

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LETÍCIA SOARES

**CARACTERIZAÇÃO INTERFACIAL E RESPOSTA ELETROCATALÍTICA DE
NANOCOMPÓSITOS $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ SONOELETRODEPOSITADOS**

CURITIBA

2015

ANA LETÍCIA SOARES

**CARACTERIZAÇÃO INTERFACIAL E RESPOSTA ELETROCATALÍTICA DE
NANOCOMPÓSITOS $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ SONOELETRODEPOSITADOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Área de concentração: Físico-Química

CURITIBA
2015

S676c

Soares, Ana Letícia

Caracterização interfacial e resposta eletrocatalítica de nanocompósitos
Ni₂Coy(OH)₂ Sonoeletrodepositados/ Ana Letícia Soares. – Curitiba, 2015.
65 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Marcio Vidotti .

Bibliografia: p. 54-65.

1. Hidróxidos. 2. Níquel. 3. Cobalto. 4. Compósitos. 5. Catálise. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio. III. Título.

CDD: 541.3724

TERMO DE APROVAÇÃO

**CARACTERIZAÇÃO INTERFACIAL E ELETROCATALÍTICA DE
COMPÓSITOS $\text{Ni}_x\text{CO}_y(\text{OH})_2$ SONOELETRODEPOSITADOS**

por

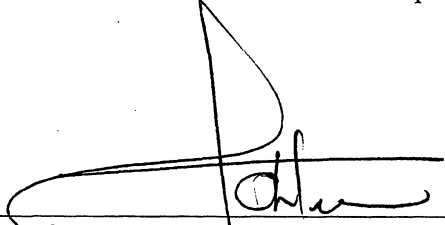
ANA LETÍCIA SOARES

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

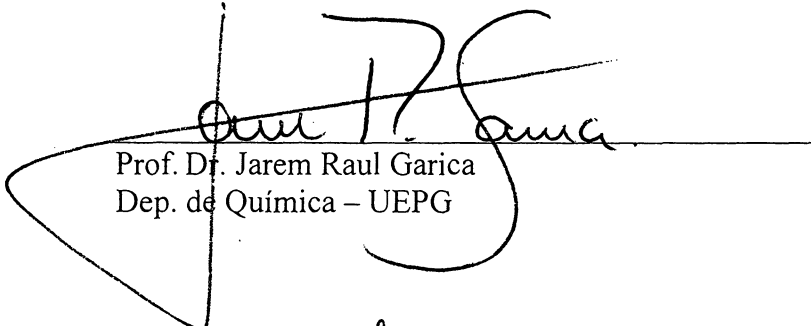
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

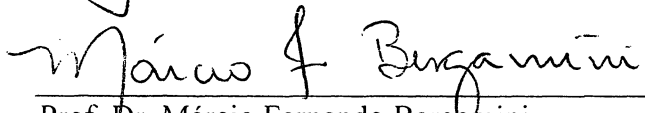
Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Jarem Raul Garica
Dep. de Química – UEPG



Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 18 de dezembro de 2015.

Dedico a minha família, minha maior riqueza.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marcio Vidotti, pela orientação, por todo conhecimento compartilhado, por confiar e acreditar em mim, por toda paciência que teve no decorrer deste período de crescimento pessoal e profissional e também pela amizade.

Ao professor Luis Marchesi, pelos ensinamentos sobre impedância.

As professoras Izabel Riegel Vidotti e Elisa Orth pela convivência.

A Universidade Federal do Paraná, e aos funcionários do programa de pós-graduação em Química.

Aos professores do programa de pós-graduação em Química. Ao professor Márcio Bergamini por todas as avaliações, desde a entrada no programa até a defesa, em especial pelas contribuições na qualificação juntamente ao professor Márcio Peres.

Aos meus pais, Dária e Osvaldo, a minha irmã Graci, meu irmão Jonas, por me darem apoio e suporte sempre que precisei, por compreenderem a minha ausência e por serem as melhores pessoas do mundo.

Ao meu noivo Jair, por confiar e acreditar em mim, por todo apoio mesmo sabendo que ficaríamos longe, e também por toda compreensão nos momentos em que não pude dar a atenção que merecia.

As minhas amigas Tati, Tânia por entrarem “nessa” junto comigo e a Eliz, por compartilharem do mesmo momento, pela amizade, passeios, pizzas, noites de insônia e pelas longas conversas sobre tudo.

A todos os amigos e colegas do laboratório, em especial a Tati minha companheira de “dispersão” e “gordices” a Ana Luiza, Sheila, Naiane, Luzia, Carol, Fernanda, Fran, Aline, Renan e Gustavo, pelas risadas e por fazer meus dias melhores. Todos vocês são minha grande família científica.

Aos amigos não mencionados, mas que estão sempre no coração.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR, pelas imagens de MEV.

A CAPES pela bolsa concedida.

“Não sabemos um milionésimo de um por cento sobre nada”

(Thomas A. Edison)

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese *sono*eletroquímica de nanocompósitos formados por hidróxido de níquel e cobalto, sendo produzidos eletrodos modificados com diferentes proporções de Ni^{2+} e Co^{2+} , e os mesmos foram comparados a eletrodos modificados nas mesmas proporções sem a influência da radiação ultrassônica. Os eletrodos modificados foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Com a finalidade de estudar as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos visando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, a glicose foi utilizada como sonda eletroquímica, e a sensibilidade de detecção foi investigada. Os eletrodos de nanocompósitos mostraram uma excelente sensibilidade, sendo que os eletrodos modificados *sono*quimicamente apresentaram sensibilidade superior se comparados aos eletrodos modificados em condições de silêncio. A caracterização por VC mostrou que o $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro tem baixas propriedades eletrocatalíticas para a oxidação da glicose e ao mesmo tempo permitiu afirmar que a oxidação dessa molécula é realizada primordialmente pelos sítios de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$. Os parâmetros cinéticos foram avaliados utilizando o eletrodo de disco rotatório (EDR). Ambos resultados de EDR e EIE indicaram que as propriedades interfaciais desempenham o papel mais importante na reação eletrocatalítica, onde as superfícies dos eletrodos modificados foram analisadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de EIE também mostraram que a incorporação do Co^{2+} na matriz do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ causa um aumento na condutividade do material, comprovado pela diminuição nos valores de R_{ct} do eletrodo modificado pelo material compósito, a formação do $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ irreversível também contribui para a capacitância da dupla camada, conforme corroborado pelos valores de C_{dl} . Sendo assim, os resultados do presente trabalho contribuem para o desenvolvimento da tecnologia de sensores baseados em superfícies modificadas com materiais exclusivos, eletrocatalíticos nanoestruturados, sintetizado em um único passo, com a influência da radiação ultrassônica.

Palavras chave: Hidróxido de níquel. Hidróxido de cobalto. Compósitos. Eletrocatalise. Radiação ultrassônica.

ABSTRACT

This work describes the *sono*electrochemical synthesis of nickel and cobalt hydroxide nanocomposites. The electrodes were modified with different proportions of Ni^{2+} and Co^{2+} in order to achieve different composites electrodeposited under ultrasonic radiation and in silent conditions. The modified electrodes were characterized by electrochemical techniques such as Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). In order to study the electrocatalytic properties of the modified electrodes, aiming the development of electrochemical sensors, glucose was employed as electrochemical probe and both kinetic and analytical parameters were investigated. The nanocomposite electrodes showed an excellent sensitivity and the ultrasonic radiation produced more sensible electrodes when compared with that ones synthesized under silent conditions. The characterization by CV showed that the $\text{Co}(\text{OH})_2$ pure has low electrocatalytic properties for oxidation of glucose being the $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ the preferential sites for the glucose catalytic oxidation. The kinetic parameters were evaluated by using Rotating Disk Electrode (RDE) measurements. Both RDE and EIS results indicated that the interfacial properties play the most important role on the electrocatalytic reaction where the surfaces of the modified electrodes were analyzed by using Scanning Electronic Microscopy (SEM). The EIS results also show that incorporation of the Co^{2+} in the matrix of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ causes an increase in conductivity of the material, evidenced by the decrease in value R_{ct} of the electrode modified by composite material, also the irreversible $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ formation also contributes to the double layer capacitance, as corroborated by the values of C_{dl} . Thus, the results of this study contribute in the sensor technology on the achievement of unique nanostructured electrocatalytic surfaces, synthesized in a single step with the influence of the ultrasonic radiation.

Keywords: Nickel hydroxide. Cobalt hydroxide. Composites. Electrocatalysis. Ultrasonic radiation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Esquema diagrama de Bode para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$15
- Figura 2 – Comportamento electrocatalítico de eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para a oxidação de moléculas orgânicas15
- Figura 3 – Esquema de ilustração do modelo proposto por Pletcher.....17
- Figura 4 – Ilustração esquemática da síntese sonoquímica.....19
- Figura 5 – Voltamogramas obtidos para $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em meio de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($v: 50 \text{ mV s}^{-1}$) (I) na ausência e (II) na presença de ultrassom.....21
- Figura 6 – Esquema de procedimento experimental.....26
- Figura 7 – Voltamogramas obtidos a partir do material formado sobre eletrodo de platina em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , com carga depositada de 16 mC cm^{-2} , nas proporções (mol/mol): (a) 1:0, (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente (f) todas as proporções.....29
- Figura 8 - Voltamogramas obtidos na oxidação catalítica da glicose sobre eletrodo de platina modificado, em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} , nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente (f) eletrodo de Pt sem modificação da superfície. Todos com adições de glicose, até atingir a concentração $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 31
- Figura 9 – À esquerda, esquema de funcionamento do RDE. (a) fluxo do eletrólito, (b) eletrodo de trabalho, (c) corpo do eletrodo e (d) direção de rotação do eletrodo. À direita, variação de i versus $\omega^{1/2}$ em um RDE para uma reação de cinética lenta.....33
- Figura 10 – Voltamograma linear obtido em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com concentração de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} , com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} , nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$

respectivamente , (f) Gráfico de Koutecky-Levich, obtido a partir do eletrodo modificado $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$35

Figura 11 – Voltamogramas do eletrodo de platina modificado, na ausência e na presença de ultrassom, nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente, em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura 10 mVs⁻¹, com carga de deposição de 16 mC cm⁻².....37

Figura 12 – Ilustração esquemática da oxidação da glicose na superfície do eletrodo modificado, e as possíveis causas do aumento da sensibilidade.....41

Figura 13 - Voltamograma linear obtido em KOH 0,1 mol L⁻¹, com concentração de 1,25 10⁻³ mol L⁻¹ de glicose, velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, com carga de deposição de 16 mC cm⁻² de Ni(OH)₂.....43

Figura 14- Imagens representativas de MEV da superfície de eletrodos de ITO modificados nas diferentes proporções $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, no silêncio e sob influência do ultrassom. Com carga de deposição de 16 mC cm⁻².....44

Figura 15 - Imagens representativas de MEV da superfície de eletrodos de ITO modificados nas diferentes proporções $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, no silêncio e sob influência do ultrassom, Com carga de deposição de 30 mC cm⁻².....47

