo para as finalidades práticas desejadas, o modelo acima pode ser simplificado se, na prática, pelo menos um dos eletrodos é mantido em condições de difusão controlada, de modo que a equação 3.10 pode ser substituída pela equação 3.20 ou a equação 3.12 pode ser substituída pela equação 3.21.

$$C_O = 0 \qquad 0 < T,\ \ 0 \leq R < 1,\ \ Z = 0 \tag{3.20}$$

$$C_O = 1 \qquad 0 < T, \;\; 0 \leq R \leq h, \;\; Z = L \tag{3.21}$$

3.3.1 As Condições de Estado Estacionário

A formulação do problema da MEqV em estado estacionário é significativamente mais simples, uma vez que inclui apenas uma equação de Laplace para a forma oxidada ou reduzida do mediador [1], conforme evidenciado pela equação 3.22.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial C}{\partial R} = 0 \tag{3.22}$$

Segundo Bard e Mirkin [1], permanecem válidas as condições de contorno 3.11 e 3.13 e um dos dois pares de condições de contorno para as superfícies do microeletrodo e do substrato, isto é, ou as condições 3.12 e 3.20 permanecem válidas (o que corresponde a reação no microeletrodo controlada por difusão e cinética no substrato semireversível) ou as condições 3.10 e 3.21 permanecem válidas (o que corresponde a reação no substrato controlada por difusão e cinética finita no microeletrodo). É interessante notar que todas as variáveis nas equações agora são independentes do tempo.

3.3.2 Processos Estacionários Controlados por Difusão

O conhecimento da curva I_T–L para um processo controlado por difusão é fundamental para medidas quantitativas da cinética do processo, uma vez que ele permite o estabelecimento da escala de distância. As equações que descrevem um processo controlado por difusão em estado estacionário representam dois casos limites do problema em estado estacionário que foi discutido na seção 3.3.1:

1. Retroalimentação positiva ideal, produzida pela rápida regeneração das espécies reagentes na superfície do substrato;

2. Retroalimentação negativa ideal, observada quando não ocorre regeneração do mediador no substrato.

Os dois casos citados acima foram resolvidos numericamente e analiticamente por diversos pesquisadores, e as curvas normalizadas corrente–distância foram tabuladas para substratos condutivos e isolantes, supondo a igualdade dos coeficientes de difusão das espécies eletroativas e um substrato muito maior que o microeletrodo [1].

Diversas curvas normalizadas para retroalimentação positiva e negativa são apresentadas nas figuras 3.2 e 3.3. Para ajustar uma curva de aproximação experimental à teórica,

normalmente usa-se o valor da corrente limite ($i_{T,\infty}$) para normalizar a corrente do microeletrodo. Para valores de RG maiores que 10 o valor de $i_{T,\infty}$ é próximo ao valor obtido pela equação 1.1. Porém, utilizando-se microeletrodos com valores de RG menores que 10, $i_{T,\infty}$ torna-se maior que 4nFaDc devido à difusão do mediador a partir da parte posterior do microeletrodo [1].

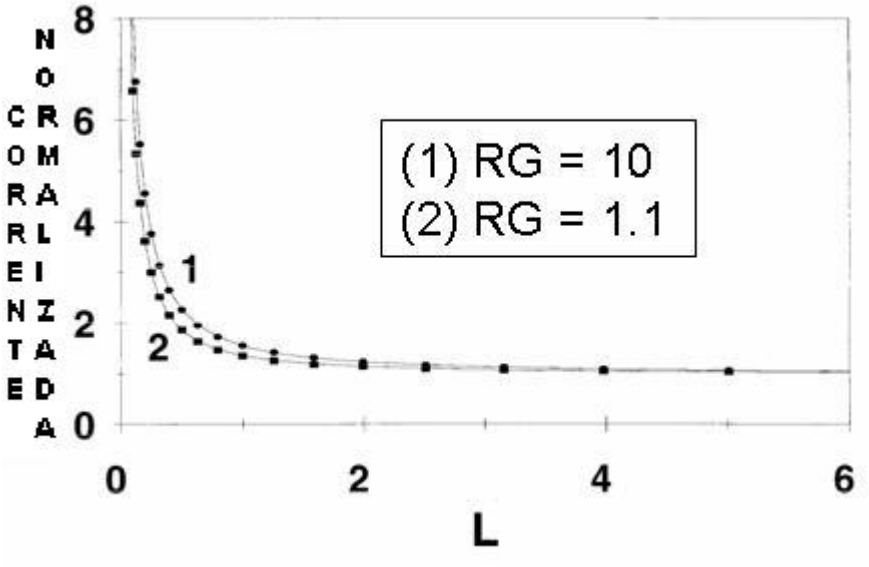


Figura 3.2: Simulação da curva normalizada de retroalimentação positiva para alguns valores de RG (extraído e adaptado de Bard e Mirkin [1]).

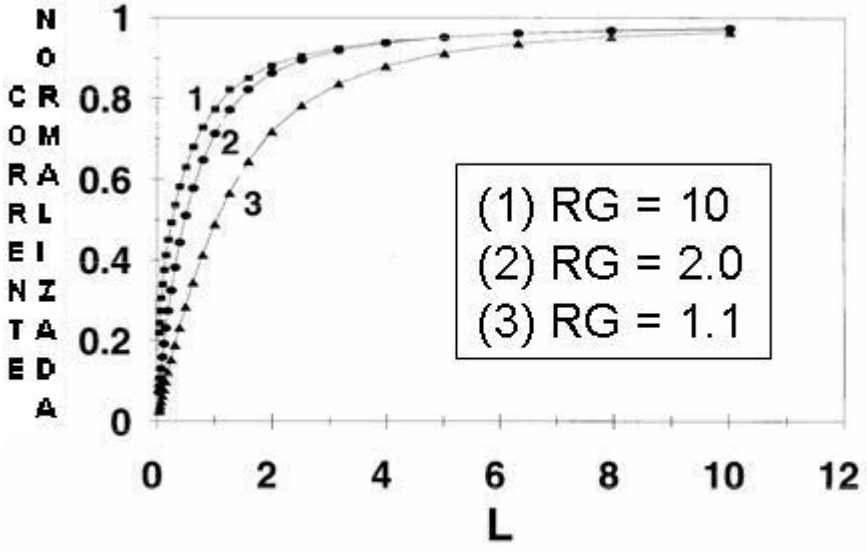


Figura 3.3: Simulação da curva normalizada de retroalimentação negativa para alguns valores de RG (extraído e adaptado de Bard e Mirkin [1]).

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, os quais serão discutidos e comparados no capítulo seguinte. Na seção 4.2 são detalhados os experimentos realizados em meio básico com substrato e microeletrodo de platina. Na seção 4.3 são apresentados os resultados dos testes em solução neutra, e na seção 4.4 são apresentados os resultados mais importantes do trabalho, que consistem na caracterização da platina e do paládio quanto à capacidade de armazenamento de hidrogênio.

4.2 Experimentos em Meio Básico

Os experimentos em solução de KOH 0,1 M foram realizados utilizando-se substrato e microeletrodo de platina, que previamente tiveram sua superfície previamente tratada conforme explicado no capítulo 2. Os potenciais de ambos os eletrodos foram medidos em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO, cujo potencial em relação ao eletrodo normal de hidrogênio pode ser lido na tabela 2.3. Para acomodar adequadamente este eletrodo de diâmetro maior do que aqueles que acompanham originalmente o microscópio CHI900, uma nova célula de teflon foi fabricada, conforme ilustrado na figura 4.1.

O eletrólito foi desaerado borbulhando-se argônio por 40 minutos antes do início dos experimentos, e os potenciais dos eletrodos foram ciclados até que voltamogramas reprodutivos fossem obtidos.

A figura 4.2 mostra o perfil potenciodinâmico, voltamograma cíclico, do substrato de platina policristalina em solução de KOH 0,1 M, durante vários ciclos. Já a figura 4.3 mostra o voltamograma cíclico do microeletrodo de platina.

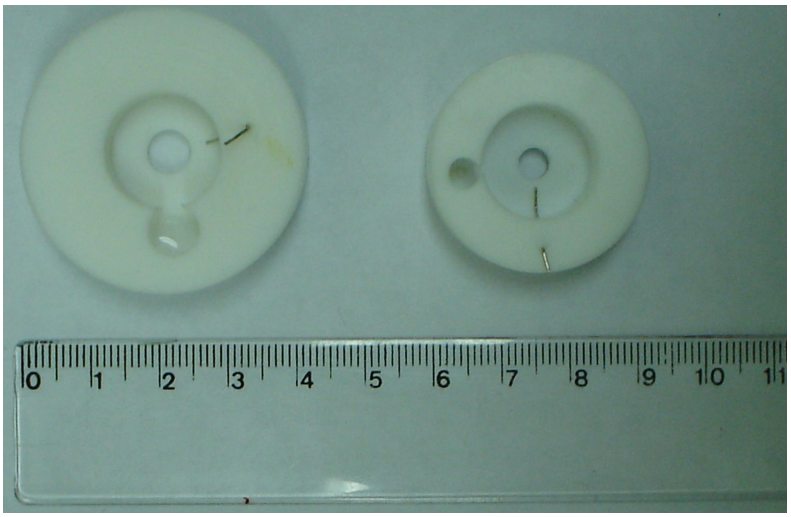


Figura 4.1: À esquerda da figura, célula de teflon fabricada para acomodar o eletrodo de referência Hg/HgO. À direita está a célula de teflon original do equipamento.

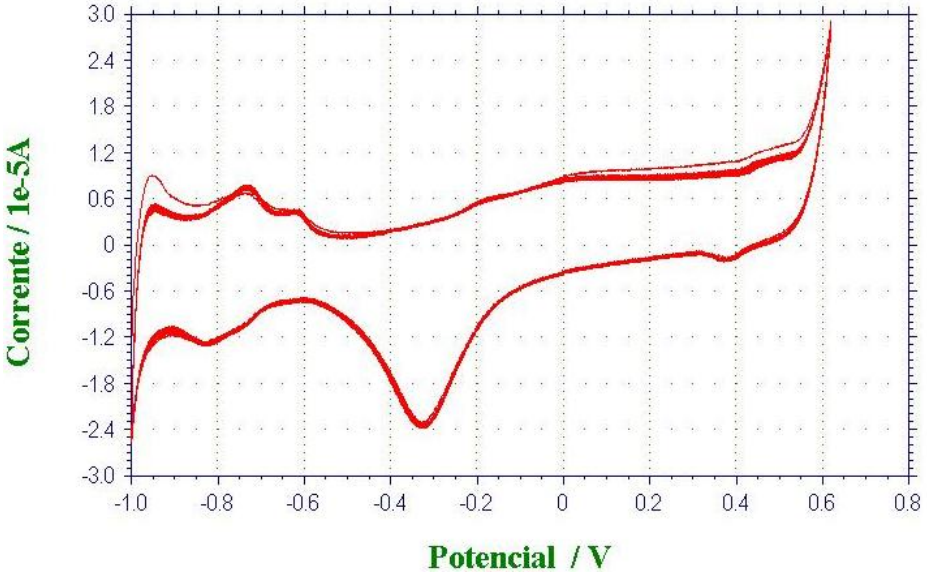


Figura 4.2: Voltamograma cíclico do substrato de platina em solução KOH 0,1 M. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial de -0.9 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/HgO.

A figura 4.4 apresenta a primeira curva de aproximação obtida em meio básico, onde o potencial do microeletrodo foi definido como -1,60 V/Hg/HgO e o do substrato como 0,50 V/Hg/HgO. O eixos das ordenadas representa a corrente de redução de prótons do microeletrodo e o eixo das abscissas representa a distância entre a posição inicial do microeletrodo e a sua posição de parada.

O microeletrodo utilizado tinha 25 μm de diâmetro e a velocidade de aproximação foi escolhida como sendo 0,4 μm/s — uma velocidade menor do que em geral é relatada na

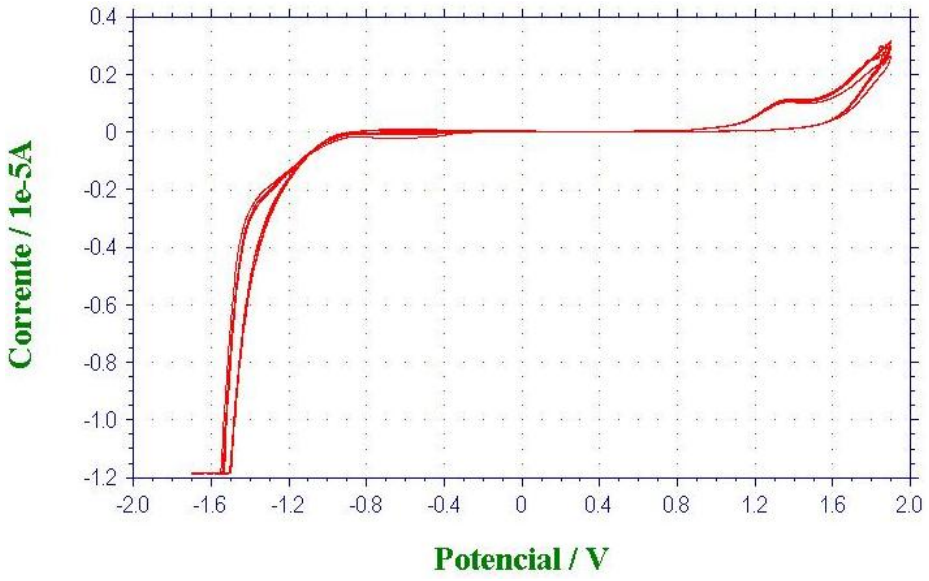


Figura 4.3: Voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm em solução KOH 0,1 M. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial de -1.0 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/HgO.

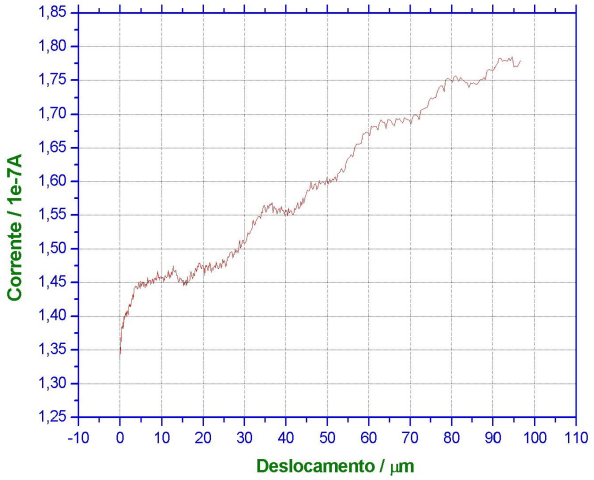


Figura 4.4: Curva de aproximação microeletrodo-substrato em solução KOH 0,1 M. Diâmetro do microeletrodo igual a 25 μm. Velocidade de aproximação de 0,4 μm/s. Potenciais do microeletrodo e do substrato iguais a -1,60 V e 0,50 V, respectivamente, ambos medidos em relação ao eletrodo de Hg/HgO.

literatura [2, 24] — visando assim preservar a integridade física do microeletrodo.

Outros experimentos semelhantes são apresentadas na figura 4.5. Todas as curvas de aproximação mostradas aqui tiveram como critério de parada do movimento do microeletrodo a redução do valor da corrente inicial em 25%.