Figura 16 – Diagrama de Nyquist para eletrodos modificados nas condições de silêncio e sob influência da radiação ultrassônica. Medidas de EIE foram realizadas no estado reduzido dos eletrodos modificados: (■□) 0.3 V para Ni(OH)₂, (●○) 0.1 V para Ni_{0,5}Co_{0,5}(OH)₂ e (▲△) 0.0 V para Co(OH)₂, sem adições de glicose.....49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – SENSIBILIDADES E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS EM RELAÇÃO À OXIDAÇÃO DA GLICOSE.....	39
TABELA 2 – SENSIBILIDADE REPRESENTATIVA (S) ÁREA SUPERFICIAL ELETROATIVA (Γ), OBTIDOS A PARTIR DOS ELETRODOS MODIFICADOS. S/N = 3.....	40
TABELA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE k E NÚMERO DE ELÉTRONS TRANSFERIDOS (n) OBTIDOS DOS DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS $Ni_xCO_y(OH)_2$ PARA A OXIDAÇÃO DA GLICOSE, SEM ULTRASSOM E SOB A INFLUÊNCIA DE ULTRASSOM.....	42
TABELA 4 – VALORES DE R_{ct} E C_{dl} CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DA FIGURA 16.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	MOTIVAÇÃO.....	11
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
1.2.1	Propriedades catalíticas.....	12
1.2.2	Propriedades eletrocatalíticas dos metais de transição.....	14
1.2.3	Efeitos da radiação ultrassônica durante a síntese de materiais	18
2	OBJETIVOS.....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1	MATERIAIS.....	23
3.2	PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE.....	24
3.3	ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS.....	24
3.4	SÍNTESE ELETROQUÍMICA.....	24
3.5	SÍNTESE SONOELETROQUÍMICA	25
3.6	TÉCNICAS INSTRUMENTAIS.....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1	ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR Ni(OH) ₂ , Co(OH) ₂ E COMPÓSITOS DE Ni _x Co _y (OH) ₂	26
4.2	ELETROCATÁLISE.....	30
4.2.1	Obtenção dos parâmetros cinéticos.....	32
4.3	ELETRODOS MODIFICADOS SONOQUIMICAMENTE.....	36
4.4	PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS SONOQUÍMICAMENTE.....	38
4.5	ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	43
4.6	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	48
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
	DESEMPENHO ACADÊMICO.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A utilização de materiais com propriedades eletrocatalíticas é disseminada para diversas aplicações, entre as quais podemos citar a conversão e armazenamento de energia e também na determinação de diversas substâncias.^{1,2,3} Um dos materiais inorgânicos muito utilizado para essa finalidade é o hidróxido de níquel, por apresentar excelentes propriedades eletrocatalíticas e facilidade na modificação dos eletrodos.⁴ Esse material ainda pode ter suas propriedades melhoradas com a incorporação de aditivos na sua estrutura, dos quais podemos citar Al, Co, Mn, Fe, Ce, Cd e Zn.^{5,6,7}

O cobalto é um aditivo que interage de maneira eficiente com o níquel, sua incorporação no retículo de hidróxido de níquel, Ni(OH)_2 , aumenta a quantidade de defeitos estruturais, de modo que uma maior quantidade de sítios ativos são expostos, além de outras propriedades que são modificadas, acentuando suas propriedades eletrocatalíticas.⁸

Dessa maneira torna-se interessante a modificação de eletrodos com o material compósito $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ e dentre as metodologias de síntese estudadas, a eletrodeposição sob influência direta do ultrassom apresenta diversas vantagens, sendo um exemplo a pouca quantidade de material necessária bem como a formação de nanomateriais. Os processos que ocorrem: formação, crescimento e colapso das cavidades, afetam o transporte de massa, e, desse modo, podem alterar as propriedades físicas e químicas do material formado, sendo que as principais mudanças observadas são alterações morfológicas.^{9,10,11}

Sendo assim, a metodologia deste trabalho envolve a formação direta dos compósitos de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ diretamente sobre a superfície do eletrodo, por meio de reações eletroquímicas, onde foram investigadas as propriedades eletrocatalíticas do compósito formado sem a influência da radiação ultrassônica (condições de silêncio) e comparadas com as propriedades do compósito formado sob a influência da radiação ultrassônica. A glicose foi utilizada como sonda eletroquímica, devido ao grande interesse por sensores dessa substância, para o controle da diabetes, unido ao fato de que suas propriedades físico-químicas são facilmente encontradas na literatura. Desse modo, o conhecimento da maneira como a radiação ultrassônica afeta nas propriedades do material formado permite contribuir para o desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas.

A pesquisa e o desenvolvimento de sensores de glicose são bastante difundidos, no entanto em trabalhos encontrados em literatura não se observa uma atenção aos processos

fundamentais que ocorrem entre o transdutor eletroquímico e o analito, o que é muito importante, pois a partir desses processos fundamentais pode-se tomar conhecimento da causa dos grandes problemas enfrentados na construção e no funcionamento desses dispositivos, de modo que esses problemas podem estar relacionados a presença de interferentes, ruídos eletrônicos ou falhas experimentais. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo estudar os processos fundamentais que ocorrem na superfície do eletrodo, para entender de que forma os aditivos e o uso do ultrassom podem afetar as propriedades do material.

Para o estudo do material formado sobre a superfície do eletrodo, o mesmo foi caracterizado por algumas técnicas. 1) Voltametria cíclica (VC),¹² onde será feita a varredura em uma janela de potencial, fornecendo informações sobre o processos eletroquímicos e eletrocatalíticos. 2) Eletrodo de Disco Rotatório (EDR),¹³ que por meio de uma convecção forçada pela rotação do eletrodo, permite obter informações sobre os processos cinéticos. 3) a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),¹⁴ a qual, através da varredura de um feixe de elétrons sobre a amostra fornece informações sobre a morfologia e composição do material depositado. 4) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE),¹⁵ onde se aplica uma corrente alternada com diferentes valores de frequência, com o objetivo de obter informações detalhadas sobre os processos que ocorrem na interface do eletrodo.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Propriedades catalíticas

A catálise de reações eletroquímicas (eletrocatalise) é baseada na geração eletroquímica da forma ativa de um catalisador capaz de trocar um elétron com o substrato presente na solução, aplicando-se um potencial menos negativo, para processos de redução, ou menos positivo, para processos de oxidação, do que o potencial necessário para reduzir ou oxidar o substrato diretamente na superfície do eletrodo.¹⁶ A atividade eletrocatalítica promovida pelo eletrodo é dependente de alguns fatores como, da natureza do material, estrutura eletrônica, cristalina, morfológica, bem como da natureza dos componentes do eletrólito.¹⁷

Desse modo existem diversas formas para que ocorra a eletrocatalise. A reação pode ocorrer diretamente na superfície de um eletrodo não modificado, onde ocorre uma reação eletroquímica direta. A reação também pode ocorrer com moléculas catalisadoras dispersas homogeneamente na solução, ou o material catalítico pode estar imobilizado na superfície do eletrodo formando uma ou múltiplas camadas.¹⁶

Diversos trabalhos utilizam as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos não modificados, que também são conhecidos como eletrodos “bare”, como por exemplo, o trabalho realizado por Janíková-Bandzuchová e colaboradores,¹⁸ no qual utilizaram um método voltamétrico para a determinação do herbicida triclopir piridina (3,5,6-tricloro-2-ácido piridiloxiacético) utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não modificado, o qual passou por um pré-tratamento, aplicando-se um potencial de 2,0 V durante 60 s em solução aquosa de HNO₃ (1 mol L⁻¹) seguido da aplicação de -2,0 V por 60 s na mesma solução, finalmente o eletrodo de trabalho foi submetido a 20 ciclos voltamétricos de -1,0 a 2,0 V em solução aquosa de HNO₃ (1 mol L⁻¹). O método mostrou bons resultados, sendo considerada uma técnica viável para a determinação deste analito. Em outro estudo Ali e colaboradores,¹⁹ utilizaram eletrodos não modificados de vários metais, Ti, Ni, Co e Cd. Os eletrodos de trabalho foram polidos até obter um acabamento espelhado, em seguida foi lavado em solução de etanol no banho de ultrassom durante 5 min. O estudo teve o objetivo de regenerar o cofator enzimático, nicotinamida-adenina-dinucleótido (NADH-1,4) a partir da forma oxidada, de modo que em um sobrepotencial específico a regeneração ocorre de forma eficiente. Além dos trabalhos citados, outros com diversas aplicações também utilizam os eletrodos não modificados.^{20,21}

O termo eletrodo quimicamente modificado foi utilizado pela primeira vez por Moses e colaboradores,²² em 1975, para indicar eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na sua superfície. A proposta desses eletrodos é pré-determinar e controlar as reações físico-químicas na interface eletrodo/solução. O modificador utilizado designa as características físico-químicas para o eletrodo, tornando dessa maneira possível o desenvolvimento de dispositivos com respostas adequadas para vários propósitos. Assim os eletrodos modificados adquirem as características físico-químicas do material modificador, permitindo desse modo o desenvolvimento de dispositivos com respostas apropriadas para diversos materiais e aplicações, visando a exploração desde a catálise de reações químicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse.²³

O primeiro exemplo de eletrodo modificado foi descrito por Lane e Hubbard,²⁴ onde foram adsorvidos sobre a superfície de eletrodos de platina várias olefinas funcionalizadas, com o objetivo de investigar a tendência de quimissorção desses grupos sobre o metal. Sendo que este trabalho mostrou importantes informações como, a capacidade de coordenação seletiva em função do potencial aplicado, indicando a utilidade analítica do material.

O desenvolvimento de eletrodos modificados com características diferenciadas é uma área de grande interesse para aplicações eletroquímicas,²⁵ eletroanalíticas,²⁶ eletrocromáticas²⁷,

entre outras, além de que, a modificação dos eletrodos oferece vantagens relacionadas a versatilidade e a diversidade de materiais modificadores que podem ser aplicados, unindo-se também ao fato de que apresentam alta sensibilidade, seletividade e estabilidade. Existe um grande interesse na aplicação dos eletrodos modificados para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos que, além das vantagens citadas, esses dispositivos podem ser aplicados na análise de uma grande diversidade de amostras, dentre elas, ambientais, clínicas e industrial.²⁸

A escolha do material do eletrodo a ser modificado é importante, pois o mesmo deve apresentar características eletroquímicas adequadas, ser favorável para o método de modificação bem como estar de acordo com a necessidade de aplicação. Existem vários materiais que são aplicados como substrato, sendo os mais utilizados o ouro, a platina e o carbono vítreo,²⁹ de modo que o eletrodo de platina satisfaz as condições necessárias para ser utilizado no presente trabalho.

1.2.2 Propriedades eletrocatalíticas dos metais de transição

Para todos os metais, em potenciais próximos ao potencial de evolução do oxigênio, ocorre a formação de óxidos, mesmo tratando-se de metais nobres, sendo assim, os metais de transição com finalidades eletrocatalíticas são aplicados na forma dos seus respectivos óxidos, por serem mais estáveis nestas condições. Alguns desses óxidos formados podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas.³⁰

Um exemplo de um óxido metálico que possui propriedades semicondutoras e que apresenta excelentes propriedades eletrocatalíticas é o hidróxido de níquel, o qual se apresenta em duas diferentes fases, $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$. A oxidação da fase $\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$ dá origem ao $\beta - \text{NiOOH}$ como produto da oxidação, e a fase $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$ é oxidada a $\gamma - \text{NiOOH}$. A fase $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$ é convertida em β durante a ciclagem contínua, perdendo a sua capacidade de carga, do mesmo modo a fase $\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$ é convertida para a $\gamma - \text{NiOOH}$. Essa transformação gera um grande estresse mecânico ao hidróxido, pela variação repentina entre a distância interlamelar, provocando a irreversibilidade do material^{31,32}. A variação entre as fases do hidróxido de níquel ocorre de acordo com o diagrama de Bode³³ mostrado na Figura 1.