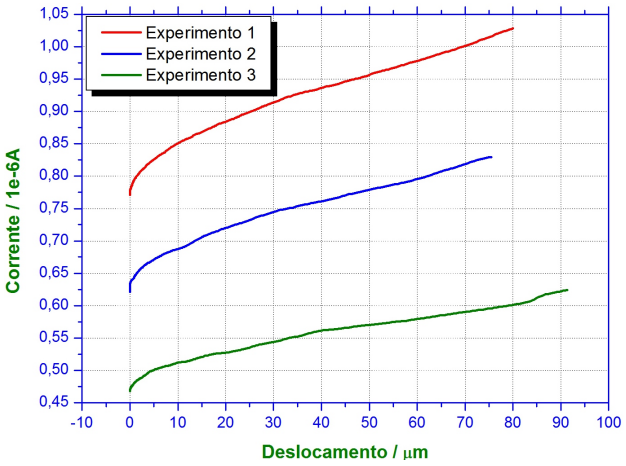


Figura 4.5: Novas curvas de aproximação microeletrodo-substrato em solução KOH 0,1 M. Diâmetro do microeletrodo igual a 25 μm. Em todas as curvas, a velocidade de aproximação foi de 0,4 μm/s e os potenciais do microeletrodo e do substrato foram iguais a -1,60 V e 0,90 V, respectivamente, ambos medidos em relação ao eletrodo de Hg/HgO.

4.3 Experimentos em Meio Neutro

Os experimentos desta seção foram realizados em solução Na_2SO_4 de concentração 5% (5 g do soluto em 100 g de solução) cujo pH foi corrigido para 7,0 pela adição de NaOH. Os potenciais dos eletrodos foram medidos em relação ao eletrodo de referência Hg/HgO. A figura 4.6 mostra o perfil potenciodinâmico reprodutivo do substrato de platina policristalina em solução de Na_2SO_4 pH 7,0, que foi ajustado com solução de NaOH. A figuras 4.7 mostra o voltamograma cíclico reprodutivo do substrato obtido após algumas dezenas de vezes em que o potencial do mesmo foi ciclado.

A figura 4.8 apresenta algumas curvas de aproximação obtidas em meio neutro, onde a velocidade de aproximação do microeletro e os potenciais utilizados em cada uma destas curvas podem ser lidos na tabela 4.1. O microeletrodo utilizado tinha 10 μm de diâmetro.

Tabela 4.1: Parâmetros usados nas curvas de aproximação obtidas em meio neutro.

Experimento	Velocidade de Aproximação (μm/s)	Potencial do Microeletrodo (V/Hg/HgO)	Potencial do Substrato (V/Hg/HgO)
1	0,20	-1,80	0,45
2	0,40	-1,20	0,45
3	0,80	-1,20	0,45
4	0,70	-1,65	0,65

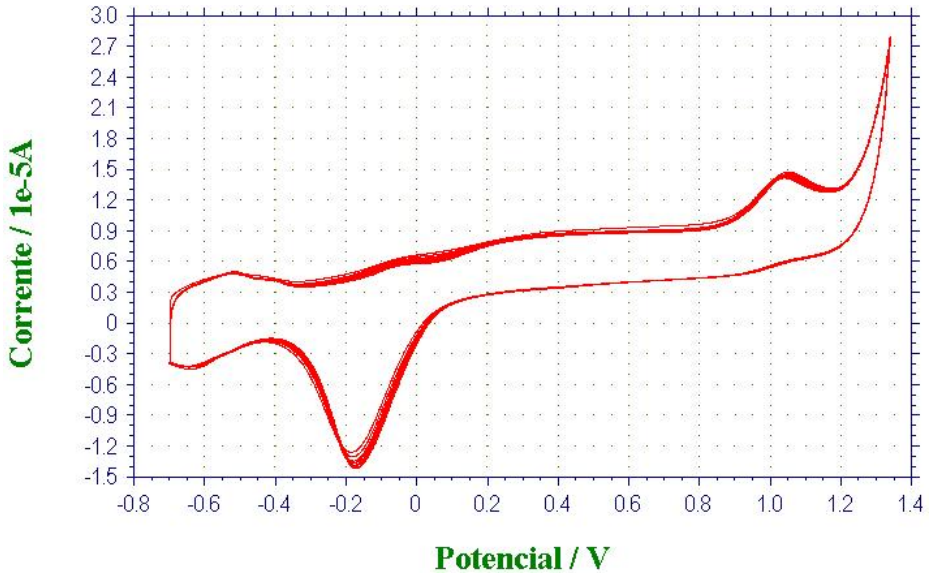


Figura 4.6: Voltamograma cíclico do substrato de platina em solução neutra de Na_2SO_4 5% e NaOH. Velocidade de varredura de 50 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial de -0.7 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/HgO.

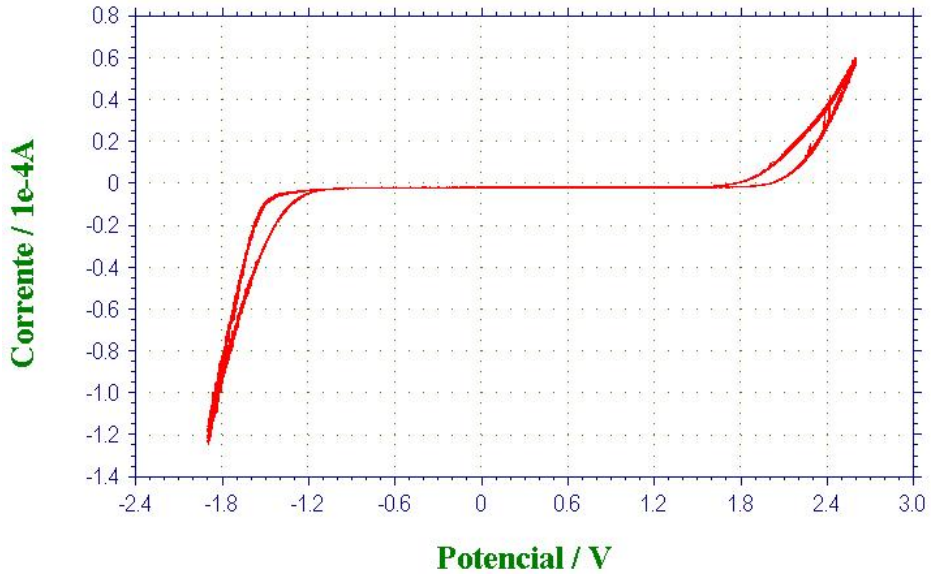


Figura 4.7: Voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 25 μm em solução neutra de Na_2SO_4 5% e NaOH. Velocidade de varredura de 50 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial igual a 0.1 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/HgO.

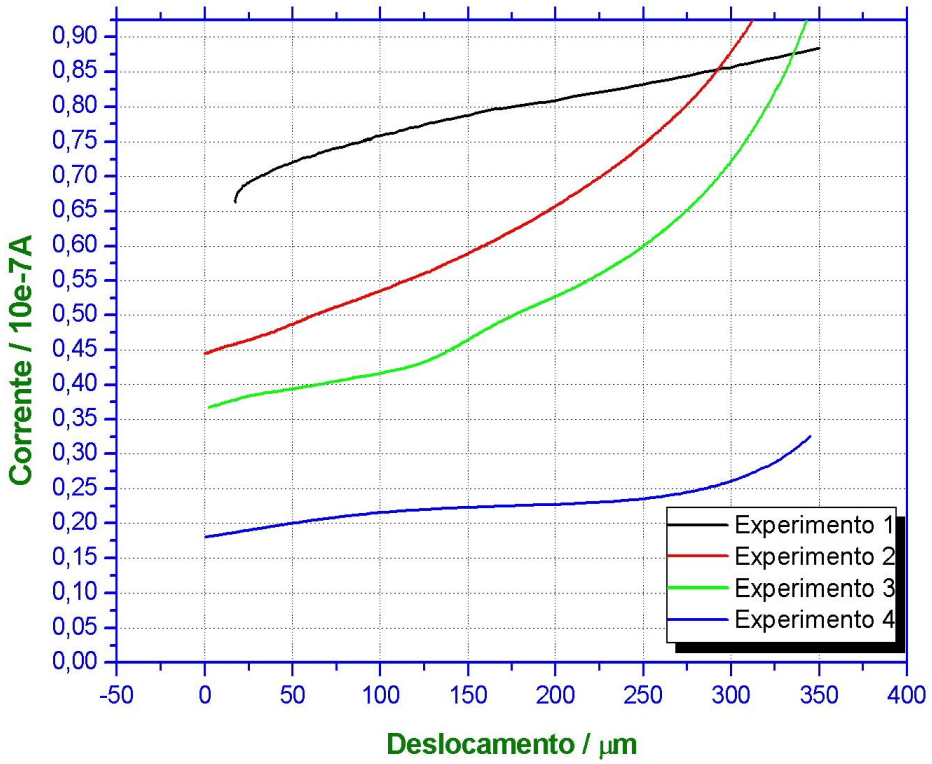


Figura 4.8: Curva de aproximação microeletrodo-substrato em solução neutra de Na_2SO_4 5% p/p e NaOH. A velocidade de aproximação do microeletro e os potenciais utilizados em cada uma destas curvas podem ser lidos na tabela 4.1.

4.4 Experimentos em Meio Ácido

4.4.1 Substrato de Platina em Solução de Ácido Clorídrico

Alguns ensaios preliminares foram realizados em solução de HCl 10 mM utilizando-se micreletrodo e substrato de platina. O eletrodo de referência utilizado nestes ensaios foi o eletrodo $Ag/AgCl_{(sat)}$.

A figura 4.9 mostra o voltamograma cíclico do substrato de platina em solução de HCl 10 mM. As figuras 4.10 e 4.11 apresentam voltamogramas cíclicos do microeletrodo de platina, de diâmetro 10 μm.

A figura 4.12 mostra quatro novos experimentos de aproximação microeletrodo–substrato realizados no eletrólito de HCl 10 mM. Os valores dos parâmetros experimentais utilizados na obtenção destas curvas estão resumidos na tabela 4.2.

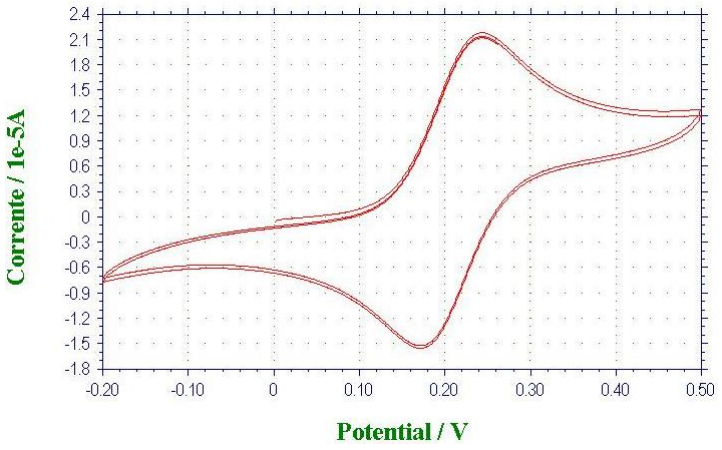


Figura 4.9: Voltamograma cíclico do substrato de platina em solução HCl 10 mM. Velocidade de varredura de 200 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial de 0.1 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Ag/AgCl_{(sat)}$.

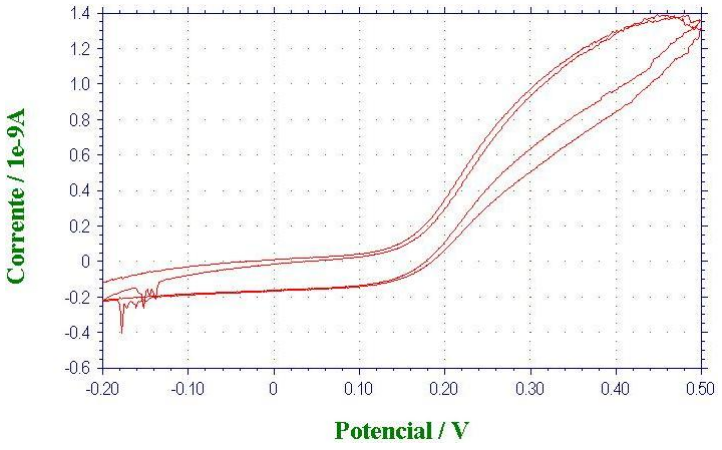


Figura 4.10: Primeiro voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm em solução HCl 10 mM. Velocidade de varredura de 200 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial de -0.2 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Ag/AgCl_{(sat)}$.

Tabela 4.2: Parâmetros das curvas de aproximação obtidas em solução HCl 10 mM.

Experimento	Velocidade de Aproximação (μm/s)	Potencial do Microeletrodo (V/Ag/AgCl$_{(sat)}$)	Potencial do Substrato (V/Ag/AgCl$_{(sat)}$)
1	0,20	-0,40	0,10
2	0,20	-0,40	0,10
3	1,00	-0,40	0,10
4	0,50	-0,40	0,10

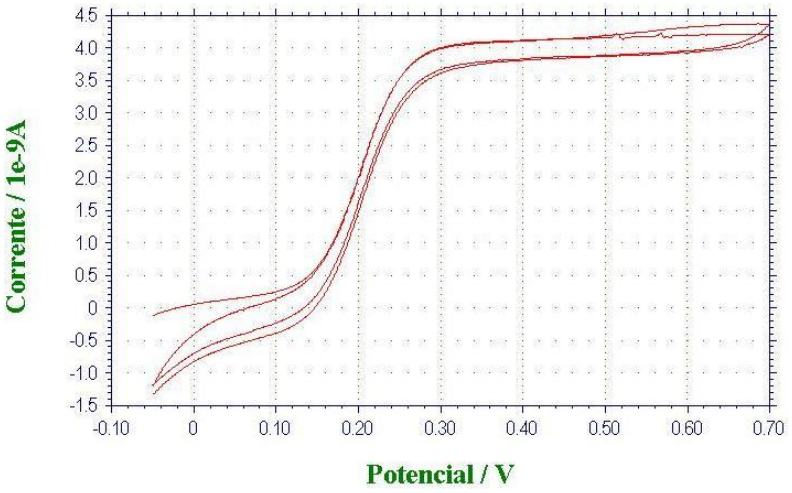


Figura 4.11: Segundo voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm em solução HCl 10 mM. Velocidade de varredura de 200 mV/s, sentido anti-horário. Potencial inicial de -0.05 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Ag/AgCl_{(sat)}$.

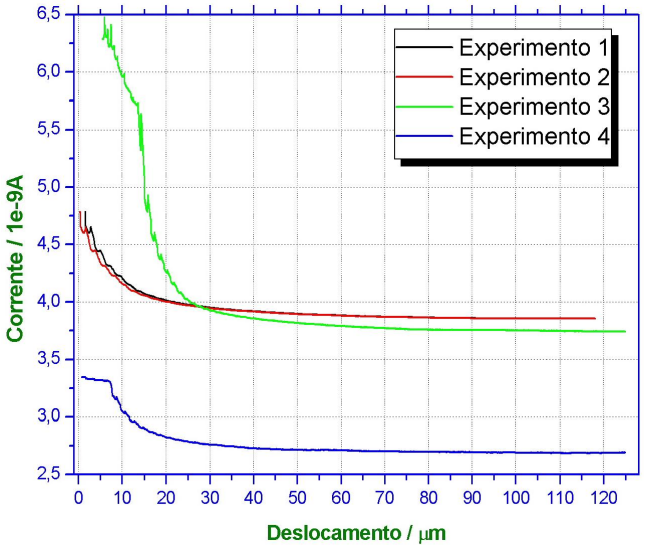


Figura 4.12: Curva de aproximação microeletrodo-substrato em solução ácida HCl 10 mM. A velocidade de aproximação do microeletro e os potenciais utilizados em cada um destes experimentos podem ser lidos na tabela 4.2. Diâmetro do microeletrodo igual a 10 μm.

Para determinar o tempo mínimo que o microeletrodo deve ser mantido num potencial constante antes dos experimento foi utilizada a técnica *Curva Amperométrica i-t*, a qual aplica um potencial constante e mede a corrente resultante em função do tempo. O potencial aplicado ao microeletrodo, nas curvas mostradas nas figuras 4.13 e 4.14 foi de -1.7 V/Hg/$HgSO_4$.

Figura 4.13: Primeira curva amperométrica levantada em meio ácido. Potenciais medidos em relação ao eletrodo $Hg/HgSO_4$.

Figura 4.14: Segunda curva amperométrica levantada em meio ácido. Potenciais medidos em relação ao eletrodo $Hg/HgSO_4$.