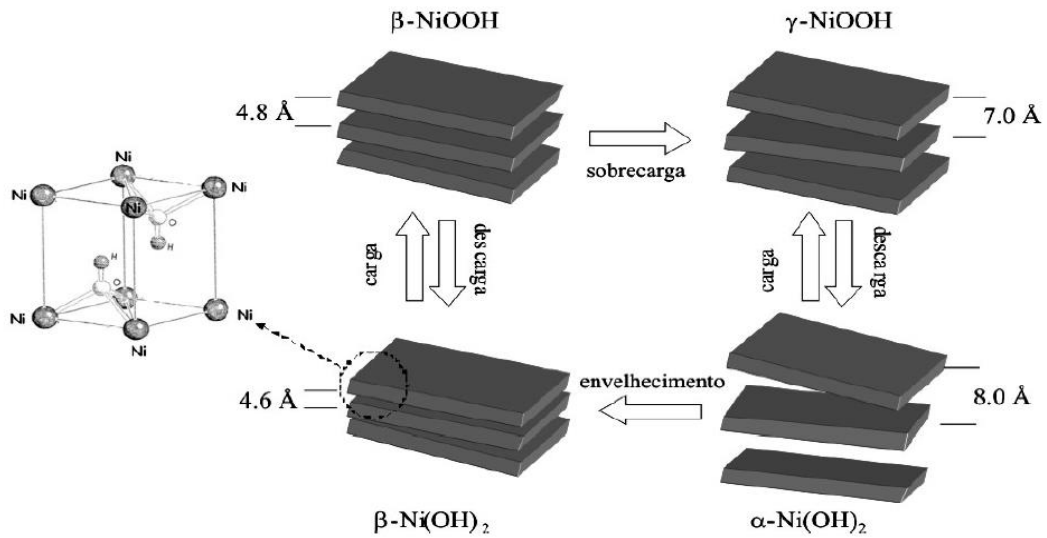


Figura 1 – Esquema diagrama de Bode para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$.³⁴

Os eletrodos modificados com hidróxido de níquel têm sido objeto de muitas pesquisas devido à sua extensa aplicação, como em baterias secundárias e dispositivos de armazenamento de energia.^{35,36} Trabalhos também relatam a utilização desse material em dispositivos eletrocromáticos, devido a sua intensa coloração, obtida na sua forma oxidada ($\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$) em comparação com a forma reduzida $\text{Ni}(\text{OH})_2$.^{37,38,39} Outra aplicação importante explora as propriedades eletrocatalíticas do oxi-hidróxido de níquel, o qual é capaz de oxidar diferentes moléculas orgânicas imediatamente sobre a superfície do eletrodo, de modo que é possível encontrar diversos sensores eletroquímicos voltados para a detecção de carboidratos, aminoácidos, moléculas biológicas, entre outros.⁴⁰⁻⁴³ Um esquema que descreve o comportamento eletrocatalítico do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante a oxidação de moléculas orgânicas é mostrado na Figura 2.

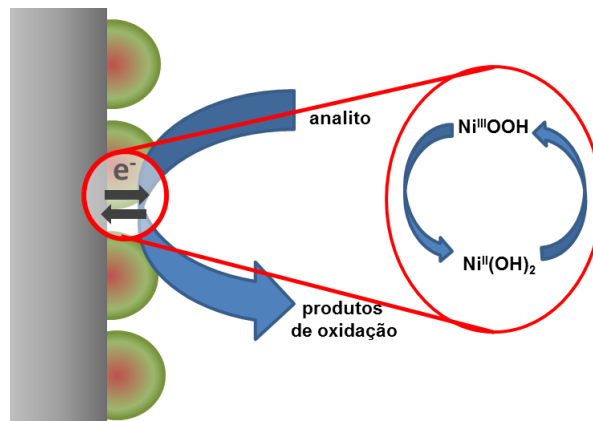


Figura 2 – Comportamento eletrocatalítico de eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para a oxidação de moléculas orgânicas.

Em suma, a diferença entre as fases α e β – Ni(OH)_2 é o número de defeitos estruturais e a distância interlamelar. Desse modo a fase α é a que mostra melhores resultados tratando-se de eletrocatalise, mas a fase β é termodinamicamente estável assim a principal motivação dos pesquisadores é a estabilização da fase α – Ni(OH)_2 por meio da incorporação de aditivos na sua matriz.

Entre os diferentes aditivos, o cobalto desempenha importantes funções por ter algumas semelhanças com o níquel, dentre as quais o raio iônico e a força de ligação entre o cátion e o oxigênio. Devido a essas semelhanças os dois metais possuem uma excelente interação.⁴⁴

O primeiro relato da utilização de cobalto foi feito por Edison T. A.⁴⁵ em 1914, onde o metal foi utilizado como aditivo para eletrodos de hidróxido de níquel em baterias de Ni/Cd, e desde então numerosos trabalhos são publicados referentes a função do cobalto como aditivo.⁴⁶⁻⁴⁹ Alguns trabalhos trazem explicações para o desempenho positivo da adição do cobalto em tais baterias, alguns acreditam que o cobalto inibe a formação do γ -NiOOH, permitindo, dessa forma, uma menor absorção de potássio durante o processo de carregamento,⁵⁰ o mesmo também pode ser responsável pela reação de evolução de oxigênio durante a oxidação,⁵¹ ou ainda o desempenho melhorado pode ser explicado devido a um aumento na condutividade do material.^{52,53}

Um dos efeitos mais interessantes provocados pela incorporação de cobalto no retículo de Ni(OH)_2 é o deslocamento do processo redox para potenciais menos positivos, distanciando-os do potencial em que ocorre a formação de oxigênio.^{54,55} Esse efeito pode ser explicado pela alta irreversibilidade do par redox $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$, de modo que, uma vez formado o $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$, este é mantido na estrutura inorgânica do Ni(OH)_2 , aumentando assim a condutividade do compósito.^{56,57} Outro efeito interessante reportado por Armstrong e colaboradores,⁵⁸ onde o cobalto além de aumentar o sobrepotencial da formação do oxigênio em relação ao potencial de oxidação do Ni(OH)_2 , promove uma maior exposição do material ativo e também evita que ocorra o envenenamento do eletrodo. Em outro trabalho de Armstrong e Charles,⁵⁹ é descrito que o cobalto causa significativas alterações na morfologia, produzindo uma estrutura muito mais porosa.

Devido aos diferentes efeitos relatados, muitos estudos já foram realizados utilizando o compósito de óxido misto de níquel e cobalto, visando sua aplicação em dispositivos eletrocatalíticos, para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, bem como a aplicação do material ativo em células a combustível e supercapacitores.⁶⁰⁻⁶³ Dessa maneira para que possam ser investigadas as propriedades eletrocatalíticas, é necessária a utilização de um

material com um comportamento eletroquímico conhecido, desse modo, a glicose foi utilizada como sonda eletroquímica.

O mecanismo de oxidação da glicose na superfície de eletrodos ainda não é completamente compreendido, mas existem dois mecanismos que são amplamente aceitos para explicar a eletroxidação da glicose em sensores não enzimáticos propostos com essa finalidade.

O primeiro modelo foi proposto por Pletcher⁶⁴ em 1984 que é conhecido como modelo de quimissorção ativado, onde o autor propõe que a oxidação inicia-se com a adsorção da molécula de glicose na superfície do eletrodo, de modo que o carbono hemiacetal faz uma ligação com a superfície do eletrodo e, o hidrogênio ligado a ele é removido da molécula, ocorrendo assim, uma mudança no estado de oxidação da molécula de glicose. Esse processo causa uma mudança na interação entre a molécula e o metal, fazendo com que a força dessa ligação seja minimizada, e como consequência causando a dessorção da molécula, conforme esquema da figura 3.

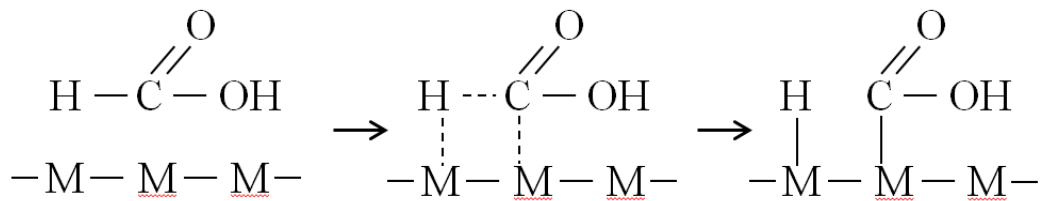


Figura 3 – Esquema de ilustração do modelo proposto por Pletcher.⁵⁸

O segundo modelo de oxidação de carboidratos foi proposto por Burke, o qual é conhecido como “Incipient Hydrous Oxide-Adatom Mediator” (IHOAM). Esse modelo consiste na formação de uma camada de óxido hidratado ($[\text{OH}]_{\text{ads}}$), que vai mediar a eletroxidação da glicose e outras moléculas orgânicas, o modelo afirma que a oxidação é iniciada pela formação de espécies hidratadas na superfície do eletrodo, seguido pela quimissorção das moléculas de glicose, e em outra etapa a superfície metálica é oxidada novamente dando origem a um processo de oxidação contínua da glicose e seus produtos.^{65, 66,67}

A oxidação eletrocatalítica da glicose é relatada utilizando eletrodos de Au,^{68,69} Ni,⁷⁰ Pt⁷¹ e outros metais.⁶⁰ Como o Ni em solução alcalina é convertido para sua forma de óxido hidratado, esse material adquire propriedades eletrocatalíticas capaz de causar a oxidação da

glicose, sendo que o principal produto formado da oxidação eletrocatalítica dessa molécula na superfície de eletrodos é a gluconolactona.⁶⁴

Os mecanismos descritos são aplicados apenas para a primeira etapa de oxidação da glicose na superfície do eletrodo, sendo que as demais etapas para esse tipo de oxidação não são descritas em literatura, portanto desse modo, não é possível fazer uma previsão do número total de elétrons transferidos durante a oxidação da glicose via mecanismo na superfície do eletrodo.

É importante citar que o único processo de oxidação completa da glicose, descrito e fundamentado, é a oxidação metabólica. Durante o processo de oxidação de uma molécula de glicose podem ser formadas de 30 a 32 moléculas de ATPs (adenosina trifosfato), ou seja, aproximadamente esse número de elétrons é tirado da glicose e transferido para as co-enzimas transportadores de elétrons.⁷²

Conforme citado anteriormente o hidróxido de níquel possui boas propriedades eletrocatalíticas e, portanto, boa eficiência na oxidação da glicose, para isso diversos métodos podem ser aplicados para modificar os eletrodos com Ni(OH)_2 . A deposição eletroquímica é um processo conhecido, sendo considerado um processo vantajoso, pois permite o controle da carga de deposição, possibilitando assim a modificação de todos os eletrodos com a mesma quantidade de material. Além dos métodos de síntese, existem processos que podem ser aplicados durante a formação do depósito com o objetivo de obter propriedades diferenciadas. Entre esses processos podemos citar a eletrodialise, síntese assistida por micro-ondas, purificação por recristalização, síntese de estado sólido e a síntese sob influência da radiação ultrassônica, que será abordada neste trabalho.⁷³

1.2.3 Efeitos da radiação ultrassônica durante a síntese de materiais

A sonoquímica, estudo das reações químicas sob a influência da radiação ultrassônica, é um campo em rápida expansão da investigação, sendo que o principal fenômeno é a formação, crescimento e colapso de cavidades que são formadas no líquido (Figura 4).⁷⁴

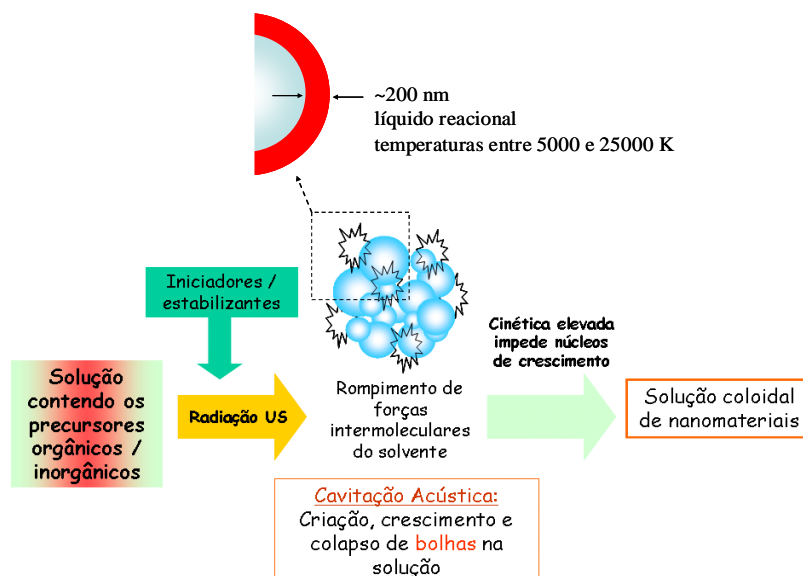


Figura 4 – Ilustração esquemática da síntese sonoquímica.^{55,56,60}

A fase do colapso da cavidade, que ocorre em menos de 1×10^{-9} segundo, libera a energia armazenada e concentrada dentro da cavidade em um tempo muito curto, cujo processo promove temperaturas locais muito altas, entre 5000 e 25000 K. Em uma região conhecida como líquido reacional, uma camada de líquido de aproximadamente 200 nm de espessura, localizada imediatamente na região ao redor da cavidade, as temperaturas atingem cerca de 2000 K. Logo após o colapso, taxas de resfriamento na ordem de 10^{11} K s^{-1} são obtidas, induzindo a cristalização e organização dos produtos, por esta razão, onde há a volatilização do produto, que se aloja dentro da cavidade, ocorre a formação de nanopartículas amorfas. Dessa maneira, a utilização da radiação ultrassônica leva a dispersão das partículas, impedindo que se formem centros de crescimento, decorrente da alta turbulência de criação e colapso das cavidades.^{75,76}

A utilização da radiação ultrassônica para a síntese de materiais tem sido amplamente analisada ao longo de muitos anos, e agora está posicionada como uma poderosa ferramenta na síntese de materiais nanoestruturados,⁷⁷ apresentando, algumas vantagens interessantes, como a preparação de produtos amorfos, a inserção de nanopartículas em materiais mesoporosos, na deposição de nanopartículas cerâmicas e de superfícies poliméricas ou mesmo na formação de nanoesferas protéicas.¹⁷ A principal vantagem deste método está na pouca quantidade de material necessária, gerando menos resíduos.⁷⁸

A *sono*eletroquímica é uma técnica na qual a radiação ultrassônica é acoplada a sistemas eletroquímicos, dando origem a uma nova e potente metodologia que utiliza duas fontes independentes de energia para que reações ocorram. Desta forma a radiação

ultrassônica além de atuar como energia de ativação, causa fortes influências no transporte de massa na interface eletrodo/solução.⁷⁹ Esse sistema vem sendo amplamente aplicado em diversas áreas e produzindo resultados satisfatórios, como por exemplo, na síntese de diversos materiais⁸⁰, na mineralização ou degradação de compostos tóxicos ou tratamento de águas residuais e também na eletroanálise.⁷⁷

Nesta linha podem ser citados alguns trabalhos, como por exemplo, Sargazi e colaboradores,⁸¹ que sintetizaram um material de estrutura metal/orgânico utilizando o banho ultrassônico. A técnica utilizada levou tempos mais curtos de síntese se comparados a outros métodos tradicionais, e o produto final apresentou melhor uniformidade na distribuição do material e uma maior área superficial, diâmetro e volume dos poros, tornando-se dessa forma um novo candidato de suporte para catalisador de hidrogenação. Xie e colaboradores⁸² propuseram um modelo de ultrassom alternado e pulsos elétricos para melhorar processos eletroquímicos onde foi investigada sua eficácia na degradação de p-nitrofenol em meio aquoso. Os resultados experimentais mostraram que em duas horas de aplicação do método proposto, cerca de 94,1% de p-nitrofenol foi removido, além de que a energia utilizada foi reduzida em 50,4% se comparados ao um processo tradicional, mostrando desta forma ser uma técnica eficaz na degradação desse poluente, e também promissora para o tratamento de águas residuais. Agra-Gutierrez e Compton,⁸³ utilizando a técnica de voltametria de redissolução adsortiva na presença de ultrassom, analisaram o complexo vanádio-catecol em um eletrodo de cobre recoberto com mercúrio, o ultrassom mostrou melhoras na sensibilidade do procedimento decorrente de uma maior quantidade de complexo depositado na superfície do eletrodo, em comparação com o experimento realizado na ausência do ultrassom.

Devido à extensa e crescente aplicação da radiação ultrassônica em processos eletroquímicos é importante o conhecimento dos fenômenos causados e quais são os seus efeitos. Esses efeitos podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos.⁸⁴ Os processos homogêneos estão relacionados a alta energia térmica ocasionada pela cavitação, capaz de ocasionar a clivagem homolítica de compostos presentes ou próximos da fase de vapor da cavidade, esse processo pode dar origem a espécies como radicais hidroxila,⁸⁵ halogêneos⁸⁶ e outros radicais⁸⁷. Os processos heterogêneos estão ligados a cavitação assimétrica que ocorre próximo a interface eletrodo/solução, que pode causar a erosão de superfícies sólidas e significativas alterações no transporte de massa.⁸⁸

O aumento no transporte de massa, induzido pela radiação ultrassônica é um importante efeito, pois aumenta consideravelmente a quantidade de material eletroativo transportado até a

superfície do eletrodo. Esse efeito é foco de diversos estudos a fim de chegar a descrições quantitativas e identificar os processos físicos envolvidos.^{89,90,91}

Marken e colaboradores realizaram um estudo utilizando a voltametria cíclica na presença de ultrassom com a finalidade de analisar se ocorrem alterações na cinética de transferência de carga heterogênea. É esperado que o voltamograma obtido na presença do ultrassom apresente um perfil semelhante ao apresentado pelos métodos hidrodinâmicos, como por exemplo, o eletrodo de disco rotatório que apresenta um perfil sigmoidal. O efeito do ultrassom está relacionado com um aumento no transporte de massa, próximo a superfície do eletrodo, a cavitação acústica tem um efeito considerável sobre a limpeza do eletrodo, alguns radicais formados durante o processo de cavitação podem participar do processo do eletrodo além de que, o ultrassom pode facilitar algumas reações químicas, o que consequentemente altera a transferência de elétrons heterogênea. Tal experimento comprovou que essa taxa de transferência carga não sofre alterações e que o principal efeito ocasionado pelo ultrassom é o transporte de massa, o qual diminui significativamente a espessura da camada de difusão.⁹²

O voltamograma da Figura 5(I) mostra uma resposta característica de um processo redox reversível. A Figura 5(II) mostra um voltamograma linear obtido utilizando o ultrassom durante a realização do experimento. A intensidade da corrente no voltamograma obtido na presença do ultrassom é drasticamente maior que a corrente de pico do voltamograma sem a presença do ultrassom, além de que o voltamograma obtido na presença do ultrassom apresenta um perfil sigmoidal, indicando uma taxa constante de transporte das espécies eletroativas a superfície do eletrodo, mantendo dessa forma, uma média de corrente constante, e por não ocorrer a limitação causada pelo transporte de massa, não ocorre a formação da onda voltamétrica.^{76,81}

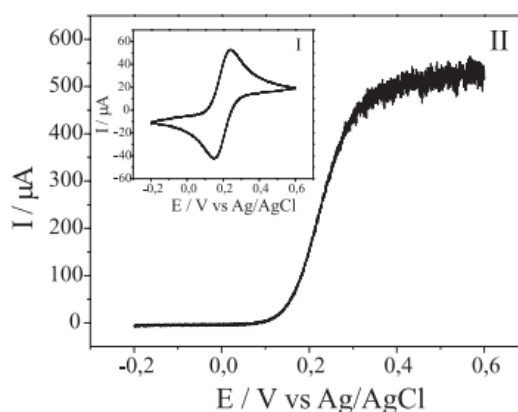


Figura 5 – Voltamogramas obtidos para $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em meio de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($v: 50 \text{ mV s}^{-1}$) (I) na ausência e (II) na presença de ultrassom.⁸⁴

Conforme observado na Figura 5, o ultrassom induz a um aumento no transporte do material eletroativo até a superfície do eletrodo. Em certas condições específicas de posicionamento dos eletrodos, é mostrado que na presença de ultrassom a resposta voltamétrica é semelhante a um sistema hidrodinâmico. Os efeitos do transporte de massa também são dependentes da natureza das espécies difusionais, do poder do ultrassom e da área geométrica do eletrodo.^{76,81}

Além de alterações no transporte de massa o ultrassom também pode induzir alguns efeitos de superfície, esses efeitos podem levar a danos por erosão do material do eletrodo ou também desempenhar a limpeza da superfície do eletrodo provocando a ativação da superfície e um melhor desempenho.⁹³

O efeito de limpeza normalmente é realizado em banhos de ultrassom onde o colapso de cavidades assimétrica na interface é responsável pelo processo, contudo é dependente da frequência e intensidade aplicada, do tipo do solvente e da temperatura, além disso, ainda é possível que ocorram danos a superfície.⁸⁵ Estudos referentes a esses efeitos foram realizados, e pode ser citado como exemplo um trabalho que foi realizado tratando eletrodos de carbono vítreo com ultrassom, onde foi observado que ocorreu um efeito de ativação na superfície do eletrodo,⁹⁴ em contrapartida um estudo semelhante foi realizado com eletrodos de platina, o qual demonstrou que após dois minutos de sonicação, ocorreu um aumento na rugosidade, o aumento ocorreu lentamente mas de forma significativa, sendo que a rugosidade foi medida pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica juntamente com a técnica de microscopia de força atômica.⁹³

Muitos processos eletroquímicos podem ser beneficiados com a aplicação do ultrassom, desde a síntese de materiais^{95,96} até processos analíticos.⁹⁷ A facilidade na utilização da técnica permite uma vasta exploração dos efeitos causados para os mais diversos tipos de aplicações, sendo que é uma técnica crescente nas pesquisas é na síntese de nanomateriais.

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído especial atenção no estudo de materiais e compostos que têm suas propriedades químicas potencializadas ou, até mesmo, alteradas pela simples redução do tamanho. Os nanomateriais apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e suas propriedades diferenciadas dos materiais policristalinos convencionais, cujas alterações são resultados dos efeitos quânticos de tamanho bem como do número de átomos na superfície.⁹⁸ O efeito quântico de tamanho nos nanomateriais é especialmente evidente em materiais semicondutores, onde ocorre uma modificação nas suas propriedades eletrônicas. Dentro desta classe também é possível citar as alterações nas propriedades magnéticas de alguns metais,⁹⁹ as propriedades condutoras dos

nanotubos de carbono,¹⁰⁰ a intensificação da banda plasmônica na superfície de metais,¹⁰¹ entre outros. Desse modo, os nanomateriais com propriedades eletroativas, são expansivamente utilizados devido a sua grande relação, área superficial/volume, onde o elevado número de átomos expostos na superfície resulta em uma grande quantidade de sítios ativos, bem como a potencialização dos efeitos difusivos.¹⁰²

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, por meio de síntese *sono*eletroquímica, e caracterizar superfícies formadas pelo compósito $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$. Investigar as propriedades eletrocatalíticas utilizando a glicose como sonda eletroquímica, juntamente, estudar e comparar os parâmetros cinéticos dos eletrodos modificados *sono*quimicamente aos eletrodos modificados sem influência da radiação ultrassônica, propondo o desenvolvimento de materiais com propriedades eletrocatalíticas elevadas, bem como, investigar os processos interfaciais, por meio das técnicas de VC, EDR, MEV, EED (Espectroscopia de Energia Dispersiva) e EIE.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), Nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), hidróxido de potássio KOH (Synth), cloreto de potássio KCl (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico H_2SO_4 95-97% PA (Biotec) e D-Glicose anidra (Synth). Água ultrapura Milli-Q (Millipore $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$) foi utilizada no decorrer de todos os experimentos. Como eletrodo auxiliar e referência foram utilizados respectivamente, um espiral de platina e $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$. Para as deposições foram utilizados eletrodos de platina (com área geométrica circular plana de $0,03141 \text{ cm}^2$ para o eletrodo estático e $0,1257 \text{ cm}^2$ para os experimentos de RDE) e eletrodo de óxido de estanho dopado com índio (ITO, Delta Technologies, $R < 5\Omega$) para as análises de MEV.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE

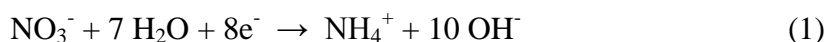
Para a limpeza da superfície dos eletrodos de platina, eles foram submetidos, antes de cada deposição a 15 ciclos voltamétricos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com intervalo de potencial de 1 a -2 V, e para eliminar qualquer resquício de impurezas os eletrodos ainda foram limpos em etanol em banho de ultrassom, e por fim enxaguados com água Milli-Q.