4.4.2 Substrato de Platina em Solução de Ácido Sulfúrico

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam dois voltamogramas cíclicos do microeletrodo de platina, respectivamente antes e após a realização do polimento. O pH da solução de ácido sulfúrico era de 2.24.

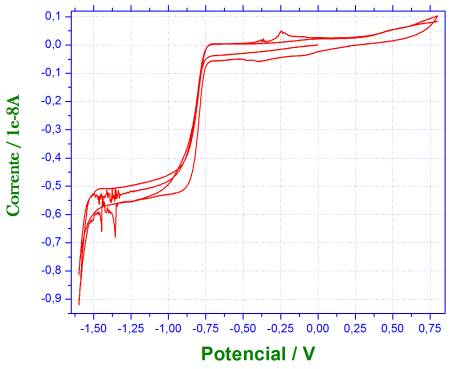


Figura 4.15: Voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm sem polimento. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.2 V, potenciais medidos em relação ao Hg/Hg_2SO_4.

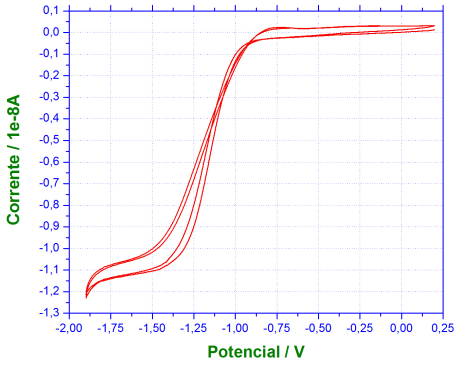


Figura 4.16: Voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm após polimento. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.2 V, potenciais medidos em relação ao Hg/Hg_2SO_4.

A figura 4.17 mostra o voltamograma cíclico reprodutivo do microeletrodo de platina, o qual foi novamente polido antes da realização do ensaio. Em seguida, foi obtido o voltamograma cíclico reprodutivo do substrato de platina, conforme mostrado na figura 4.18.

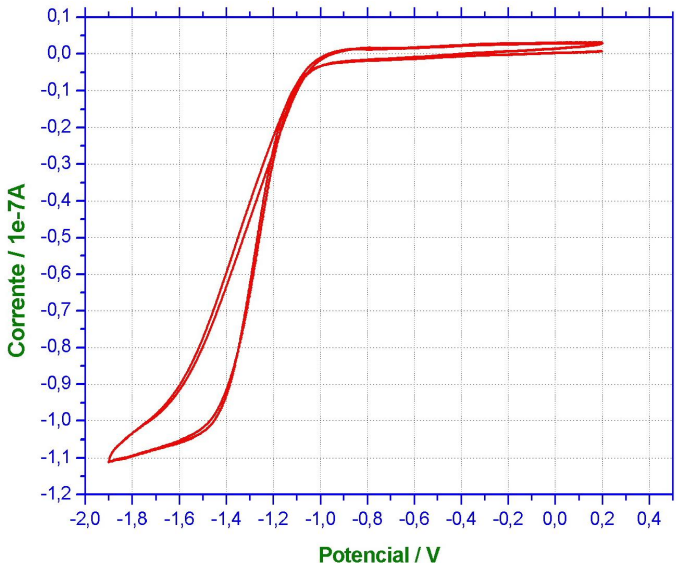


Figura 4.17: Voltamograma cíclico do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm em solução de H_2SO_4. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.2 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

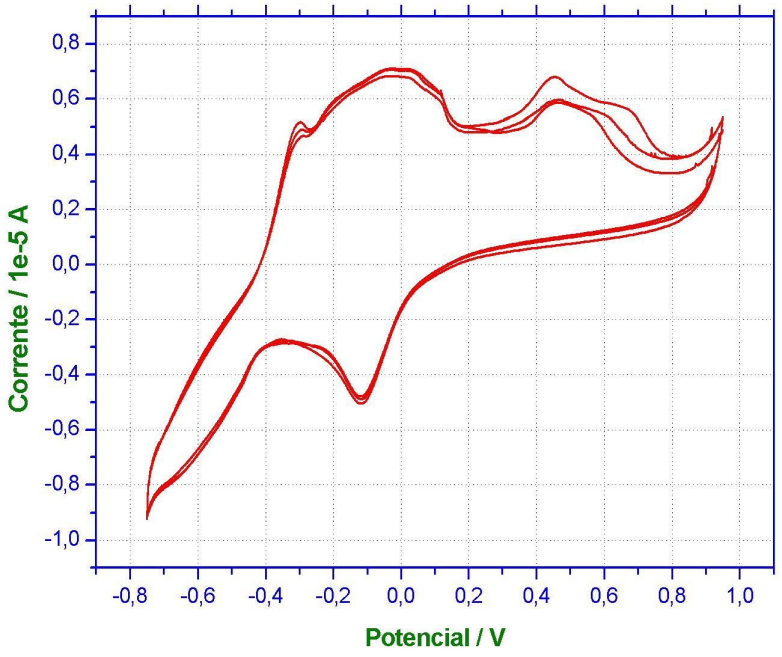


Figura 4.18: Voltamograma cíclico do substrato de platina em solução de H_2SO_4. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.2 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

Como de costume, foram obtidas curvas de retroalimentação positiva para o sistema, seguindo-se exatamente a mesma metodologia empregada nos diversos experimentos que antecederam esta fase. A figura 4.19 ilustra o resultado de seis outros experimentos realizados nas condições descritas na tabela 4.3.

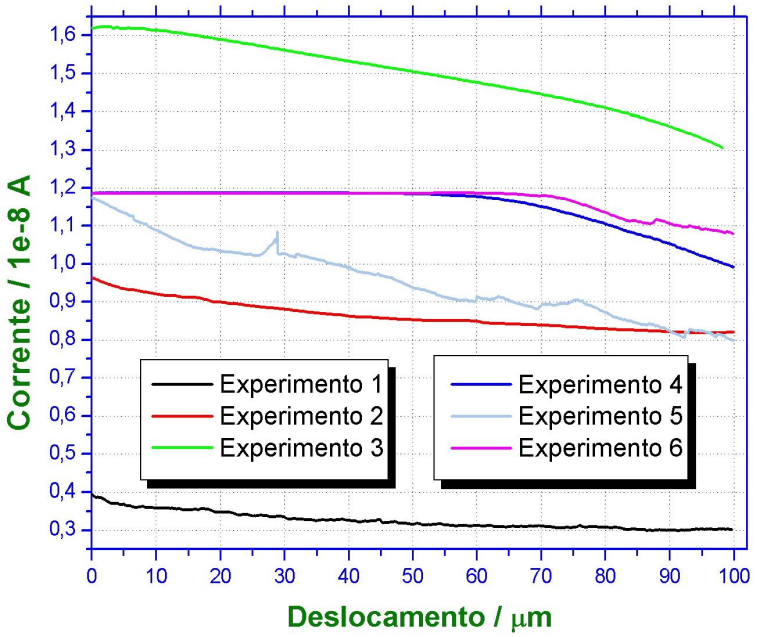


Figura 4.19: Curvas de aproximação do microeletrodo de platina de diâmetro 10 μm em solução de H_2SO_4 10 mM. A velocidade de aproximação do microeletro e os potenciais utilizados em cada um destes experimentos podem ser lidos na tabela 4.3. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

Tabela 4.3: Parâmetros das curvas de aproximação obtidas em solução de H_2SO_4.

Experimento	Velocidade de Aprox.(μm/s)	Potencial do Microeletrodo (V/Hg/$HgSO_4$)	Potencial do Substrato (V/Hg/$HgSO_4$)	Tempo de Espera (s)
1	0,10	-1,70	-0,10	30
2	0,70	-1,70	-0,10	30
3	0,50	-1,70	-0,10	30
4	1,00	-1,70	-0,10	30
5	10,00	-1,70	-0,10	30
6	1,00	-1,70	-0,10	60

Outros dois experimentos foram realizados, desta vez com resultados mais expressivos, conforme pode ser visto na figura 4.20 e de acordo com os dados da tabela 4.4.

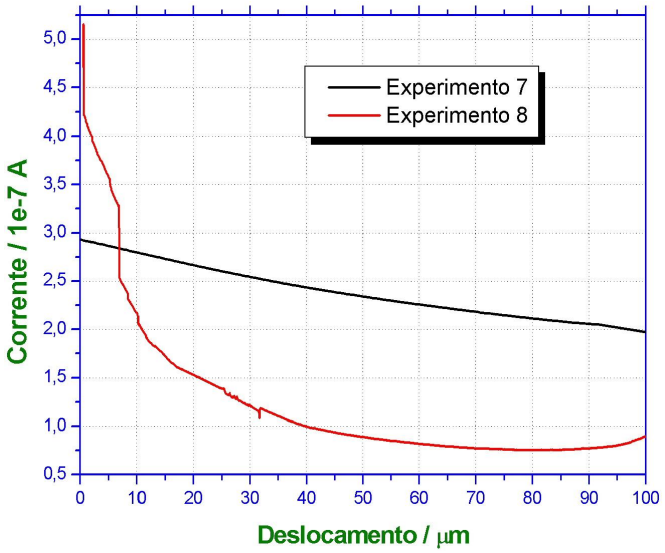


Figura 4.20: Retroalimentação positiva da corrente de microeletrodo de platina em solução de H_2SO_4 10 mM. A velocidade de aproximação do microeletro e os potenciais utilizados nos experimentos podem ser lidos na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros das curvas de aproximação obtidas em solução de H_2SO_4.

Experimento	Velocidade de Aprox.(μm/s)	Potencial do Microeletrodo (V/Hg/$HgSO_4$)	Potencial do Substrato (V/Hg/$HgSO_4$)	Tempo de Espera (s)
7	1,00	-1,70	-0,10	60
8	0,30	-1,70	-0,10	60

4.4.3 Substrato de Paládio em Solução de Ácido Sulfúrico

Uma vez que foram determinadas as condições adequadas para o estudo da retroalimentação de corrente do microeletrodo (ou seja, tipo e concentração do eletrólito, tratamento prévio/preparação dos eletrodos e parâmetros usados na obtenção das curvas), foi possível então passar à etapa de mudança do substrato. Uma amostra de paládio foi utilizada como substrato e foram mantidas as mesmas condições experimentais dos ensaios anteriores. O microeletrodo de platina foi mantido em uso também nesta etapa. As figuras 4.21 e 4.22 mostram, respectivamente, o voltamograma cíclico reprodutivo do microeletrodo de platina e do substrato de paládio obtidos neste ensaio.

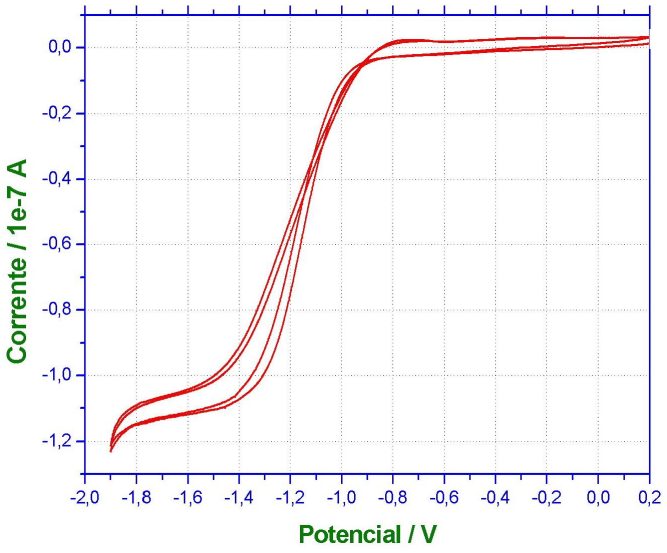


Figura 4.21: Voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em solução de H_2SO_4. Velocidade de varredura de 100 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.2 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

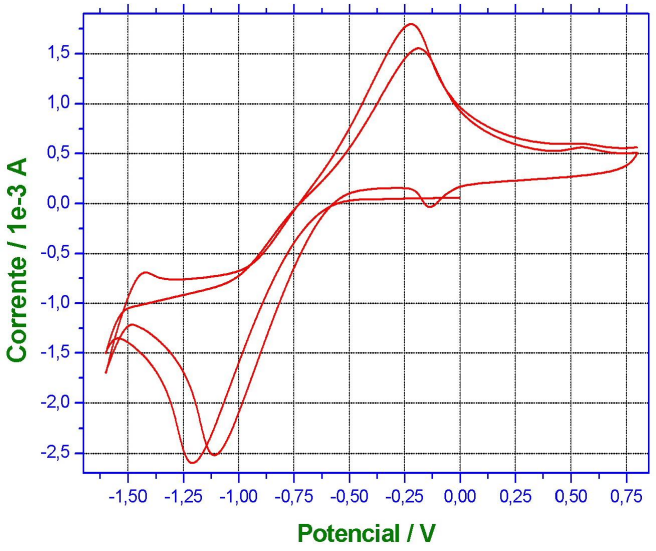


Figura 4.22: Voltamograma cíclico do substrato de paládio em solução de H_2SO_4. Velocidade de varredura de 150 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.1 V. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

Adotando-se os mesmos procedimentos utilizados nos ensaios anteriores, foram levantadas curvas de aproximação mantendo-se o substrato numa faixa de potencial onde a oxidação do hidrogênio molecular pode acontecer, e mantendo-se o microeletrodo em um potencial adequado para a redução de prótons . Os primeiros resultados obtidos nestes experimentos estão compilados na figura 4.23 e os parâmetros daquelas curvas estão sumarizados na tabela 4.5.

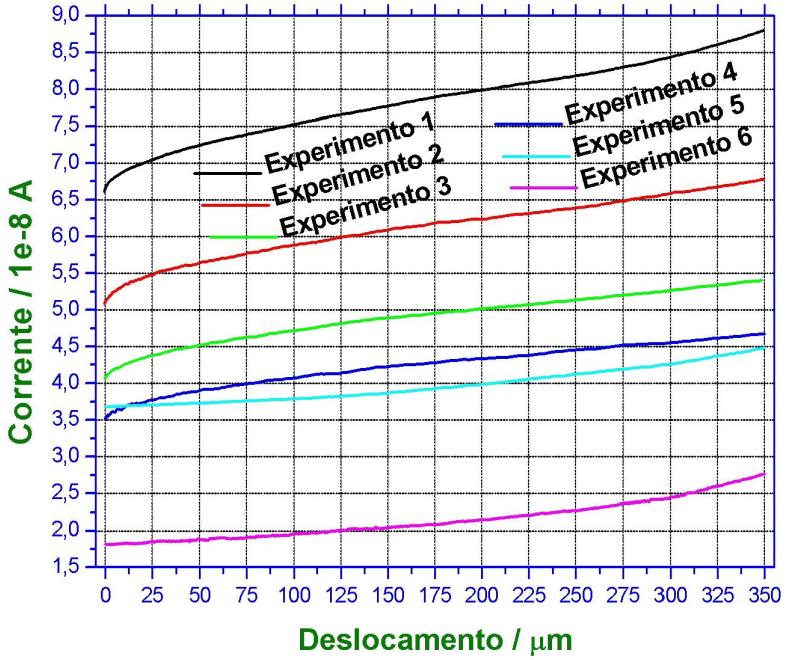


Figura 4.23: Curvas de aproximação do microeletrodo de platina utilizando substrato de paládio em H_2SO_4. A velocidade de aproximação do microeletrodo e os potenciais utilizados nos experimentos podem ser lidos na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros das curvas de aproximação - substrato de paládio

Experimento	Velocidade de Aprox.(μm/s)	Potencial do Microeletrodo (V/Hg/$HgSO_4$)	Potencial do Substrato (V/Hg/$HgSO_4$)	Tempo de Espera (s)
1	0,50	-1,50	-0,40	35
2	0,50	-1,50	-0,50	35
3	0,50	-1,50	-0,30	35
4	0,50	-1,50	-0,60	35
5	0,50	-1,50	-0,20	35
6	1,60	-1,60	0,10	60

4.4.4 Hidrogenação do Substrato de Paládio em Ácido Sulfúrico

Com o objetivo de esclarecer a diferença entre o comportamento dos substratos de platina e de paládio quanto à retroalimentação da corrente do microeletrodo, foi realizada a hidrogenação da mesma amostra de paládio que vem sendo usada até o presente momento.