3.3 ELETRODO DE PLATINA MODIFICADO

A síntese do material foi realizada diretamente sobre o eletrodo de platina, imerso em uma solução contendo 10 mmol L^{-1} de nitrato de níquel e nitrato de cobalto em diferentes proporções: (mol/mol) 1:0; 0,95:0,05; 0,8:0,2; 0,5:0,5; 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente, de modo a obter diferentes tipos de eletrodos modificados, $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, sendo que estes foram descritos de acordo com a proporção de Ni^{2+} e Co^{2+} na solução de síntese, x e y, respectivamente. Para a eletrodeposição foi aplicado o potencial de redução no valor de -1,1 V, sendo que a taxa de deposição foi monitorada pelo controle da carga, proporcionando desse modo a mesma quantidade de material eletroativo para todos os eletrodos modificados. Para a estabilização do filme foram aplicados 10 ciclos voltamétricos em solução contendo KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

Os eletrodos de hidróxido de níquel foram obtidos eletroquimicamente seguindo o método proposto por Corrigan,^{103,104} que é usualmente descrito como a redução eletroquímica de nitrato causando um aumento no pH interfacial, seguido da precipitação química de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, de acordo com as reações 1 e 2 a seguir:



A formação do $\text{Co}(\text{OH})_2$ ocorre de maneira similar ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e, assim, os dois hidróxidos são precipitados simultaneamente. Portanto, é possível monitorar a carga ou a quantidade de material depositado sobre a superfície do eletrodo. Este é um parâmetro de grande importância, uma vez que para uma correta comparação dos eletrodos modificados é

necessário que a quantidade de material depositado seja exatamente a mesma para cada ocasião.

3.5 SÍNTESE SONOELETROQUÍMICA

Para a deposição *sonoeletróquímica*, o eletrodo de trabalho foi colocado perpendicularmente a sonda de Ti, a qual foi imersa na solução de síntese (profundidade de 1 cm) aplicando-se uma amplitude de 20% e frequência de 20 kHz. Os eletrodos também foram modificados na condição de silêncio (sem influência da radiação ultrassônica), mantendo as mesmas condições experimentais como, as concentrações do eletrólito e a distância dos eletrodos.

3.6 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando os potenciostatos Autolab PGSTAT 30 e IVIUMSTAT, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, usando platina ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$ para eletrodos estático e $0,126 \text{ cm}^2$ para RDE) e ITO (Delta technologies, $R < 5 \Omega$) como eletrodos de trabalho, um espiral de platina, de grande área geométrica como eletrodo auxiliar, e $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ como eletrodo de referência.

Para o estudo da cinética dos processos interfaciais, os dados serão obtidos a partir da oxidação da sonda eletroquímica (glicose) com experimentos de eletrodo de disco rotatório, utilizando um equipamento RRDE-3A, em diferentes velocidades angulares (0; 10,47; 20,94; 31,41; 52,36; 73,30; 104,71; 157,08; 209,44 rad s^{-1} equivalente a 0, 100, 200, 300, 500, 700, 1000, 1500 e 2000 rpm) e, por fim, comparadas com as condições de síntese.

Para a análise de MEV e EDS, as amostras foram sintetizadas por deposição eletroquímica sobre eletrodos de ITO. As amostras foram preparadas com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} e 30 mC cm^{-2} (para os experimentos de EIS) nas proporções (100/0, 95/5, 80/20, 50/50 e 0/100 mol/mol) $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$. As imagens foram obtidas a partir dos equipamentos FEI QUANTA 650 FEG e Tescan Vega3LMU sob tensão de 15 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME).

Para a realização dos experimentos de EIS, os eletrodos foram previamente polarizados, durante 5 minutos antes da aplicação do potencial AC (10 mV), a fim de estabilizar as condições estacionárias. A frequência foi variada de 10 kHz a 10 Hz, o potencial fixo, no qual foram realizadas as medidas, são valores nos quais o material da superfície do eletrodo

encontra-se no estado totalmente reduzido, sendo 0,3 V para $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 0,1 V para $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e 0,0 V para $\text{Co}(\text{OH})_2$. Foi utilizado o programa ZView para ajustar os resultados experimentais.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata para confirmar a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. A Figura 6 apresenta resumidamente a metodologia utilizada, mostrando as diferentes proporções sintetizadas, e também os métodos de caracterização aplicados.

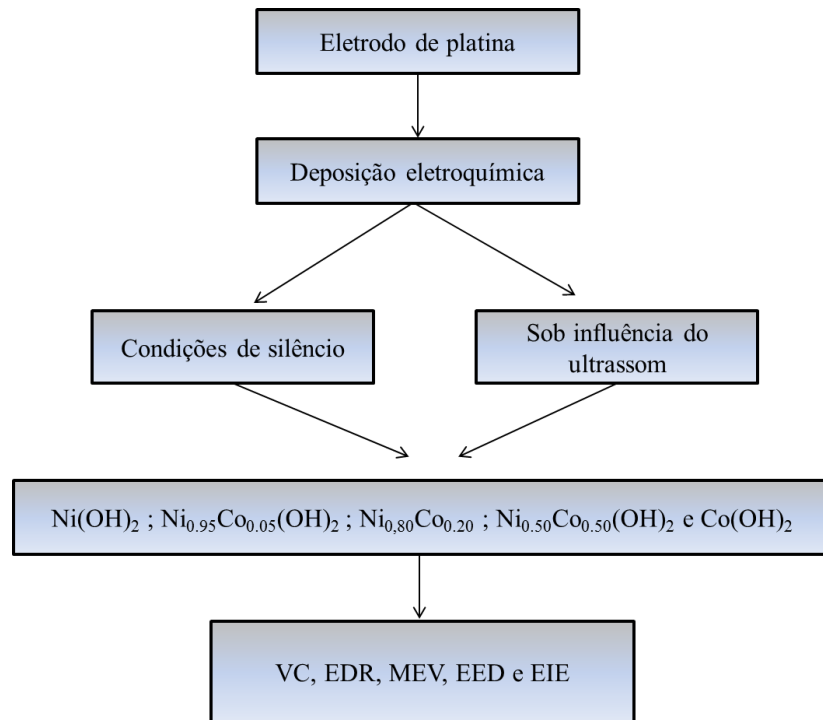


Figura 6 – Esquema de procedimento experimental.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADOS POR $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ E COMPÓSITOS DE $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$

O efeito do cobalto nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é descrito como um aumento na condutividade intrínseca do material, especialmente na forma reduzida, levando a um deslocamento do par redox $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH} / \text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ para potenciais menos positivos,^{54,55} esta é uma característica bastante interessante, tendo em

conta a utilização desse material para sensores eletroquímicos, de modo que a forma electrocatalítica, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, é obtida em uma região menos energética, podendo dessa maneira evitar muitas espécies interferentes.

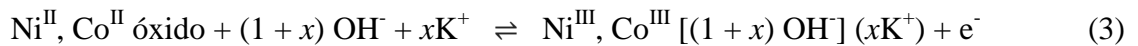
Assim, a modificação do eletrodo foi realizada empregando a deposição electroquímica direta sobre os eletrodos de platina. A formação dos compósitos ocorreu a partir de soluções de nitrato de níquel e nitrato de cobalto, ambas em concentração de 10 mmol L^{-1} e combinadas nas diferentes proporções (mol/mol) 1:0; 0,95:0,05; 0,8:0,2; 0,5:0,5; 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente. Diferentes cargas de deposição foram aplicadas, possibilitando assim o estudo e a determinação da carga ideal a ser utilizada. O potencial de $-1,1 \text{ V}$ foi aplicado para a electrodeposição do material compósito, foi observado desde o início que nas condições utilizadas não ocorreu a evolução de hidrogênio, então, desse modo foi utilizado o mesmo potencial para todas as sínteses.

O material foi electrodepositado nas diferentes proporções já citadas e diferentes cargas de deposição foram investigadas ($3,0; 16,0; 32,0; 64,0; 160,0; 480,0$ e $955,0 \text{ mC cm}^{-2}$). Os critérios para a definição da melhor carga foram: a estabilidade do material e, melhores resultados na electrocatálise. Visto que as cargas acima de 32 mC cm^{-2} apresentaram o desprendimento do material da superfície do eletrodo, essa consequência pode ter ocorrido devido à grande quantidade de material depositado, contudo não foram realizados experimentos para a determinação da espessura do depósito, para comprovar a hipótese. As cargas inferiores a 16 mC cm^{-2} apresentaram diminuição na atividade electrocatalítica, devido a pequena quantidade de material, assim a melhor carga definida para os testes de electrocatálise no eletrodo de platina convencional e para o eletrodo de disco rotatório foi de 16 mC cm^{-2} e de 30 mC cm^{-2} para os testes de EIE, pois esta é uma técnica altamente sensível e com menores quantidades de material não foi possível obter informações reproduzíveis.

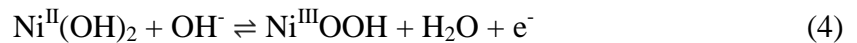
Várias técnicas electroquímicas podem ser utilizadas para a caracterização de materiais, sendo algumas delas, a EIE¹⁰⁵, microscopia de varredura electroquímica¹⁰⁶, a microbalança de cristal de quartzo¹⁰⁷, e a VC¹⁰⁸.

A técnica de VC consiste na aplicação de uma variação de potencial de um eletrodo de trabalho, onde o resultado é uma leitura da variação da corrente, e fornece importantes informações sobre os processos que ocorrem na superfície do eletrodo.^{109,110} Sendo assim, as respostas electroquímicas dos eletrodos modificados foram primeiramente estudadas por VC, em um intervalo de potencial de $0,2$ a $0,7 \text{ V}$ em solução aquosa contendo KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O perfil voltamétrico é demonstrado na Figura 7.

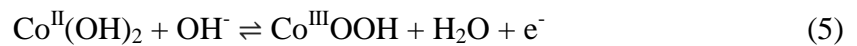
A reação redox que ocorre na superfície do eletrodo modificado com hidróxido de níquel é uma reação de estado sólido, onde um fluxo simultâneo de íons é necessário para manter a eletroneutralidade do material. Vários trabalhos empregando a microbalança de cristal de quartzo foram realizados com a finalidade de caracterizar o processo de carga e troca iônica e vários mecanismos foram propostos,^{111,112} dentre eles um mecanismo já aceito é o que está representado na equação (3).¹¹³ Contudo, ainda não foram encontradas evidências definitivas para explicar esse mecanismo.



Os picos de corrente relativos ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$ puros, apresentam seus processos redox de acordo com outros relatos na literatura,^{5,8} ocorrem em aproximadamente 0,47 e 0,17 V, respectivamente. A reação global que ocorre em meio alcalino pode ser descrita pela equação 4.