A hidrogenação foi realizada seguindo-se o método descrito em Visitin et al. [37], o qual preconiza que a hidrogenação deve ser feita através da polarização catódica do substrato com velocidade de varredura muito pequena, ou seja, da ordem de 1 mV/s, na região de potenciais fortemente redutores. O processo teve a duração de 72 horas e é ilustrado pela

curva mostrada na figura 4.24.

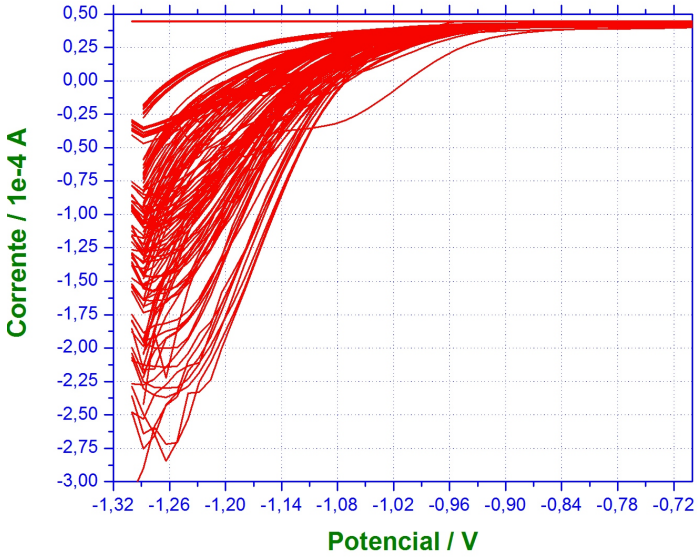


Figura 4.24: Curva de polarização catódica do substrato de paládio em H_2SO_4. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s e o tempo de hidrogenação foi de 72 horas. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

Após o término do tempo de hidrogenação, foi realizada voltametria cíclica do substrato numa tentativa de se verificar alguma mudança na sua natureza. O resultado aparece na figura 4.25 onde o voltamograma citado foi sobreposto ao voltamograma cíclico do paládio antes de ser submetido ao processo de hidrogenação.

Em seguida a amostra hidrogenada foi submetida a ensaios de aproximação do microeletrodo de platina, seguindo-se a mesma metodologia já apresentada anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.26 cujas curvas foram obtidas de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 4.6

Tabela 4.6: Parâmetros das curvas de aproximação - hidreto de paládio

Experimento	Velocidade de Aprox.(μm/s)	Potencial do Microeletrodo (V/Hg/$HgSO_4$)	Potencial do Substrato (V/Hg/$HgSO_4$)	Tempo de Espera (s)
1	0,15	-1,20	0,20	30
2	0,15	-1,20	0,20	30
3	0,15	-1,20	0,30	30
4	0,15	-1,20	0,40	30

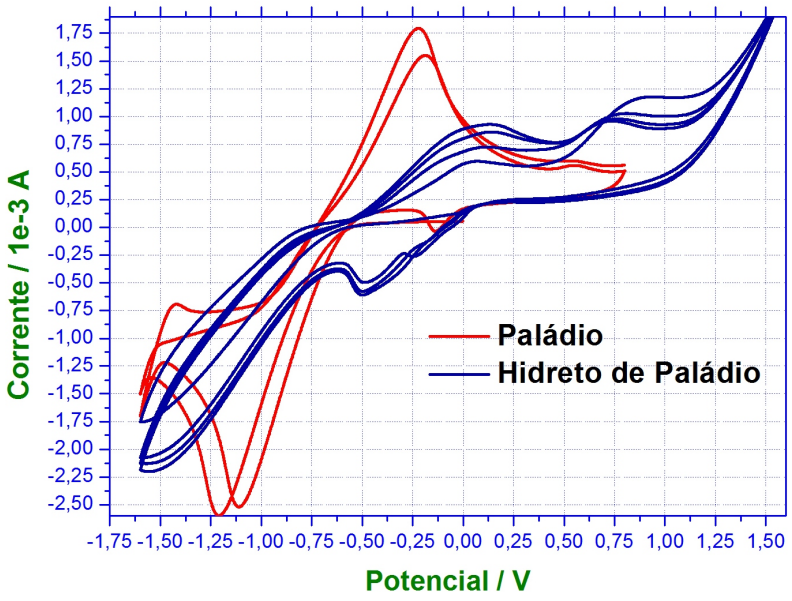


Figura 4.25: Voltamograma cíclico do substrato de paládio comparado ao voltamograma cíclico obtido após sua hidrogenação por 72 horas. A velocidade de varredura de ambas as curvas foi de 150 mV/s, sentido horário. Potencial inicial de 0.2 V em ambas as curvas. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

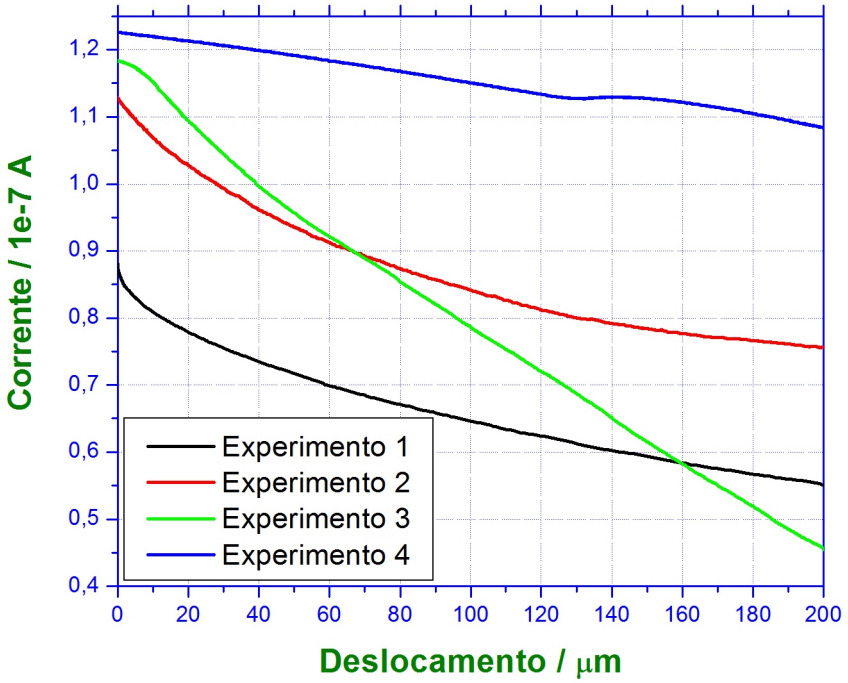


Figura 4.26: Curvas de aproximação do microeletrodo de platina utilizando substrato de hidreto de paládio em H_2SO_4. A velocidade de aproximação do microeletrodo e os potenciais utilizados nos experimentos podem ser lidos na tabela 4.6.

Capítulo 5

Discussão

5.1 Introdução

Neste capítulo são discutidos, explicados e relacionados os resultados apresentados no capítulo 4. Na seção 5.2 os resultados em meio básico e neutro são avaliados quanto a sua importância no contexto da pesquisa. A seção 5.3 mostra que os resultados dos experimentos em meio ácido permitem confirmar os resultados encontrados na literatura, enquanto a seção 5.3.2 discute os resultados mais importantes deste trabalho e confirma a teoria desenvolvida ao longo do texto que se segue.

5.2 Análise dos Resultados: Meio Básico e Neutro

De acordo com a figura 4.2 e, partindo-se no sentido positivo de varredura de potenciais, observa-se em potenciais negativos, três picos de oxidação, em aproximadamente -0,98; -0,72 e -0,60 V/Hg/HgO referentes à região de adsorção de hidrogênio. Quando o potencial é mudado observa-se uma região entre -0,60 e -0,40 V/Hg/HgO característica do carregamento da dupla camada elétrica do sistema. Em potencias superiores ao da dupla camada elétrica tem-se um aumento da densidade de corrente em função da quimissorção de oxigênio para formar a superfície Pt-OH e posteriormente Pt-O. Em potencial de aproximadamente 0,60 V/Hg/HgO observa-se um pico agudo típico da evolução de gás oxigênio. Quando a varredura de potencial é invertida, verifica-se a redução do óxido caracterizada pelo pico largo em aproximadamente -0,30 V/Hg/HgO. Finalmente, em potencial abaixo de -0,50 V/Hg/HgO observa-se a adsorção de hidrogênio antecedendo a evolução de gás hidrogênio, que se dá em -1,00 V/Hg/HgO.

A curva de aproximação microeletrodo-substrato mostrada na figura 4.4 apresenta

um nível de ruído acima do valor adequado, o que pode ser atribuído ao ajuste inadequado do parâmetro denominado de sensibilidade. Apesar deste inconveniente, o comportamento da curva é tipicamente característico de retroalimentação negativa da corrente do microeletrodo, o que permite concluir que este tipo de curva pode ser obtida utilizando-se valores de velocidade de aproximação de 3 a 9 vezes menor dos relatados pela literatura [24, 2], sem comprometimento dos resultados e garantindo uma maior segurança para a integridade do microeletrodo.

Diversas outras curvas de aproximação foram levantadas, conforme mostrado na figura 4.5, visando certificar que a retroalimentação positiva do próton não ocorre em meio básico, o que foi comprovado. O que se obteve com a aproximação dos eletrodos foi o bloqueio parcial da difusão hemisférica dos íons hidroxila que são reduzidos no microeletrodo. Esse bloqueio explica o decréscimo na corrente do microeletrodo a medida que diminui a distância entre microeletrodo e substrato. O mesmo fenômeno aconteceria se nenhum potencial fosse aplicado ao substrato, conforme mostra a literatura [1].

Diante do exposto, é possível concluir que os prótons gerados pela oxidação do hidrogênio que se difunde até o substrato (uma vez que este foi colocado num potencial adequado para ocorrer a oxidação da molécula de hidrogênio) não são novamente reduzidos no microeletrodo, não podendo assim contribuir para o aumento da corrente medida. A explicação para este fato está na impossibilidade da existência de prótons em estado livre numa solução básica, pois estes são rapidamente neutralizados pelo excesso de hidroxilas presentes no meio. Como moléculas de água estão em excesso e não podem interferir na corrente de redução do microeletrodo, a retroalimentação positiva não ocorre. É interessante concluir que os prótons não conseguem "sobreviver" até alcançar o microeletrodo nem mesmo quando a distância entre microeletrodo–substrato atinge poucos microns.

As curvas da figura 4.5 apresentam uma queda da corrente em função do número de experimentos, o que pode ser conseqüência da mudança no estado da superfície do microeletrodo de platina ao longo das repetições, uma vez que a sensibilidade do microscópio eletroquímico é grande o suficiente para perceber até mesmo pequenas variações no estado de oxidação do microeletrodo.

Os resultados mostrados acima já eram esperados desde o início dos experimentos em meio básico, mas decidiu-se mesmo assim dedicar tempo à investigação da possibilidade de haver retroalimentação do próton neste meio, uma vez que a liga de magnésio, que será posteriormente estudada neste trabalho, não é estável em meios ácidos, porém mantém-se perfeitamente estável em meios básicos (solução 7,0 M de KOH). Uma segunda razão para

insistir nesta direção foi a curiosidade de testar a possibilidade de um próton não colidir com hidroxilas e alcançar o microeletrodo quando a distância entre esses eletrodos tende a zero.

A figura 4.6 mostra um perfil potenciodinâmico do substrato de platina diferente daquele observado para solução básica. De maneira geral, verifica-se que os principais picos de oxidação e de redução estão deslocados para valores superiores, com uma janela eletroquímica de -0,70 a 1,30 V/Hg/HgO. Não se observa claramente a adsorção/dessorção de hidrogênio, porém o pico de evolução de oxigênio, em 1,30 V/Hg/HgO é bem característico.

Os resultados mostrados na figura 4.8 confirmam o mesmo comportamento encontrado em soluções básicas, ou seja, a impossibilidade da existência de retroalimentação positiva da corrente de redução do próton. Contundo, numa solução de pH igual a 7,0, como foi o caso da usada nos experimentos relatados acima, poder-se-ia imaginar que prótons pudessem atingir o microeletrodo, aumentando assim a corrente limite de redução, quando aquele eletrodo estivesse a uma distância muito pequena do substrato. Encontra-se em Denuault [10, 22] uma explicação para este fato, quando este pesquisador afirma que a concentração de prótons em soluções neutras é muito pequena e não é capaz de gerar uma corrente de redução estacionária no microeletrodo. É possível observar também a mudança na corrente medida pelo microeletrodo em função do número de experimentos realizados, conseqüência da necessidade de retratamento da superfície.

5.3 Análise dos Resultados em Meio Ácido

A figura 4.9 apresenta um voltamograma cíclico da platina em eletrólito ácido bastante característico. Observa-se que neste tipo de eletrólito o substrato apresenta uma janela eletroquímica menor ainda e o perfil potenciodinâmico mostra picos de oxidação e redução mais reversíveis, quando comparada à solução de Na_2SO_4 de pH igual a 7,0.

A figura 4.10 mostra que a primeira tentativa de obter-se um voltamograma cíclico reprodutivo do microeletrodo de platina em solução ácida não foi bem sucedida, pois o gráfico em questão mostra regiões de instabilidade de corrente (entre -0,20 e -0,10 V/Ag/$AgCl_{(sat)}$) e ainda ruídos em alguns outros intervalos de potencial. Este tipo de comportamento é conseqüência da adsorção indesejada de íons (tais como os íons Cl^-) à superfície da platina, o que foi resolvido refazendo-se o polimento do microeletrodo. A figura 4.11 mostra por sua vez que, após este novo tratamento superficial do microeletrodo, o voltamograma cíclico obtido foi satisfatório.

Os resultados apresentados na figura 4.12 são a evidência experimental de que é

possível estudar a retroalimentação de prótons em meio de HCl — e portanto investigar a interação do próton com superfícies metálicas —, pois pela primeira foi obtida uma retroalimentação positiva da corrente do microeletrodo.

Os resultados citados acima também evidenciam que o par $2H^+/H_2$ é muito interessante para ser usado em medidas de MEqV, uma vez que se constitue num sistema redox completo, não havendo portanto necessidade da adição de nenhuma outra espécie química para funcionar como mediadora.

Neste momento é importante lembrar o que Bard e Mirkin[1] relatam a respeito do comportamento do sistema $2H^+/H_2$ quanto à retroalimentação da corrente de microeletrodo para a oxidação do hidrogênio: "...o sistema mostra-se sensível à atividade catalítica da superfície do substrato ao invés apenas da condutividade do mesmo e uma alta taxa de oxidação catalítica de hidrogênio pode ser obtida através do uso de uma superfície de platina livre de óxidos, enquanto que a formação de uma camada de óxido sobre esta superfície, bem como a adsorção de algum ânion específico, podem inibir a atividade catalítica."

Pelos motivos expostos acima e diante dos resultados obtidos decidiu-se não utilizar mais o eletrólito HCl pois a presença de íons cloreto é nociva à maioria dos metais. Assim, visando eliminar a possível interferência que aqueles íons pudessem ter na desativação de sítios do metal usado como substrato ou na destruição de possíveis películas passivadores que viessem a se formar, soluções de H_2SO_4 foram escolhidas como eletrólitos.

Através da aplicação da técnica de *Curva Amperométrica i-t* (figuras 4.13 e 4.14) observou-se a importância do parâmetro *tempo de espera* na determinação das curvas de aproximação, uma vez que a corrente do microeletrodo só se estabiliza após cerca de 30 segundos de aplicação do potencial, valor este tomado como mínimo valor de espera antes da movimentação do microeletrodo em direção ao substrato. Aquelas curvas também mostram que a adoção de um valor pequeno para a variável tempo de espera pode levar a obtenção de resultados errôneos, pois a queda de corrente do microeletrodo é muito acentuada nos primeiros segundos de aplicação do potencial e pode ser até maior que o aumento da corrente provocado pela aproximação microeletrodo—substrato.

O que explica a queda da corrente do microeletrodo em função do tempo de aplicação de um potencial constante é a difusão das espécies eletroativas em direção à superfície do eletrodo, fenômeno este que precisa de um tempo mínimo até atingir o regime permanente, somente sendo possível realizar medidas confiáveis a partir deste instante de tempo em diante.

Aproveitou-se também a oportunidade para mostrar as conseqüências do uso de um

microeletrodo com superfície polida de maneira inadequada ou por um intervalo de tempo insuficiente, conforme pode-se observar nas figuras 4.15 e 4.16, que representam voltamogramas cíclicos obtidos antes e após o tratamento da superfície do microeletrodo de platina com diâmetro de 10 μm.

5.3.1 Substrato de Platina em Solução de Ácido Sulfúrico

De acordo com o gráfico da figura 4.17, a corrente limite de redução no microeletrodo foi de, aproximadamente, 112 nA. Este valor pode ser comparado com o resultado teórico esperado efetuando-se o cálculo da corrente limite para o microeletrodo através da equação 1.1, conforme mostrado abaixo.

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \tag{5.1}$$

$$i_{T,\infty} = 4 \times 1 \times 96500 A.s \times 7,1 \times 10^{-5} cm^2/s \times 10 \times 10^{-3} mol/l \times 5\mu m$$

$$i_{T,\infty} = 137 \times 10^{-9} \ \ A$$

$$i_{T,\infty} = 137 \ \ nA$$

A diferença percentual entre o valor teórico e o valor experimental foi da ordem de 18% e este resultado foi considerado aceitável [38]. Assim, foi possível assegurar que o microeletrodo realmente teve sua superfície adequadamente preparada, pois do contrário a discrepância entre os reultados teórico e experimentais do valor da corrente limite seria muito maior [38]. Este procedimento deve sempre ser usado nos experimentos de MEqV para monitorar o decréscimo na área ativa do microeletrodo como uma conseqüência de processos de adsorção[38].

A figura 4.19 mostra um ensaio de aproximação microeletrodo—substrato realizado em eletrólito H_2SO_4 para comprovar o que já havia sido inferido pelo experimento de mesma natureza realizado em HCl, porém desta vez sem a influência nociva do íon Cl^-. Foi possível ratificar que o substrato de platina contribui positivamente para o aumento da corrente do microeletrodo, como mostrado naquela figura, assim como na figura 4.20, onde desta vez o aumento da corrente foi ainda mais expressivo.

Os resultados mostrados acima estão em equivalência lógica com os resultados obtidos por Zoski [24], Bard [2] e Denuault [10], apesar de a literatura utilizar como eletrólito tradicional uma solução de ácido perclórico, enquanto neste trabalho todos as curvas foram levantadas utilizando-se ácidos diferentes daquele, o que também mostra que o aumento da corrente do microeletrodo depende apenas da presença de uma concentração mínima de prótons e não da natureza do ácido utilizado.

5.3.2 O Substrato de Paládio

A escolha de um material metálico diferente da platina para ser usado como substrato permitiu avaliar as diferenças na interação deste metal com o hidrogênio, estudando-se as diferenças nas curvas de retroalimentação com ele obtidas.

Ao contrário do que ocorreu quando platina foi utilizada como substrato, nos experimentos com paládio apresentados não foram obtidas curvas de retroalimentação positiva, por maior que tenha sido a varredura no intervalo de potenciais onde a oxidação do hidrogênio molecular pode acontecer, e nos quais o substrato foi mantido, conforme pode ser visto na figura 4.23.

Como as condições experimentais foram mantidas as mesmas dos experimentos anteriores, é necessário acreditar que a molécula de hidrogênio gerada no microeletrodo ainda assim atinge o substrato por difusão, como acontecia com o substrato de platina. Portanto, é necessário concluir que a mudança de platina para paládio modificou as curvas características de aproximação entre os eletrodos, o que exige uma explicação para o fato.

Acredita-se que a mudança citada acima seja conseqüência da propriedade do paládio de dissolução sólida (armazenamento) do hidrogênio atômico. Quando as moléculas de hidrogênio atingem o paládio e se adsorvem em sua superfície, pode ocorrer sua cisão homolítica conforme descrito pela equação 1.4 ou pode ocorrer a oxidação dos átomos de hidrogênio, através das equações 1.5 ou 1.6.

No entanto, no paládio os átomos de hidrogênio ainda possuem uma alternativa além das descritas anteriormente: difundirem-se através do retículo cristalino do metal. Esta característica faz com que um número muito menor de átomos de hidrogênio sejam regenerados em prótons, impedindo que a retroalimentação da corrente do microeletrodo possa ocorrer de forma pronunciada e mensurável. De acordo com o descrito poder-se-ia concluir que pelo estudo da retroalimentação da corrente do microeletrodo é possível caracterizar o material do substrato quanto à sua capacidade de armazenamento de hidrogênio.

A fim de tentar-se comprovar a teoria descrita acima foi realizada a hidrogenação da amostra de paládio utilizada nos testes acima conforme descrito na secção 4.4.4. De acordo com a figura 4.24 e baseado no trabalho de Visitin et al. [37], é possível observar que durante a polarização catódica do substrato ocorre um substancial aumento da corrente de redução. Durante o experimento surge também um aumento significativo de corrente quando o potencial atinge cerca de -1,10 V/Hg/$HgSO_4$, o que poderia ser um indicativo da formação do hidreto, de acordo com o mesmo trabalho [37]. A figura 5.1 destaca a região

do gráfico em questão.

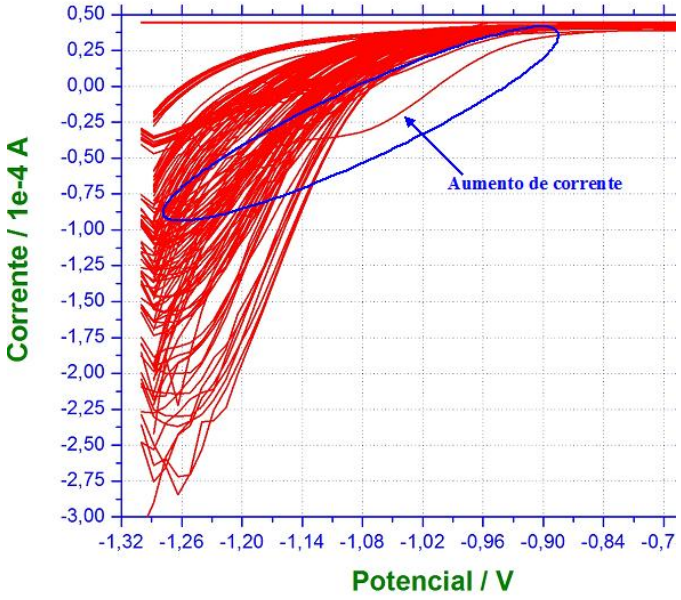


Figura 5.1: Voltamograma cíclico do substrato de paládio comparado ao voltamograma cíclico obtido após hidrogenação. A região do gráfico destacada mostra o aumento de corrente que ocorre pela formação da fase hidreto de paládio. A velocidade de varredura de ambas as curvas foi de 150 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de $Hg/HgSO_4$.

Visando comprovar que o hidreto de paládio havia se formado, foi realizada a voltametria cíclica do substrato, conforme mostra a figura 4.25, que também mostra o voltamograma cíclico do paládio antes de ser hidrogenado. Como as diferenças nas curvas são significativas é possível afirmar que uma nova fase – o hidreto de paládio – foi formado durante as 72 horas em que o substrato foi submetido à hidrogenação, conforme o esperado.

Um novo ensaio de aproximação entre microeletro e substrato foi em seguida realizado, na tentativa de verificar qual comportamento seria observado quanto ao aumento da corrente do microeletrodo promovida pelo hidreto de paládio. Uma vez que este tem sua capacidade de dissolução sólida de hidrogênio sensivelmente diminuída em relação ao paládio, era de se esperar que o comportamento das curvas de aproximação fosse similar ao observado com a platina.

De fato, é o que se pode observar na figura 4.26, onde a retroalimentação positiva de corrente evidencia a semelhança que o substrato de paládio tem com a platina, quanto a propriedade de armazenamento do hidrogênio, o que vem a confirmar a teoria de que a técnica de retroalimentação pode ser usada para caracterizar o material do substrato quanto ao armazenamento de hidrogênio.

Capítulo 6

Conclusões

A microscopia eletroquímica de varredura é uma técnica muito nova e os primeiros trabalhos científicos utilizando o microscópio eletroquímico datam do ano de 1989 [39]. Particularmente no Brasil, cujo primeiro equipamento disponível é aquele adquirido pelo Laboratório de Hidrogênio da Coppe, esta é a primeira tese sobre o assunto cujo trabalho experimental foi totalmente realizado no país.

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho pode-se inferir que é extremamente importante ciclar os potenciais dos eletrodos dentro de limites bem estabelecidos antes do início dos experimentos. Os voltamogramas obtidos precisam ser reprodutivos para garantir que o eletrodo está em condições de ser usado.

Em eletrólito com pH maior que 7 não ocorre retroalimentação positiva da corrente de redução do microeletrodo, uma vez que não existem prótons livres e a corrente de microeletrodo é gerada pela redução de moléculas de água. Portanto, mesmo que a distância entre microeletrodo e substrato seja reduzida a praticamente zero e os eletrodos sejam construídos de platina, a retroalimentação será sempre negativa.

Em eletrólito com pH igual a 7 não é observada retroalimentação positiva da corrente de microeletrodo, fato que ocorre devido a baixa concentração de prótons nestas soluções, as quais se tornam incapazes de gerar uma corrente de redução de prótons estacionária no microeletrodo, não podendo contribuir para o aumento da corrente.

Em eletrólito com pH menor que 7 foram obtidas curvas de retroalimentação positiva, para substrato e microeletrodo de platina, o que confirmou os resultados da literatura. Aquelas curvas foram obtidas utilizando-se soluções preparadas com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, evidenciando assim que não há restrições em utilizarem-se ácidos diferentes do tradicional ácido perclórico. Também neste meio reacional o valor da corrente limite de redução de prótons calculada teoricamente é próxima do valor obtido experimental-

mente, confirmando assim a eficiência do tratamento superficial conferido ao microeletrodo, que tornou estas superfícies homogêneas o suficiente para o grau de precisão necessária à técnica.

A utilização de paládio — metal com elevada capacidade para dissolver hidrogênio em solução sólida — como amostra modelo, permitiu desenvolver uma nova metodologia de análise de materiais destinados ao armazenamento de hidrogênio através da microscopia eletroquímica de varredura. Foram obtidas curvas de retroalimentação negativa do paládio em meio ácido. Coerentemente, também foi observado que, ao ser hidretado, o material reduziu a sua capacidade adicional de dissolver hidrogênio em solução sólida e apresentou retroalimentação positiva da corrente de microeletrodo, tal como ocorre com o uso de platina como substrato, metal com baixíssima habilidade de dissolver hidrogênio em solução sólida.

Capítulo 7

Propostas para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos e nas discussões desenvolvidas neste trabalho, diversas alternativas podem ser apresentadas como continuação, modificação ou melhoria, as quais se seguem:

- Utilizando-se um solvente orgânico, que poderia ser o próprio dimetilsulfóxido ou outro assemelhado, um sistema redox diferente do par hidroquinona–benzoquinona poderia ser testado numa tentativa de produzir hidrogênio molecular no microeletrodo, enquanto o substrato é mantido num potencial de oxidação adequado, a fim de levantarem-se curvas de retroalimentação positiva em meio não aquoso.

- Outros materiais metálicos absorvedores de hidrogênio diferentes de paládio e das ligas de magnésio poderiam ser testados.

- Modelos numéricos poderiam ser usados para ajustar as curvas de retroalimentação positiva e negativa obtidas nos experimentos, permitindo assim calcular parâmetros cinéticos.

- Um microscópio óptico poderia ser usado paralelamente ao microscópio eletroquímico, permitindo assim estabelecer com precisão a escala de distância entre microeletrodo e substrato, em todos os experimentos realizados.

- Uma avaliação de outros tipos de revestimentos protetivos que não sejam barreira para a permeação do hidrogênio poderia ser conduzida caso se deseje realizar outros ensaios com as ligas de magnésio em meio aquoso.

Referências Bibliográficas

[1] BARD, J. A., MIRKIN, M. V., Scanning Electrochemical Microscopy. New York, Marcel Dekker Inc, 2001.

[2] ZHOU, J., ZU, Y., BARD, A. J., "Scanning Electrochemical Microscopy, Part 39. The Proton/Hydrogen Mediator System and its Application to the Study of the Electrocatalysis of Hydrogen Oxidation", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 491, pp. 22–29, 2000.

[3] FERNÁNDEZ, J. L., BARD, A. J., "Scanning Electrochemical Microscopy. 47. Imaging Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in an Acidic Medium by the Tip Generation–Substrate Collection Mode", Analytical Chemistry, , n. 75, pp. 2967–2974, 2003.

[4] FRANK, M. H. T., DENUAULT, G., "Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) Study of the Relationship Between Proton Concentration and Electronic Charge as as Function of Ionic Strength During the Oxidation of Polyaniline", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 379, pp. 399–406, 1994.

[5] DENUAULT, G., FRANK, M. H. T., PETER, L. M., "Scanning Electrochemical Microscopy: Potentiometric Probing of Ion Fluxes", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 94, pp. 23–25, 1992.

[6] "Scanning Electrochemical Microscopy", Disponível em: http://www.msstate.edu/dept/Chemistry/dow1/SECM/SECM.html (capturado em 18/12/2006).

[7] STULIK, K., "Microelectrode. Definitions, Characterization and Applications", IUPAC, Pure and Applied Chemistry, , n. 72, pp. 1483–1492, 2002.

[8] FERNANDEZ, J. L., HURTH, C., BARD, A. J., "Scanning Electrochemical Microscopy part 54. Application To The Study Of Heterogeneous Catalytic Reactions – Hydrogen

Peroxide Decomposition", J. Phys. Chem. B, IUPAC, Pure and Applied Chemistry, , n. 109, pp. 9532–9539, 2005.

[9] UNWIN, P. R., BARD, A. J., "Scanning Electrochemical Microscopy, Part 9. Theory and Application of the Feedback Mode to the Mesuarement of Following Chemical Reaction Rates in Electrode Processes", Journal of Physical Chemistry, , n. 95, pp. 7814–7824, 1991.

[10] YANG, Y., DENUAULT, G., "Scanning Electrochemical Microscopy (SECM): Study of the Adsorption and Desorption of Hydrogen on Platinum Electrodes in Na_2SO_4 solution", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 418, pp. 99–107, 1996.

[11] LIU, B., BARD, A. J., "Scanning Electrochemical Microscopy, Part 45. Study of the Kinetics of Oxygen Reduction on Platinum with Potential Programming of the Tip", Journal of Physical Chemistry B, , n. 106, pp. 12801–12806, 2002.

[12] RODRIGUES, J., MIRANDA, P. E. V. D., Fundamentos da Reação Metal-Gás, chapter 1, Rio de Janeiro, Núcleo de Publicações COPPE, pp. 3–7, 1994.

[13] RODRIGUEZ, J. M. D., MELIÁN, J. A. H., PENA, J. P., "Determination of the Real Surface Área of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry", Journal of Chemical Education, , n. 77, pp. 1195–1197, 2000.

[14] MARON, S., PRUTTON, C. F., Principles of Physical Chemistry. 4 ed. New York, Collier Macmillan Student Editions, 1966.