O $\text{Co}(\text{OH})_2$ pode ser obtido eletroquimicamente de maneira similar ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e a reação global que ocorre em meio alcalino é descrita pela equação 5.⁵



A partir do perfil voltamétrico da Figura 7(b) é possível observar uma modificação na varredura anódica, onde ocorre um aumento significativo na corrente de pico no primeiro ciclo. Este comportamento é característico de eletrodos modificados por hidróxido de cobalto devido a grande estabilidade da fase $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$, o que torna o par redox $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ altamente irreversível, conforme pode ser visto na Figura 7(e).¹¹⁴

Devido a semelhanças químicas, o cobalto substituiu alguns átomos de níquel na sua estrutura de óxido hidratado, formando um material monofásico. Dessa forma pode ser observado na Figura 7(b), (c) e (d) a ocorrência de apenas um processo redox proveniente da formação de um material compósito de óxidos mistos de níquel e cobalto. No caso de ocorrência de formação de uma mistura de óxidos, seriam observados dois processos redox distintos, e em potenciais separados.

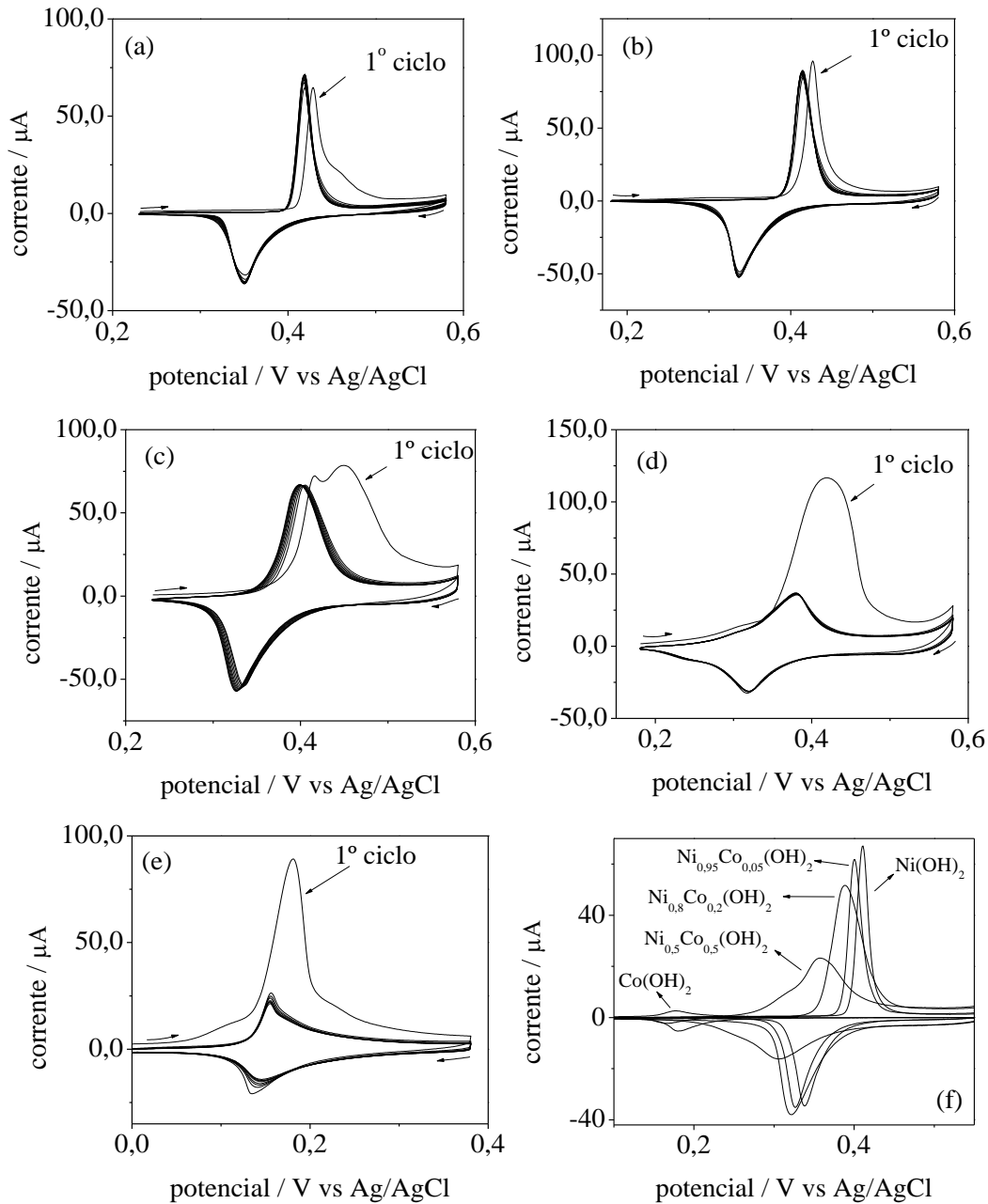


Figura 7 – Voltamogramas obtidos a partir do material formado sobre eletrodo de platina em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , com carga depositada de 16 mC cm^{-2} , nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 , (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente (f) todas as proporções.

O aumento na proporção de íons Co^{2+} na solução de síntese causa um deslocamento do processo redox $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH} / \text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ para potenciais menos positivos, Figura 7(f), também decorrente da estabilidade da fase $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ em meios alcalinos e de um aumento significativo na condutividade do material, conforme reportado em literatura.^{54,55} O deslocamento do potencial torna-se considerável levando-se em conta o desenvolvimento de

sensores eletroquímicos, onde o processo redox ocorrendo em potenciais menos positivos evita a interferência de outras espécies, além de distanciar o potencial da forma eletrocatalítica da região onde ocorre o desprendimento de oxigênio.⁸

Como comentado anteriormente, uma das principais aplicações de eletrodos modificados com $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ é no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, dessa maneira é pertinente o estudo das propriedades eletrocatalíticas desses eletrodos. A eletrocatalise realizada pelo hidróxido de níquel é amplamente encontrada na literatura, e é capaz de oxidar diversas moléculas orgânicas, mas independentemente do sensor desejado, todos empregam o mesmo método, que compreende a obtenção da forma eletrocatalítica do material, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$.

4.2. ELETROCATÁLISE

Os estudos de eletrocatalise foram realizados utilizando a glicose como sonda eletroquímica, por ter suas propriedades físico-químicas facilmente encontradas em literatura, além de que é uma molécula de extrema importância para o diagnóstico de doenças como, o diabetes.¹¹⁵ Os testes foram realizados nos eletrodos modificados nas proporções (mol/mol) 1:0; 0,95:0,05; 0,8:0,2; 0,5:0,5; 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente. Após a síntese dos filmes, estes foram submetidos à voltametria cíclica contendo KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente foram feitas adições sucessivas de $25 \mu\text{L}$ de glicose $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ atingindo uma concentração final de glicose de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, registrado um ciclo para cada adição. O comportamento eletrocatalítico do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para a oxidação de moléculas orgânicas, é apresentado na Figura 2 inserida na parte introdutória.

Os valores de corrente utilizados para traçar as curvas de calibração foram obtidos na região limitada por difusão da glicose. Na Figura 8 são mostrados os voltamogramas obtidos a partir da oxidação catalítica da glicose. Após a formação do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, todos os voltamogramas apresentaram aumento na corrente difusional durante as adições de glicose, confirmando o comportamento eletrocatalítico do material formado sobre a superfície do eletrodo. Pode também ser observado um aumento na corrente catalítica antes do pico de oxidação, decorrente da formação de alguns sítios ativos do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, Figura 8 (a).⁴ Como já discutido anteriormente, a presença do $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$, altamente estável em solução alcalina, causa uma irreversibilidade no sistema, deslocando também o pico redox do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}/\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ para potenciais menos positivos. Esse efeito pode ser observado na Figura 8(b) e mais pronunciadamente a na Figura 8 (c), (d) e (e).

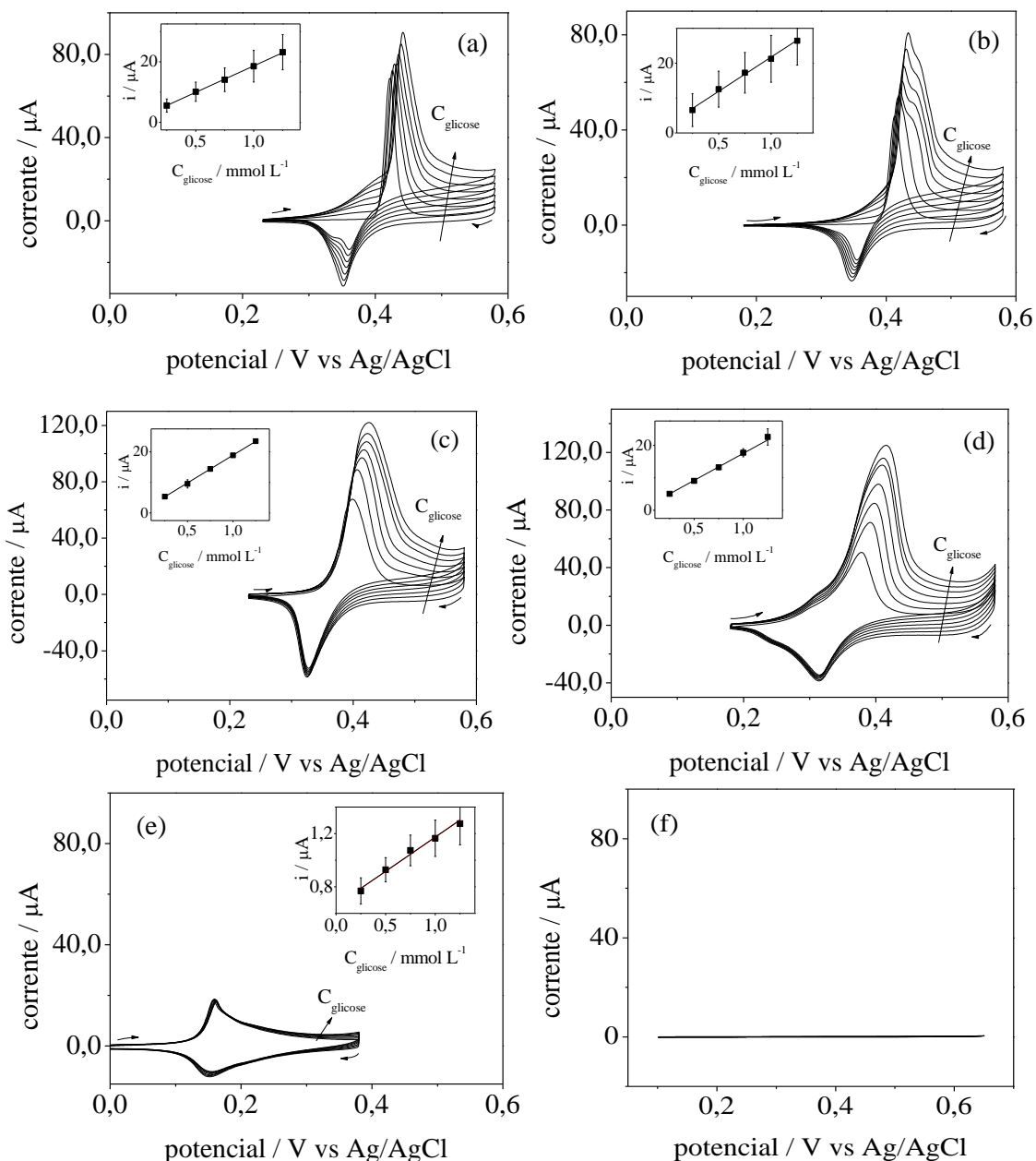


Figura 8 - Voltamogramas obtidos na oxidação catalítica da glicose sobre eletrodo de platina modificado, em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} , nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente (f) eletrodo de Pt sem modificação da superfície. Todos com adições de glicose, até atingir a concentração $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Os voltamogramas da Figura 8 mostram um comportamento bem característico para a oxidação de moléculas orgânicas pelo par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ ^{8,31 34}. É importante notar o baixo efeito eletrocatalítico apresentado pelo eletrodo modificado com $\text{Co}(\text{OH})_2$, Figura 8(e), pois o aumento na corrente difusional não ocorre de maneira significativa. Tal

comportamento deve-se à baixa propriedade eletrocatalítica do Co(OH)_2 para a oxidação de moléculas orgânicas.

Na Figura 8 (f) é mostrado o voltamograma dos eletrodos de platina sem a modificação da superfície e com adições de glicose, o comportamento indica que nenhuma reação redox ocorre dentro dessa variação de potencial e, também que não ocorre nenhuma reação eletrocatalítica com a glicose adicionada.

4.2.1 Obtenção dos parâmetros cinéticos

O eletrodo de disco rotatório é uma técnica hidrodinâmica, na qual um disco polido com suas laterais isoladas, normalmente por um polímero, tem sua estrutura girada em torno de um eixo perpendicular à superfície do disco do eletrodo (Figura 9 esquerda).¹¹⁶ O movimento rotativo realizado pelo eletrodo cria um fluxo de convecção que reduz a camada de difusão eliminando, dessa maneira, a limitação de transporte de massa das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo. Em assim sendo, a elevada taxa de transporte de massa, que é estabelecida e controlada pela velocidade de rotação, permite realizar um estudo dos processos cinéticos que ocorrem na superfície do eletrodo.^{117,118,21}

A técnica de RDE é aplicada para o estudo dos parâmetros cinéticos de diversos tipos de materiais eletrocatalíticos.¹¹⁹⁻¹²² Um esquema de funcionamento do RDE é mostrado na Figura 9.

A partir dos dados obtidos experimentalmente com o RDE é possível traçar o gráfico de Levich (Figura 9 direita), o qual é composto pela variação de corrente em função da raiz quadrada da rotação. De forma que com o coeficiente angular e linear obtidos, é possível obter o número de elétrons transferidos na reação (n) e também a constante catalítica de transferência heterogênea (k).

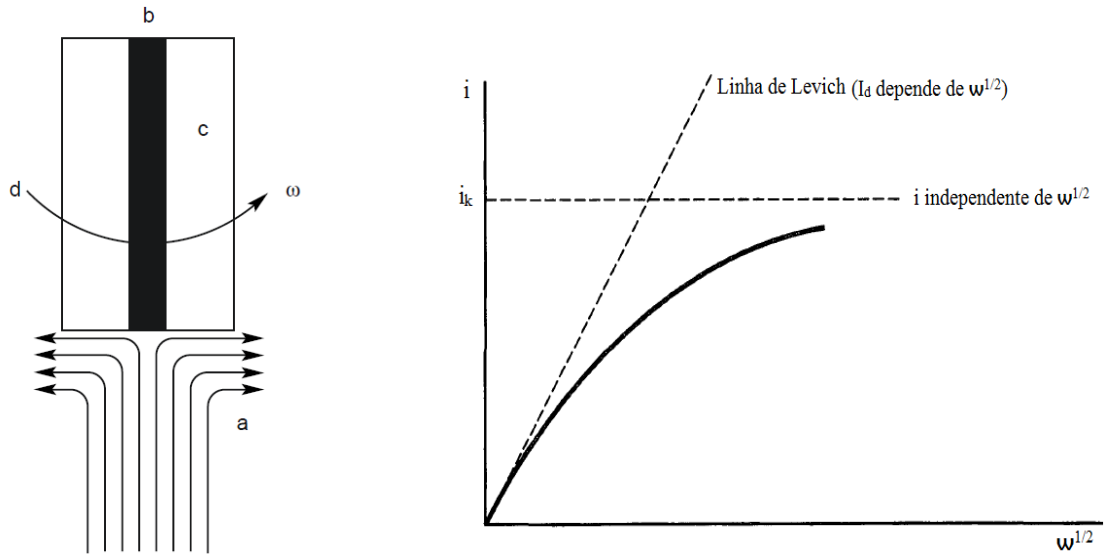


Figura 9 – À esquerda, esquema de funcionamento do RDE. (a) fluxo do eletrólito, (b) eletrodo de trabalho, (c) corpo do eletrodo e (d) direção de rotação do eletrodo. À direita, variação de i versus $\omega^{1/2}$ em um RDE para uma reação de cinética lenta.³⁰

Os valores n e k são calculados pela equação de Koutecky-Levich apresentada pela equação 6¹²⁰ a seguir:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{nkFAC_0} + \frac{1}{0,62nFAC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (6)$$

Onde:

n : número de elétrons envolvidos na reação;

k (cm s^{-1}): constante catalítica de transferência heterogênea;

F (C mol^{-1}): constante de Faraday;

A (cm^2): área geométrica do eletrodo;

C_0 (mol cm^{-3}): concentração do analito;

D_0 (s cm^{-2}): coeficiente de difusão da glicose na solução aquosa utilizada;

ν (s cm^{-2}): viscosidade cinemática;

ω (rad s^{-1}): velocidade de rotação do eletrodo.

Para o estudo dos efeitos causados pela transferência de elétrons durante a oxidação da glicose muitos trabalhos descrevem o uso de experimentos eletroquímicos estacionários, com base na voltametria cíclica ou cronoamperometria,^{123,124} o presente trabalho utiliza o RDE por ser considerada uma técnica mais confiável, pois como, as reações redox são limitadas pela cinética e pelo transporte de massa, o fluxo gerado pela rotação elimina a limitação causada

pelo transporte de massa, e a barreira cinética é vencida pelo aumento do potencial durante a realização da voltametria, desse modo é possível fazer um estudo apenas dos processos que ocorrem diretamente na superfície do eletrodo.

A voltametria de varredura linear registrou a corrente de limite difusional nos eletrodos modificados. Foi adicionado o volume de 125 μL de solução de glicose 0,2 mol L^{-1} de uma única vez totalizando uma concentração de glicose de $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . O eletrodo modificado foi submetido a diferentes velocidades angulares (0; 10,47; 20,94; 31,41; 52,36; 73,30; 104,71; 157,08 e 209,44 rad s^{-1}) sendo que para cada velocidade angular foi registrada uma varredura linear a 10 mV s^{-1} .

A convecção mecânica gerada pelo RDE cria um fluxo convectivo, que faz com que um maior número de moléculas de glicose chegue até a superfície do eletrodo. Desta maneira, pode ser observado na Figura 10(a), (b) e (c) um aumento na corrente eletrocatalítica com o incremento da velocidade angular. O eletrodo modificado apenas com $\text{Co}(\text{OH})_2$ não mostrou nenhum aumento na corrente nas condições de rotação. Como pode ser observado na Figura 10(e), houve um decréscimo nos valores de corrente, indicando que o depósito formado não é estável em condições de rotação, podendo então constatar que a oxidação da glicose é primordialmente realizada pelo $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$. No eletrodo modificado na proporção (mol/mol) 0,5:0,5 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, Figura 10(d), apresentou aumento na corrente eletrocatalítica nos menores valores de rotação, sendo que, nas maiores velocidades angulares o material não apresentou resposta eletrocatalítica. Esse fato pode estar relacionado a maior quantidade de Co^{2+} se comparado aos demais eletrodos, o material eletrodepositado começa a assumir as características apresentadas pelo $\text{Co}(\text{OH})_2$ puro, e provavelmente assume um comportamento instável em condições de rotação, entretanto, foi possível obter os parâmetros cinéticos deste eletrodo.

A partir dos resultados obtidos para a reação de oxidação da glicose na superfície do eletrodo de disco rotatório, foi traçado o gráfico de Koutecky-Levich, para todos os eletrodos modificados, os quais mostraram um comportamento linear. A inclinação da reta obtida é proporcional ao número de elétrons transferidos, e o coeficiente linear foi utilizado para calcular a constante catalítica de transferência heterogênea, Figura 10(f).

Em baixos valores de rotação, onde o gráfico apresenta maior linearidade, Figura 10(f), indica que o processo é controlado pelo transporte de massa. Com o aumento da velocidade de rotação a limitação principal é dada pela cinética de transferência de carga assim, a análise da corrente limite deve ser feita através da equação de Koutecky-Levich que considera as contribuições das correntes difusionais e cinéticas.^{12,116}

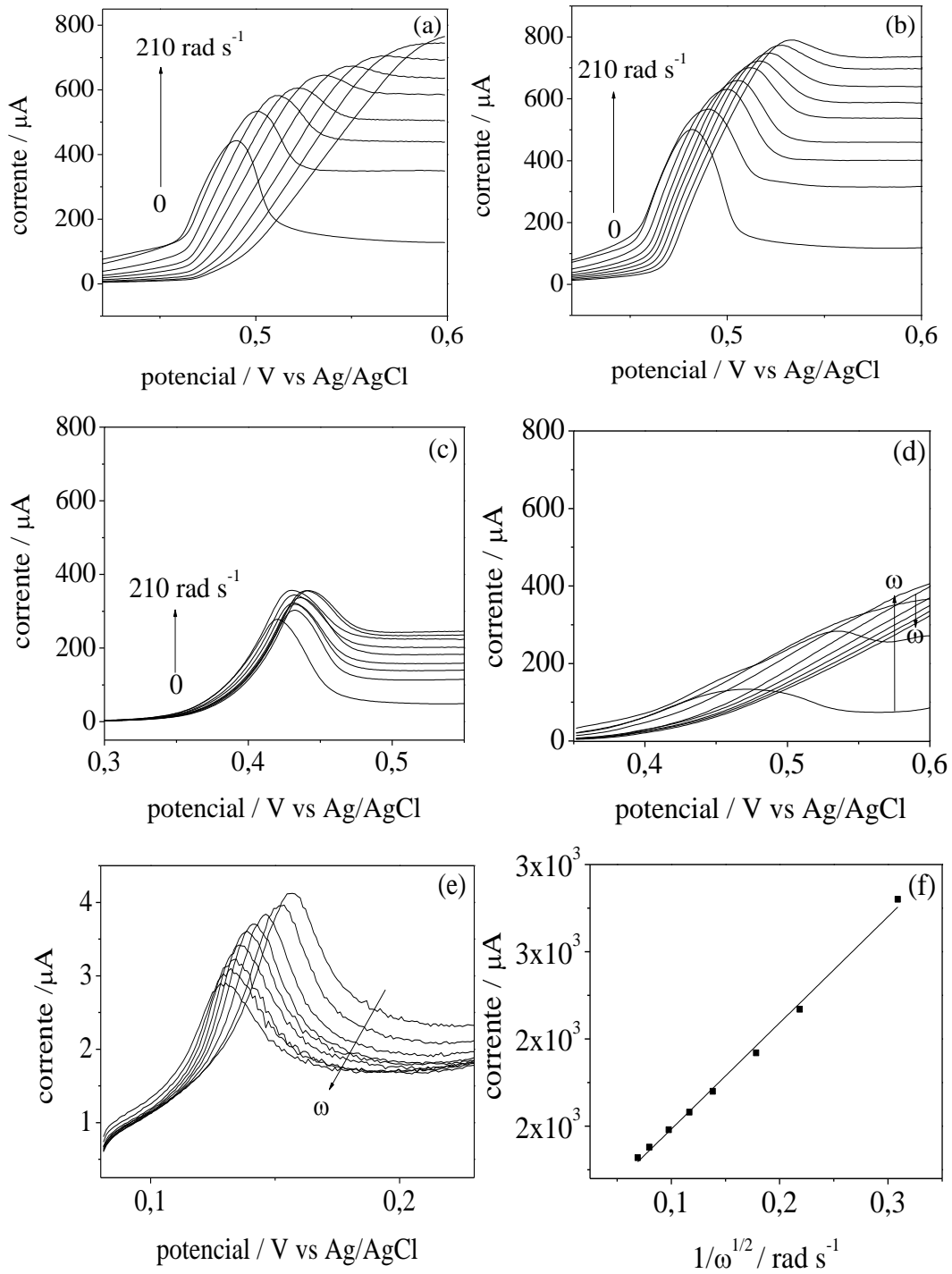


Figura 10 – Voltamograma linear obtido em KOH 0,1 mol L⁻¹, com concentração de $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ de glicose, velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, com carga de deposição de 16 mC cm⁻², nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 Ni²⁺/Co²⁺ respectivamente, (f) Gráfico de Koutecky-Levich, obtido a partir do eletrodo modificado Ni_{0,8}Co_{0,2}(OH)₂.