[15] SANTOS, D. S. D., MIRANDA, P. E. V. D., "Hydrogen Diffusivity and Solubility in Crystalline and Amorphous Alloys", Journal of Materials Science, , n. 32, pp. 6311–6315, 1997.

[16] GREEN, T., BRITZ, D., "Kinetics of the Deuterium and Hydrogen Evolution Reactions at Palladium in Alkaline Solution", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 412, pp. 59–66, 1996.

[17] AKAMATSU, T., KUME, Y., KOMIYA, K., et al., "Electrochemical Method for Measuring Hydrogen Permeability Through Metals", Journal of Alloys and Compounds, , n. 393, pp. 302–306, 2005.

[18] SANTOS, D. S. D., MIRANDA, P. E. V. D., "The Use of Electrochemical Hydrogen Permeation Techniques to Detect Hydride Phase Separation in Amorphous Metallic Alloys", Journal of Non-Crystalline Solids, , n. 232-234, pp. 133–139, 1998.

[19] SANTOS, D. S. D., MIRANDA, P. E. V. D., "Effects of Cathodic Charging on the Hydrogen Permeation Behavior in $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ Amorphous Metallic Alloys", Defect and Diffusion Forum, v. 143-147, pp. 927–932, 1997.

[20] SANTOS, D. S. D., MIRANDA, P. E. V. D., BIASI, R. S. D., "Hydrogen Permeation Through Amorphous and Crystalline Ni_81P_19 Ribbons", Journal of Non-Crystalline Solids, , n. 210, pp. 136–140, 1997.

[21] FRANASZCZUK, K., SOBKOWSKI, J., "The Voltammetry of Platinized Platinum Electrodes in Aqueous Na_2SO_4", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 261, pp. 223–227, 1989.

[22] YANG, Y., DENUAULT, G., "Scanning Electrochemical Microscopy (SECM): Study of the Formation and Reduction of Oxydes on Platinum Electrodes Surfaces in Na_2SO_4 solution (pH = 7)", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 443, pp. 273–282, 1998.

[23] RODES, A., ZAMAKHCHARI, M. A., ACHI, K. E., et al., "Part I. On a New Voltammetric Profile of Pt(100) in Perchloric Acid and Effects of Surface Defects", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 305, pp. 115–129, 1991.

[24] ZOSKI, C. G., "Scanning Electrochemical Microscopy: Investigation of Hydrogen Oxidation at Polycrystalline Noble Metal Electrodes", Journal of Physical Chemistry B, , n. 107, pp. 6401–6405, 2003.

[25] SARABY-REINTJES, A., "Kinetic Criteria for the Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction", Electrochimica Acta, v. 31, n. 2, pp. 251–254, 1986.

[26] SANTOS, D. S. D., MIRAGLIA, S., FRUCHART, D., "Effects of Cathodic Charging on Hydrogen Permeation in $Pd_{80}Rh_{20}$ Alloy", Journal of Alloys and Compounds, , n. 383, pp. 213–218, 2004.

[27] LUKASZEWSKI, M., GRDEN, M., CZERWINSKI, A., "Hydrogen Electrosorption in Pd–Pt–Rh Alloys", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 573, pp. 87–98, 2004.

[28] ZHANG, W.-S., ZHANG, Z.-L., ZHANG, X.-W., et al., "Numerical Simulation of Hydrogen (Deuterium) Absorption into β-Phase Hydride (Deuteride) Palladium Electrodes under Galvanostatic Conditions", Journal of Electroanalytical Chemistry, , n. 474, pp. 123–129, 1999.

[29] JAKSIC, M. M., JOHANSEN, B., TUNOLD, R., "Electrochemical Behaviour of Palladium in Acidic and Alkaline Solutions of Heavy and Regular Water", International Journal of Hydrogen Energy, v. 18, n. 2, pp. 111–124, 1993.

[30] VRACAR, L. J., BUROJEVIC, S., KRSTAJIC, N., "The Surface Process at Pd-Ni Alloy in Acid and Alkaline Solutions", International Journal of Hydrogen Energy, v. 23, n. 12, pp. 1157–1164, 1998.

[31] POVEDA, G. I. D., "Armazenamento de Hidrogênio em Ligas Metálicas a Base de Magnésio", Exame de Qualificação de Doutorado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Coppe/UFRJ, Rio De Janeiro - RJ - Brasil, Dezembro de 2004.

[32] SANTOS, D. S. D., MIRANDA, P. E. V. D., "Hydrogen Diffusivity in $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ Amorphous Metallic Alloys", Defect and Diffusion Forum, v. 348, pp. 241–246, 2003.

[33] BAI, L., GAO, L., CONWAY, B. E., "Problem of *in situ* Real-Area Determination in Evaluation of Performance of Rough or Porous, Gas-Evolving Electrocatalysts", Journal of Chemistry Society Faraday Transactions, v. 2, n. 89, pp. 235–242, 1993.

[34] BARD, A. J., FAN, F. R. F., KWAK, J., et al., "Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles", Analytical Chemistry, , n. 61, pp. 132–138, 1989.

[35] IVES, D. J., J., G., Reference Electrode. New York, Academic Press, 1996.

[36] SAWYER, D. T., SOBKOWIAK, A., JULIAN L. ROBERTS, J., Electrochemistry for Chemists. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1995.

[37] VISITIN, A., PERETTI, H. A., C.TORI, et al., "Electrochemical Behavior of Zr-Based AB_2 Type Alloys Partially Substituted by Ti", Hydrogen Energy Progress, v. 2, pp. 1193–1201, 1998.

[38] "Laboratory Manual", Summer School on Scanning Electrochemical Microscopy, The University of Texas at Austin, Department of Chemistry and Biochemistry, Austin, Texas, June 2-14, 2003.

[39] BARD, A. J., FAN, F.-R. F., KWAK, J., et al., "U.S. Patent No. 5,202,004 (April 13, 1993)", Anal. Chem., v. 61, n. 132, 1989.

[40] IZUTSU, K., Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Matsumoto, Japão, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

[41] SOLOMONS, T. W. G., Química Orgânica. 4 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1983.

[42] MORRISON, R. T., BOYD, R. N., Química Orgânica. 12th ed. Lisboa, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.

[43] EGGINS, B. R., CHAMBERS, J. Q., "Proton Effects in the Electrochemistry of the Quinone Hydroquinone System in Aprotic Solvents", Journal of the Electrochemical Society, v. 117, n. 2, pp. 186–192, 1970.

[44] FILHO, J. S. R., Eletroquímica e Eletrometalurgia. 1 ed. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 1970.

[45] GENUNCIO, C. G. A., Efeitos de Parâmetros de Processo na Geometria de Fitas de Liga Mg-10Al Produzidas por *Melt Spinning*. Tese de M.Sc., Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, Setembro 2003.

[46] BUSTAMANTE, L. A. D. C., Produção de Ligas de Magnésio para Armazenamento Embarcado de Hidrogênio. Tese de D.Sc., Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, Dezembro 2005.

[47] DUARTE, G., Produção de Ligas de Magnésio por Melt Spinning para Armazenamento de Hidrogênio. Tese de D.Sc., Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, Dezembro em andamento.

Apêndice A

Experimentos em Eletrólito Não Aquoso

A.1 Eletroquímica em Meio Não Aquoso

A.1.1 Generalidades

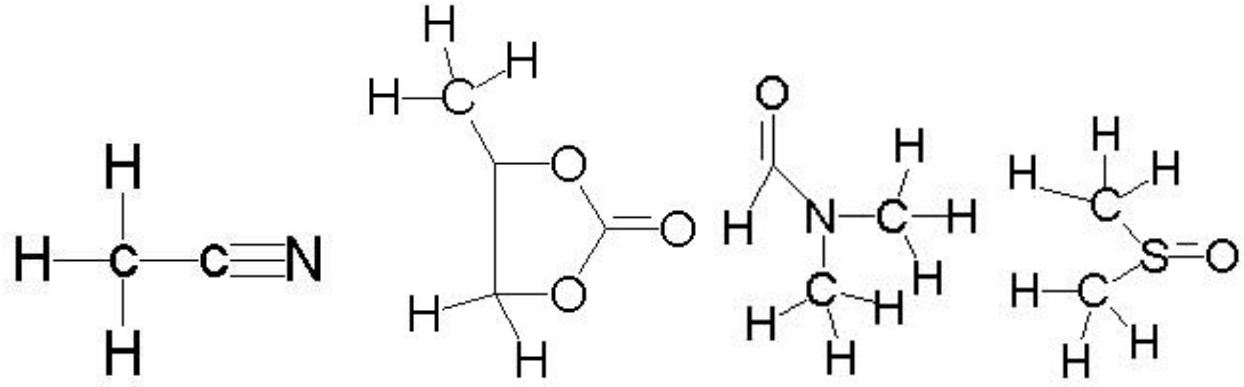
A maior parte das reações químicas acontece em solução, e o solvente mais comumente utilizado é a água. Contudo, utilizando-se solventes não-aquosos apropriados, substâncias que são insolúveis em água podem ser solubilizadas, substâncias que são instáveis em água passam a ser estáveis ou ainda reações químicas que são impossíveis passam a ser viáveis [40].

O uso de solventes não aquosos em grande escala começou na década de 50 em vários campos da Química Pura e Aplicada, de forma que a eletroquímica em meio não aquoso tornou-se um dos métodos de avaliação e caracterização da influência do solvente em muitos processos químicos [40]. Os solventes mais freqüentemente usados são os chamados solventes apróticos dipolares, com constante dielétrica relativamente alta e baixa disponibilidade de prótons [36]. Muitos cientistas estão acostumados com reações que ocorrem em meio aquoso porém, de uma maneira geral, o bom senso do que é válido para soluções em meio aquoso em geral não vale para meio não-aquoso.

Os solventes de importância para a eletroquímica possuem as seguintes propriedades: caráter prótico (propriedades ácido-base), limites de tensão anódico e catódico razoavelmente grandes (relacionado às propriedades redox), solubilidade mútua do soluto/solvente e propriedades físico-químicas do solvente (constante dielétrica e polaridade, viscosidade, propriedades de solvatação e propriedades espectroscópicas). Fatores práticos também par-

ticipam na escolha do solvente e incluem a disponibilidade e custo do solvente, facilidade de purificação, toxicidade e facilidades no manuseio [36].

Embora um grande número de solventes venha sendo utilizado por muitos pesquisadores, apenas uma pequena parcela deles têm se mostrado adequada para as medidas eletroquímicas e técnicas mais comuns, dentre os quais se destacam a acetonitrila (AN), o carbonato de propileno (CP), a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO), cujas respectivas fórmulas estruturais são mostradas na figura A.1. Estes são os solventes mais largamente utilizados e preenchem cerca de 80% dos requisitos necessários ao uso eletroquímico para o qual os solventes orgânicos se destinam [36]. Todos estes solventes são capazes de dissolver compostos iônicos e solvatam cátions muito bem, porém não solvatam ânions em extensão apreciável [41].



(a) Acetonitrila (b) Carbonato de Propileno (c) Dimetilformamida (d) Dimetilsulfóxido

Figura A.1: Fórmulas estruturais dos solventes orgânicos mais utilizados em eletroquímica.

Nos últimos anos têm-se assistido ao desenvolvimento e uso generalizado dos solventes apróticos, de constante dielétrica moderadamente elevada e altamente polares [42]. Muitas reações orgânicas são na verdade reações ácido–base de Lewis que involvem a interação de um centro nucleofílico com um outro centro eletrofílico. Uma vez que a eletroquímica dispõe de um tipo especial de nucleófilo através dos elétrons na superfície do catodo e de um tipo especial de eletrófilo através da superfície do anodo que apresenta uma deficiência de elétrons, ela é a metodologia ideal para a caracterização da eletrofilicidade e nucleofilicidade das moléculas [36].

A.1.2 Cuidados Adicionais com Produtos Orgânicos

Uma vez que compostos orgânicos são geralmente tóxicos, cancerígenos e voláteis, foram adotados procedimentos e cuidados adicionais durante a realização dos experimentos que envolveram tais tipos de produtos.

Decidiu-se, após uma análise prévia, mudar o microscópio eletroquímico de local, instalando-o dentro de uma capela com exaustão permanentemente ligada, evitando que as demais pessoas do laboratório corressem qualquer risco por exposição inadequada. As figuras A.2 e A.3 mostram como ficou o equipamento após a sua instalação na capela do Labh2.

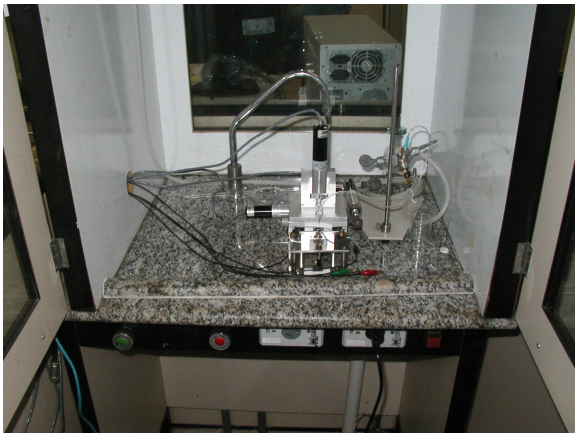


Figura A.2: Microscópio eletroquímico dentro da capela.

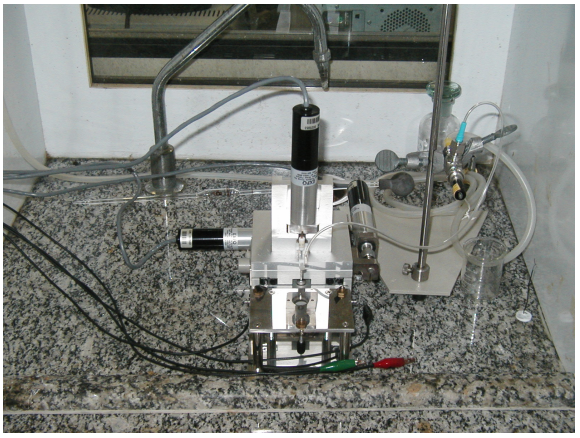


Figura A.3: Visão aproximada do microscópio no interior da capela.

Os reagentes orgânicos utilizados neste trabalhos foram adquiridos com grau de pureza P.A. e foram usados conforme recebidos, não tendo sido previamente destilados. O solvente dimetilsulfóxido foi adquirido da empresa Acros Organics.

Antes do início de cada conjunto de testes gás argônio foi borbulhado, por cerca de 40 minutos, para desaerar o solvente utilizado como suporte para o eletrólito. Este procedimento também foi repetido entre dois experimentos consecutivos, onde o borbulhamento teve duração de 10 minutos.

A.1.3 O Solvente Dimetilsulfóxido

As aplicações do DMSO na eletroquímica têm sido largamente revistas. Ele é um solvente particularmente útil porque possui uma alta constante dielétrica e é suficientemente resistente à oxidação e redução, proporcionando assim um intervalo de potencial adequado aos experimentos. Contudo, não chega a ser tão resistente à oxidação quanto a acetonitrila

ou o carbonato de propileno, e por isso estes dois últimos solventes têm sido preferidos sobre o DMSO por causa desta razão [36].

Existem evidências que o DMSO associa-se fortemente com a água, o que pode contribuir para o fato de que ânions geralmente são mais estáveis neste solvente do que em acetonitrila quando ambos contêm traços de água [36]. Segundo Sawyer et al [36], DMSO vendido com grau de pureza para análise contém apenas traços de água e pode ser usado sem necessidade de purificação adicional para a maioria dos experimentos em eletroquímica.

A.1.4 O Sistema Mediador Benzoquinona–Hidroquinona

O sistema benzoquinona (Q)—hidroquinona (QH_2) é considerado um clássico sistema orgânico reversível, e é comumente representado de acordo com a reação A.1 [43]. Na figura A.4 os símbolos QH2 e Q foram substituídos pelas respectivas fórmulas estruturais correspondentes.

$$QH_2 \rightleftharpoons Q + 2H^+ + 2e^- \tag{A.1}$$

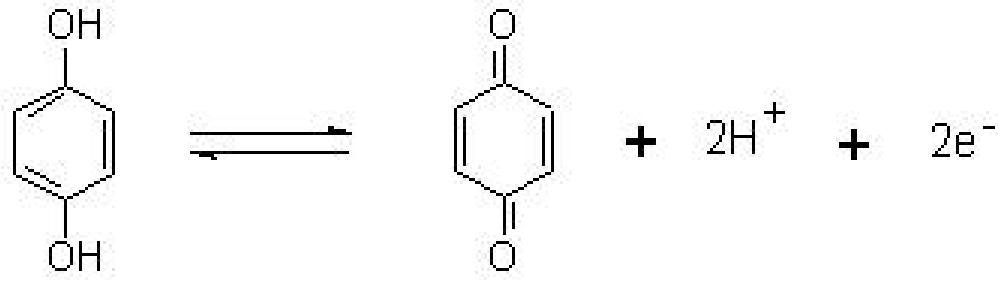


Figura A.4: Benzoquinona sendo gerada a partir de hidroquinona.

Tal sistema é freqüentemente empregado para testar/caracterizar novos materiais destinados à fabricação de eletrodos, novas técnicas eletroquímicas e até mesmo novos solventes, estando também ligado ao transporte biológico de elétrons [43] e ao funcionamento do eletrodo de hidroquinona–quinidrona [44].

Todas as moléculas com ligações insaturadas (olefinas, acetileno, aromáticos, quinonas etc...) têm um grau de eletrofilicidade e afinidade eletrônica. Dentro de uma mesma classe de compostos, a extensão da conjugação dos orbitais π aumenta a afinidade eletrônica, o que explica o fato da redução do benzeno ocorrer a um potencial menos negativo do que a redução do buteno-1, por exemplo [36].

O objetivo dos experimentos realizados em eletrólito não aquoso foi tentar estudar a interação do próton com a superfície da liga de magnésio sem que o eletrólito afetasse

significativamente a integridade deste substrato. Essa alternativa foi escolhida diante do impasse de não podermos fazer experimentos de retroalimentação em meio básico e da impossibilidade de manter-se a integridade da liga em meio ácido.

O solvente orgânico escolhido para substituir a água foi o DMSO, solvente relativamente pouco tóxico e geralmente disponível nos laboratórios de química. Mesmo assim, por medidas de precaução e cautela, o microscópio eletroquímico foi operado dentro de capela com exaustão mantida permanentemente ligada, de modo a impedir que os vapores exalados pudessem contaminar o laboratório. O par redox benzoquinona–hidroquinona foi escolhido como sistema mediador pois a benzoquinona é um reagente de fácil obtenção, baixo custo e bastante utilizado em eletroquímica.

Antes de realizar os experimentos com o par redox escolhido, foram levantados diversos voltamogramas cíclicos do solvente DMSO puro, de forma a caracterizar o seu comportamento eletroquímico. Este conjunto de experimentos foi realizado aumentando-se progressivamente o intervalo de varredura do potencial de cada voltamograma, mantidas todas as demais condições constantes.

Posteriormente, quando o par redox foi adicionado ao meio reacional, a voltametria cíclica foi novamente aplicada, nas mesmas condições que foram antes usadas, obtendo-se assim o comportamento característico do par redox em questão em relação ao solvente puro. Para estes ensaios iniciais foram utilizados os microeletrodos de platina com diâmetro de 10 μm e os substratos também de platina. Em resumo, pode-se dizer que o objetivo do procedimento adotado foi tentar avaliar a influência que o DMSO exerce nos voltamogramas cíclicos. As figuras A.5 a A.7 apresentam estes resultados iniciais para o microeletrodo de platina.

De forma semelhante que o apresentado acima, foram obtidos os voltamogramas cíclicos dos substratos de platina em DMSO puro, mostrados nas figuras A.8 a A.10.

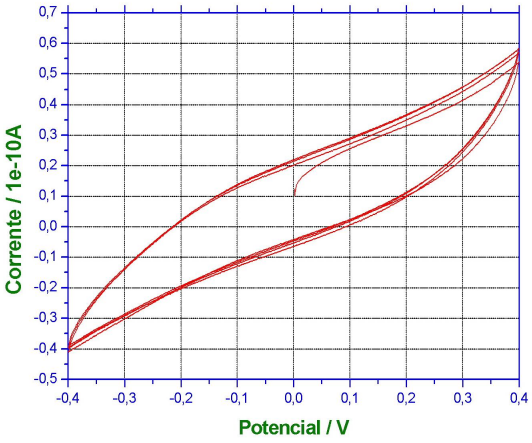


Figura A.5: Primeiro voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em DMSO puro. Velocidade de varredura de 40 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4

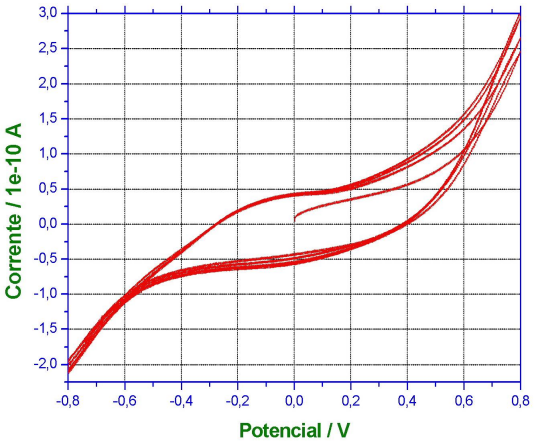


Figura A.6: Segundo voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em DMSO puro. Velocidade de varredura de 80 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

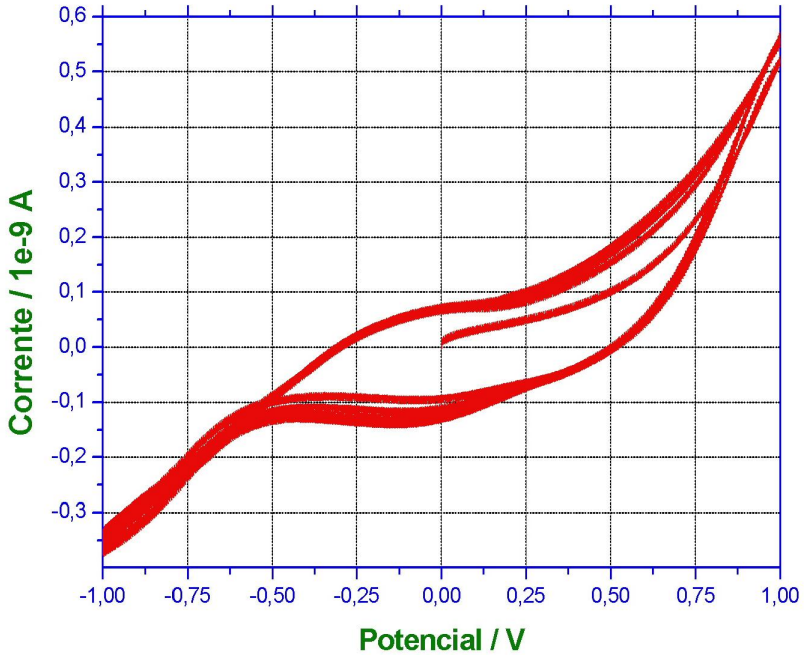


Figura A.7: Terceiro voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em DMSO puro. Velocidade de varredura de 100 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

Os gráficos apresentados revelam o forte comportamento resistivo que o solvente DMSO puro possui, o que pode ser alterado utilizando-se um sal como eletrólito de suporte.

Para avaliar o comportamento do sistema mediador redox foi então utilizada a solução de hidroquinona em DMSO com concentração 10 mM preparada especialmente para esta

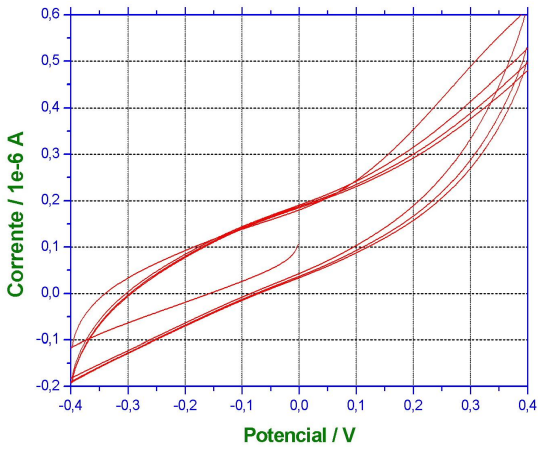


Figura A.8: Primeiro voltamograma cíclico do substrato de platina em DMSO puro. Velocidade de varredura de 40 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4

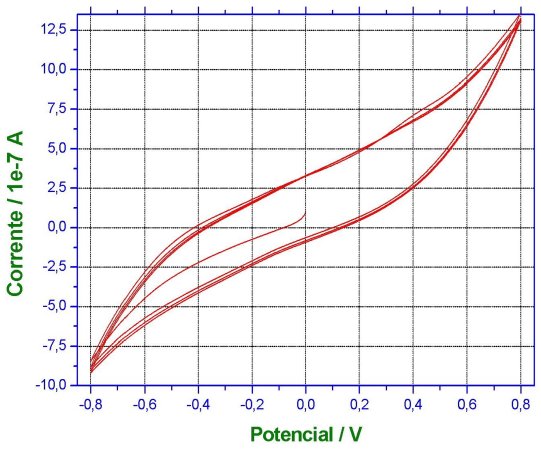


Figura A.9: Segundo voltamograma cíclico do substrato de platina em DMSO puro. Velocidade de varredura de 80 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

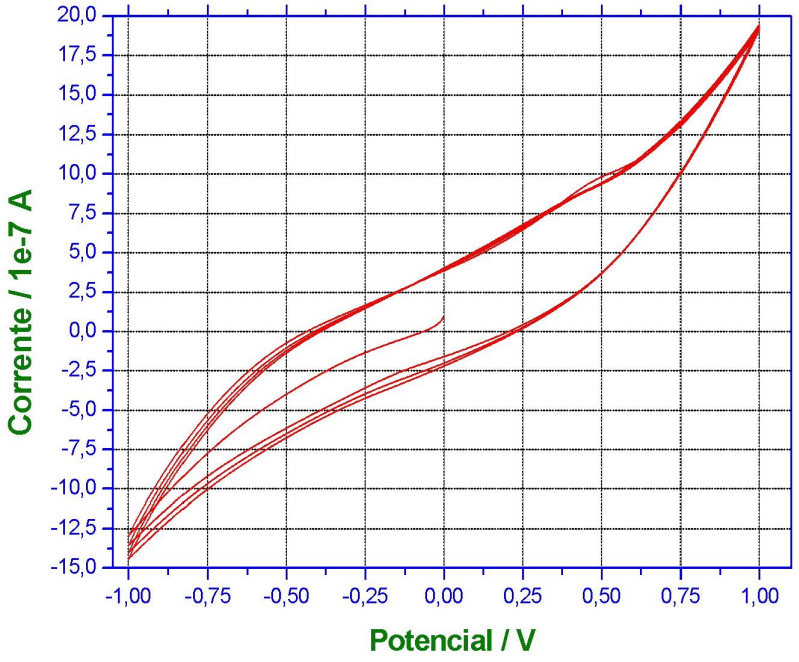


Figura A.10: Terceiro voltamograma cíclico do substrato de platina em DMSO puro. Velocidade de varredura de 100 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

finalidade.

Utilizando-se ainda eletrodos de platina de diâmetro 10 μm, novos voltamogramas cíclicos foram levantados mantendo-se as mesmas condições dos experimentos anteriores. Os resultados para o microeletrodo podem ser vistos nas figuras A.11 a A.13. Para o substrato

de platina os resultados estão apresentados nas figuras A.14 a A.16.

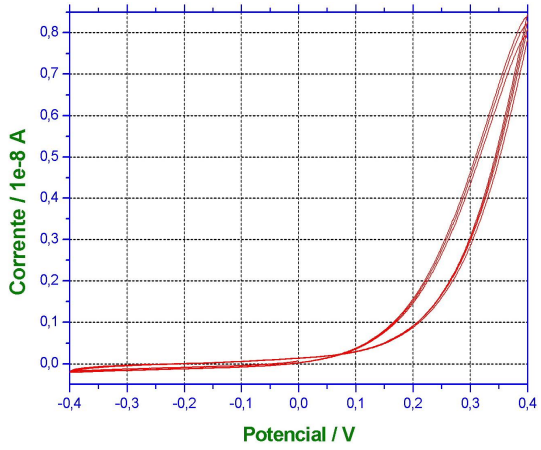


Figura A.11: Primeiro voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em DMSO e hidroquinona. Velocidade de varredura de 40 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

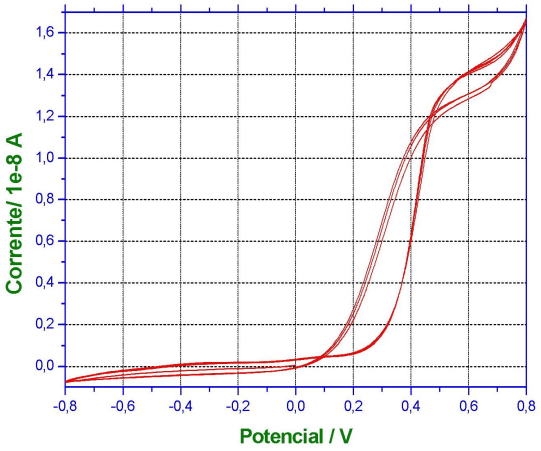


Figura A.12: Segundo voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em DMSO e hidroquinona. Velocidade de varredura de 80 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

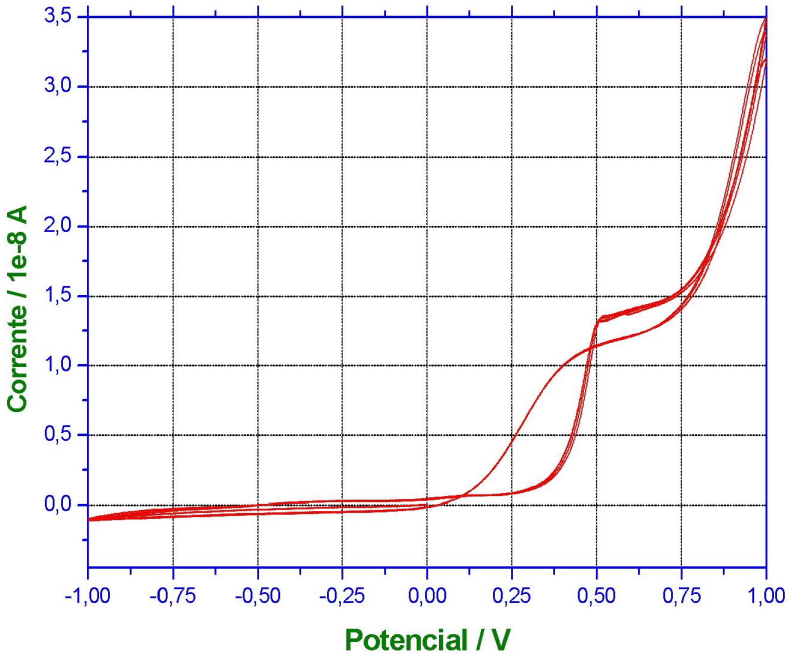


Figura A.13: Terceiro voltamograma cíclico do microeletrodo de platina em DMSO e hidroquinona. Velocidade de varredura de 100 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

Os voltamogramas apresentados apontam uma inquestionável participação da hidroquinona nas reações de eletrodo, segundo rege a equação A.1. Diante do fato de que prótons

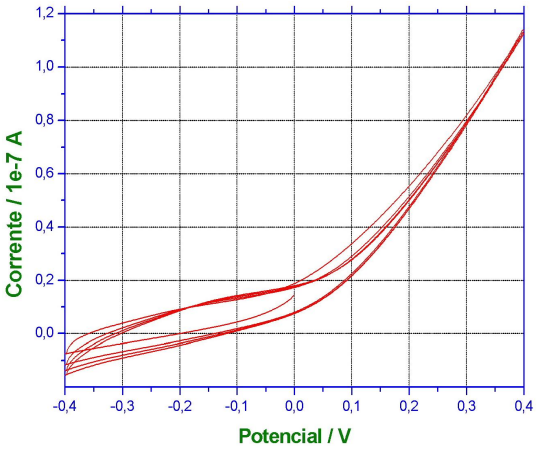


Figura A.14: Primeiro voltamograma cíclico do substrato de platina em DMSO e hidroquinona. Velocidade de varredura de 40 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4

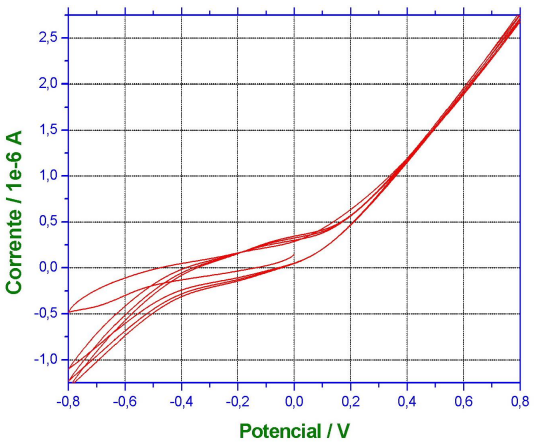


Figura A.15: Segundo voltamograma cíclico do substrato de platina em DMSO e hidroquinona. Velocidade de varredura de 80 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

são gerados pela oxidação da hidroquinona, decidiu-se estabelecer um potencial de oxidação adequado para o microeletrodo, de forma que os prótons nele gerados fossem reduzidos no substrato, gerando moléculas de hidrogênio que por difusão alcançariam o microeletrodo e seriam transformadas em prótons, contribuindo assim com o aumento da corrente limite de oxidação do microeletrodo.

Esta tentativa, no entanto, mostrou-se frustrada porque colocando-se o substrato num potencial de redução para transformar prótons em hidrogênio molecular e fazendo-se a aproximação do microeletrodo, poder-se-ia até obter curvas de retroalimentação positiva, porém não seria possível garantir que a benzoquinona também não estaria sendo reduzida a hidroquinona neste eletrodo, e esta molécula atingiria por difusão o microeletrodo, contribuindo assim para o aumento da corrente de retroalimentação, mascarando desta forma o efeito desejado de se estudar a interação do hidrogênio com o material do eletrodo.

Desta forma, não foi possível continuar esta etapa do estudo utilizando eletrólitos não aquosos, e uma outra tentativa foi feita de avaliação das ligas de magnésio, descrita no próximo apêndice.

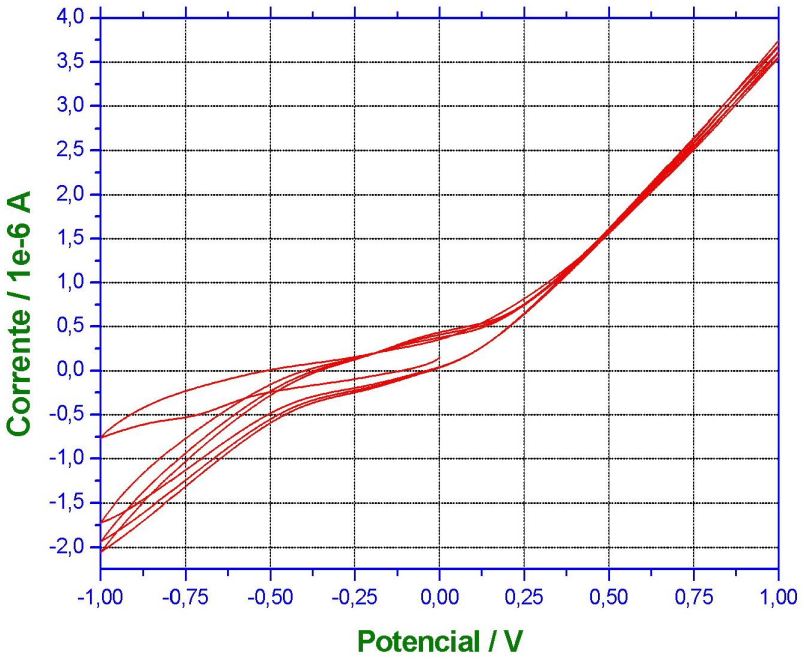


Figura A.16: Terceiro voltamograma cíclico do substrato de platina em DMSO e hidroquinona. Velocidade de varredura de 100 mV/s. Potenciais medidos em relação ao eletrodo de Hg/Hg_2SO_4.

Apêndice B

Revestimento da Liga de Magnésio

B.1 Ligas de Magnésio Utilizadas como Substrato

Os metais utilizados para produzir as ligas estudadas neste trabalho possuíam pureza de 99,9% e foram adquiridos na forma de barras, lingotes ou cavacos. Foram produzidas ligas Mg-Al, Mg-Al-Ni-Nd, cujas composições químicas nominais são apresentadas na tabela B.1 [31].

Tabela B.1: Composição química nominal das ligas estudadas.

Liga	**Mg (% peso)**	**Al (% peso)**	**Nd (% peso)**	**Ni (% peso)**
Mg-5Al	95,0	5,0	—	—
Mg-10Al	90,0	10,0	—	—
Mg-7Al-21Nd-9Ni	63,0	7,0	21,0	9,0

Entre os processos de produção de ligas metálicas amorfas e/ou nanocristalinas, o *melt spinning* é atualmente o mais utilizado, e as ligas utilizadas no presente trabalho foram produzidas pela aluna de doutorado do PEMM Glória Duarte, utilizando o referido equipamento do Labh2. Neste processo os constituintes da liga são inicialmente introduzidos e fundidos num cadinho dentro de um pequeno forno de indução que compõe o sistema. O metal líquido é ejetado do cadinho através de um orifício e lançado sobre um substrato frio em movimento. O metal líquido forma uma poça de fusão no substrato. Este substrato é geralmente uma roda de cobre que gira em alta velocidade [45].

A taxa de resfriamento obtida neste sistema é, em média, da ordem de 10 $^{6\circ}$C.s^{-1}. O metal solidificado na superfície em movimento desprende-se em alta velocidade na forma de fios, fitas ou flocos, dependendo do material e dos parâmetros operacionais utilizados [45].

A figura B.1 ilustra o equipamento de *melt spinning* pertencente ao Labh2.

Figura B.1: Principais partes do equipamento de *melt spinning*: 1 - unidade de potência; 2 - unidade de fusão; 3 - sistema de resfriamento (localizado no porão) e distribuição de água; 4 - câmara principal; 5 - tubo; 6 - pirômetro óptico (extraído e adaptado de Genuncio, C. G. A. [45]).

Para garantir a melhor homogeneidade das fitas, a sua preparação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, as cargas metálicas, previamente pesadas em balança eletrônica com sensibilidade de 0,0001 g, totalizando cerca de 15 g, foram colocadas no cadinho e fundidas no melt spinner. As cargas metálicas podem ter a forma de pedaços de lingotes, barras ou cavacos "sinterizados" apenas por compressão mecânica. A carga não foi vazada contra a roda de cobre. Ela permaneceu em agitação no cadinho, induzida pelas correntes elétricas, por dez minutos. A carga foi então resfriada naturalmente no interior do cadinho e apenas na segunda etapa é que ocorreu a produção da fita. A carga pré-fundida, agora denominada pré-carga, foi colocada em um cadinho e realizou-se o processo completo de produção de fitas ou flocos [46]. A figura B.2 apresenta o aspecto de fitas de Mg produzidas no Labh2.

Para se estudar a interação do hidrogênio com as ligas de magnésio aplicou-se naquelas ligas um filme fino de paládio, depositado pela técnica de *sputterring*, segundo tese de doutorado em andamento no PEMM [47].

O objetivo de utilizar a liga recoberta de paládio era garantir que ela permanecesse

Figura B.2: Aspectos das fitas de liga de Mg fabricadas através do processo de *melt spinning*, onde pode-se observar a fita resultante logo após a fusão (extraído e adaptado de Genuncio, C. G. A. [45]).

protegida da oxidação provocada pelo ácido, sem no entanto perder suas propriedades de absorver hidrogênio, uma vez que o paládio, na forma de filme fino, não se constitui em barreira para a difusão do hidrogênio.

De posse de amostras da liga recoberta, foram feitas algumas tentativas no sentido de se obter as curvas de aproximação microeletrodo-substrato, em solução H_2SO_4 10 mM e Na_2SO_4 0,1 M, utilizando-se como de costume microeletrodos de platina. Todas as demais condições experimentais foram iguais as da seção 4.4, pois naquelas condições a retroalimentação positiva era possível de ser obtida.

Infelizmente, antes mesmo do início dos experimentos, ao se colocar a liga de magnésio em contato com o eletrólito, observou-se o início da degradação do material. Ao contrário do que era esperado, o filme fino de paládio depositado não foi capaz de impedir a oxidação da liga de magnésio, conforme pode ser observado nas figuras B.3 a B.5.

Acredita-se que a camada de paládio depositada sobre a liga de magnésio apresente uma porosidade elevada, permitindo assim que a solução acidificada possa atingir a liga e causar a sua decomposição.

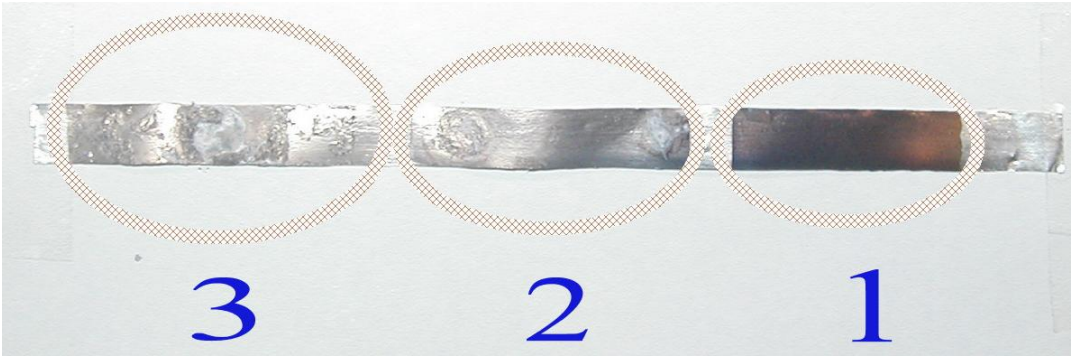


Figura B.3: Liga de magnésio recoberta com filme fino de paládio dividida em três partes. A parte número 1 não foi colocada em contato com a solução de H_2SO_4 10 mM. A parte número 2 recebeu uma gota da solução ácida, e a parte número 3 recebeu duas gotas.

Figura B.4: Liga de Magnésio recoberta com filme fino de paládio exposta por mais tempo ao ácido sulfúrico. A partes número 2 e 3 sofreram uma oxidação mais intensa.

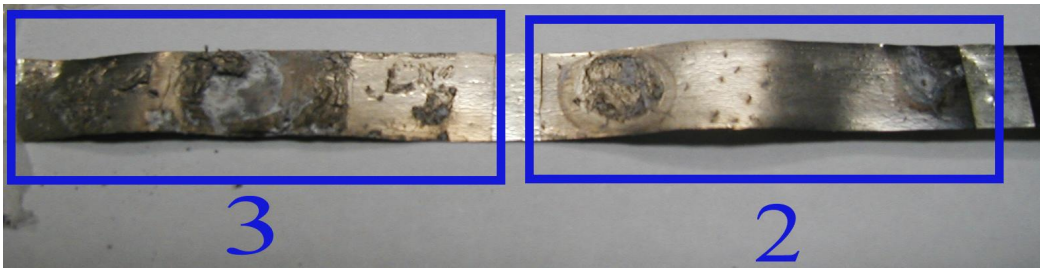


Figura B.5: Detalhes das partes da liga de magnésio recoberta com filme fino de paládio que foram mais oxidadas pelo magnésio.

Apêndice C

Preparação das Soluções

Todos os produtos químicos foram adquiridos puros e utilizados como recebidos. Todas as soluções foram preparadas analiticamente com água deionizada, de resistividade 18,2 MΩ.cm, produzida pelo aparelho Milli-Q Plus, do próprio Laboratório de Hidrogênio.

C.1 Solução de Hidróxido de Potássio

O hidróxido de potássio P.A., na forma de lentilha, foi adquirido da Acros Organics Ltda. Foi preparado meio litro de solução de KOH 0,1 M, utilizando-se 2,805 g daquela base, conforme os seguintes cálculos:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\frac{m}{mol}}{V(l)} \\ 0,1 &= \frac{\frac{m}{56,11}}{0,5} \\ m &= 2,805\ g \end{aligned} \tag{C.1}$$

C.2 Solução de Sulfato de Sódio

O sulfato de sódio P.A. foi adquirido da Acros Organics Ltda. Foi preparado 50 ml de solução de Na_2SO_4 com concentração 5% p/p, utilizando-se 2,632 g daquele sal, conforme os seguintes cálculos:

$$\begin{aligned} 5\% &= \frac{m\ g}{(50+m)\ g} \\ m &= 2,632\ g \end{aligned} \tag{C.2}$$

C.3 Solução de Ácido Sulfúrico

Foi preparada uma solução 10 mM de H_2SO_4 e 0,1 M de Na_2SO_4, tendo este último a função de eletrólito de suporte, ou seja, o objetivo foi aumentar a força iônica. O ácido sulfúrico e o sulfato de sódio disponíveis no laboratório foram fabricados pela VETEC S.A. e apresentavam as seguintes propriedades:

Tabela C.1: Propriedades dos reagentes H_2SO_4 e Na_2SO_4.

	H_2SO_4	Na_2SO_4
Densidade	1,841 g/cm^3	—
Massa Molecular	98,08 g/mol	142,0 g/mol
Concentração	96 %	—

Os cálculos seguintes elucidam a preparação de 100 ml do eletrólito.

$$\begin{aligned} M &= \frac{\frac{m}{mol}}{V} \\ 0,01 &= \frac{\frac{m}{98,08}}{0,1} \\ m &= 0,098\ g \end{aligned} \tag{C.3}$$

Levando-se em conta que a concentração do ácido sulfúrico é de 96%, calcula-se a quantidade que deve ser diluída em 100 ml de água:

$$\begin{aligned} x = \frac{100}{96} \times 0,098 \\ x = 55\ \mu l \end{aligned} \tag{C.4}$$

Para o cálculo do sulfato de sódio, de forma análoga aos cálculos anteriores, resulta que a quantidade de 1,42 g deste sal deve ser adicionada ao balão para obter-se a solução desejada.

C.4 Solução de Ácido Clorídrico

Foi preparada uma solução 10 mM de HCl destinada a ensaios prelimirares em meio ácido. O reagente, fabricados pela VETEC S.A., estava disponível no Labh2 e apresentava as seguintes propriedades:

Tabela C.2: Propriedades do reagente HCl.

	HCl
Densidade	1,15 g/cm^3
Massa Molecular	36,52 g/mol
Concentração	30 %

Os cálculos seguintes elucidam a preparação de 100 ml da solução.

$$\begin{aligned} M &= \frac{\frac{m}{mol}}{V} \\ 0,01 &= \frac{\frac{m}{36,52}}{0,1} \\ m &= 0,098\ g \end{aligned} \tag{C.5}$$

C.5 Solução de Hidroquinona em DMSO

Foi preparada uma solução 10 mM de hidroquinona em DMSO destinada ao ensaios em eletrólito não aquoso e substrato de liga de magnésio. O reagente, fabricados pela VETEC S.A., foi utilizado conforme mostrado a seguir.

$$\begin{aligned} M &= \frac{\frac{m}{mol}}{V} \\ 0,01 &= \frac{\frac{m}{110}}{0,002} \\ m &= 0,002\ g \end{aligned} \tag{C.6}$$