É de conhecimento que o hidróxido de níquel forma uma estrutura tridimensional, mas levando em conta que a superfície formada é extremamente rugosa e o material eletrodepositado possui excelentes propriedades eletrocatalíticas, pode-se assumir que quando o analito atinge a superfície do eletrodo, é imediatamente oxidado. Dessa forma o comportamento pode ser aproximado para uma reação superficial direta entre a glicose e a superfície sólida do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ e, portanto, aplicar a equação de Koutecky-Levich. Além disso, seria difícil estimar quais moléculas de glicose difundem através do material e quais são imediatamente oxidadas na superfície do eletrodo.

Para que uma comparação possa ser realizada de maneira mais clara, os valores obtidos a partir da equação de Koutecky-Levich serão apresentados juntamente com os valores obtidos da síntese realizada sob a influência da radiação ultrassônica.

4.3 ELETRODOS MODIFICADOS SONOQUÍMICAMENTE

O método de síntese assistido por radiação ultrassônica é interessante, pois a síntese do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e compósitos depende de uma precipitação interfacial, e é nessa etapa de precipitação que a radiação ultrassônica influencia diretamente, fazendo com que o material formado sobre a superfície do eletrodo adquira características diferentes do material sintetizado sem influência da radiação ultrassônica.¹²⁵

Assim como descrito, os eletrodos foram modificados por eletrodeposição e, neste caso, durante a deposição uma amplitude de 20% de radiação ultrassônica com frequência de 20 kHz foi aplicada. Na Figura 11 é feita uma comparação entre o voltamograma do compósito obtido nas condições de silêncio e sob influência da radiação ultrassônica.

É descrito em literatura a aplicação da radiação ultrassônica para análises eletroquímica utilizando eletrodos não modificados. Em todas as descrições, é notável o drástico aumento no transporte de massa.¹²⁶ Encontra-se também um grande número de trabalhos que utilizam o método *sonoquímico* para a síntese de nanomateriais.¹²⁷⁻¹²⁹ Embora a radiação ultrassônica seja empregada na eletrossíntese de outros materiais eletroativos, por exemplo, o poli(pirrol),^{130,131} não há relatos sobre a síntese eletroquímica do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, apesar de que a técnica já fosse utilizada anteriormente para a síntese coloidal de nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.¹³²

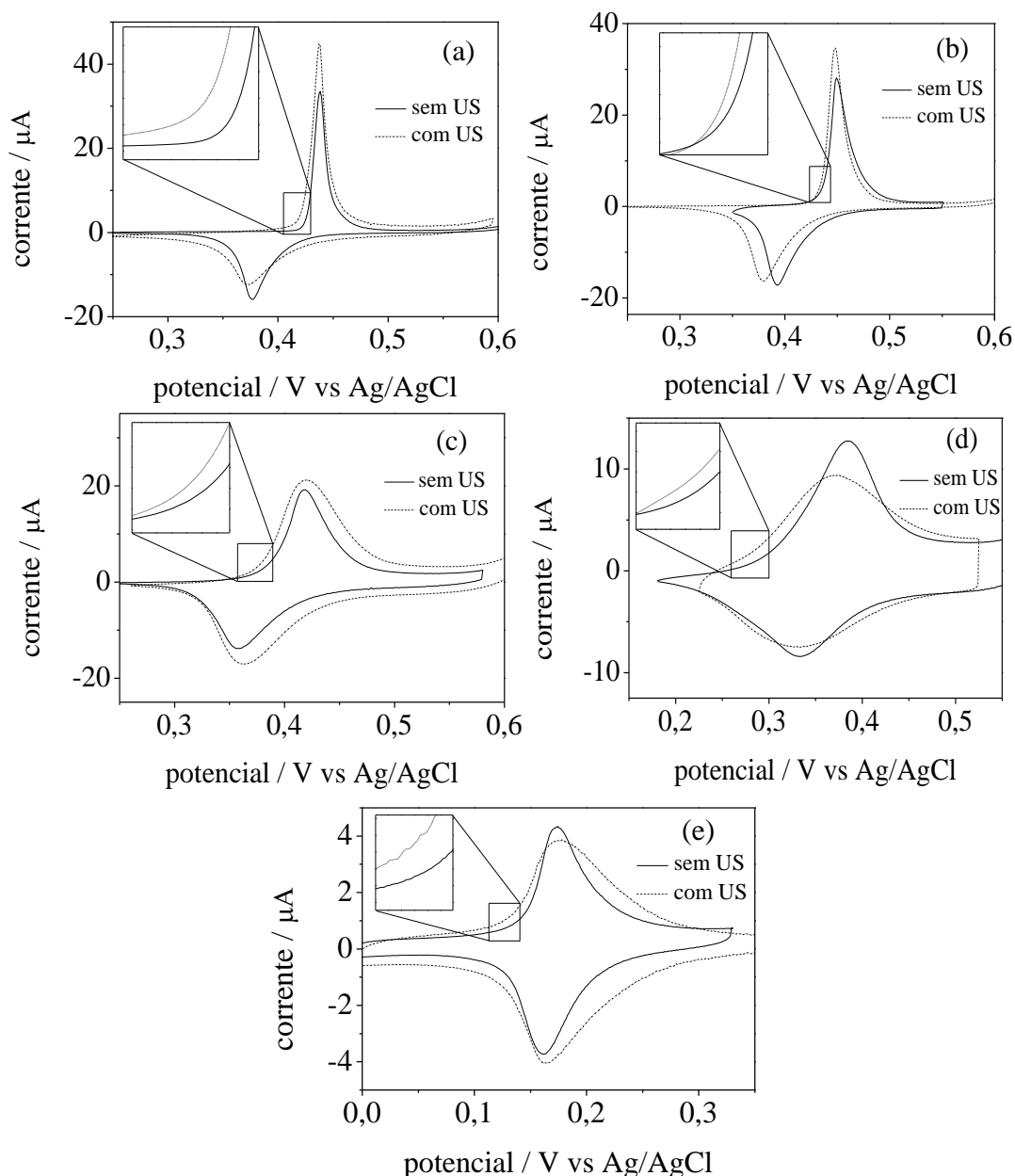


Figura 11 – Voltamogramas do eletrodo de platina modificado, na ausência e na presença de ultrassom, nas proporções (mol/mol): (a) 1:0 (b) 0,95:0,05 (c) 0,8:0,2 (d) 0,5:0,5 (e) 0:1 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ respectivamente, em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura 10 mVs^{-1} , com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} .

Os eletrodos modificados sob a radiação ultrassônica apresentam um comportamento semelhante aos eletrodos modificados nas condições de silêncio, nenhum deslocamento de pico foi observado, contudo um comportamento interessante foi observado para todos os eletrodos. As correntes sofrem um ligeiro aumento, principalmente na região pseudo-capacitiva, indicando alterações na morfologia do material. Além disso, os picos tornam-se mais largos, o que pode indicar que as formas oxidadas $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ e $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ são estáveis em

potenciais menos positivos, quando comparado aos eletrodos modificados sem a radiação ultrassônica.

4.4 PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS SONOQUÍMICAMENTE

Para analisar as propriedades eletrocatalíticas dos diferentes eletrodos modificados foram realizadas voltametrias cíclicas com adições de glicose, conforme mostrado nos gráficos da Figura 8. Em seguida, a sensibilidade de detecção para cada eletrodo foi calculada, a partir do coeficiente angular da curva de analítica, o qual foi dividido pela área geométrica do eletrodo. É importante citar que todas as curvas apresentaram linearidade na faixa estudada.

Foi também calculada a concentração superficial de material eletroativo, Γ , na superfície do eletrodo, por meio da equação 7.¹³³

$$\Gamma = Q / FnA \quad (7)$$

Onde:

Q: carga voltamétrica (C);

F: constante de Faraday (96485 C mol⁻¹);

n: número de elétrons transferidos no processo redox (n=1);

A: área geométrica do eletrodo (cm²).

Os valores de Q foram obtidos pela integração da área do pico no processo catódico, a reação catódica foi escolhida para evitar qualquer interferência da reação de formação do oxigênio, que ocorre próximo ao pico de Ni^{III}OOH, o valor da integral da área do pico foi dividido pela velocidade de varredura (2 mV s⁻¹), resultando na carga voltamétrica. Os valores de sensibilidade e concentração de material eletroativo são mostrados na TABELA 2.

É difícil fazer uma comparação direta dos valores de sensibilidade obtidos neste trabalho com dados encontrados em literatura devido aos vários parâmetros que podem alterar o resultado final. Entre eles pode-se citar: a quantidade de material eletrocatalítico no eletrodo, a área geométrica do eletrodo, a concentração do eletrólito, a técnica utilizada para a detecção, entre outros. Na TABELA 1 são mostrados alguns trabalhos, com algumas respectivas informações sobre sensores de glicose. De modo geral o sensor eletroquímico

desenvolvido neste trabalho apresenta uma boa sensibilidade, se comparado com os valores absolutos mostrados na TABELA 1.

TABELA 1 – SENSIBILIDADES E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS EM RELAÇÃO À OXIDAÇÃO DA GLICOSE.

Eletrodo modificado	Condições experimentais	sensibilidade / $\mu\text{A mmol L}^{-1}$ cm^{-2}
Nanopartículas de Ni dispersas em grafite ¹³⁴	Análise por injeção em fluxo, E = 0,4 V vs Ag / AgCl. Eletrólito: NaOH 0,1 mol L ⁻¹	40
Nano-Ni(OH) ₂ depositada sobre carbono ¹³⁵	Cronoamperometria, 0,28 V vs SCE em 7 mol L ⁻¹ KOH	1000
Hidróxido de níquel eletrodepositado em carbon vítreo ⁴	VC a 10 mVs ⁻¹ . KOH eletrólito 0,1 mol L ⁻¹	150
Espuma de grafeno carregada de nanoflocos de hidróxido de níquel e cobalto ¹³⁶	Cronoamperometria, Ag/AgCl em KOH 0, 1 mol L ⁻¹ -0,5 V	24
Nanoestruturas CoOOH preparadas diretamente sobre substrato de Co ¹³⁷	Cronoamperometria em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ 0,40 V e 0,50 V (versus Ag/AgCl)	967
Estruturas mesoporosas de Pt depositadas sobre eletrodos de Pt ¹³⁸	Cronoamperometria em 0,1 mol L ⁻¹ em solução tampão fosfato (PBS), 0,40 V Ag/AgCl (3 M KCl)	9.6
Glicose oxidase (GOx) imobilizada em nanobastões de ZnO ¹³⁹	Cronoamperometria em solução contendo 0,01 M de solução tampão fosfato (PBS) 0,15 M NaCl, 0,8V Ag/AgCl (3 M KCl).	23
Nanocompósitos de Ni _{0,5} Co _{0,5} (OH) ₂ sonoeletrodepositado sobre Pt (<i>este trabalho</i>)	VC em KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Correntes obtidas em E = 0,55 V vs Ag/AgCl/Cl-	680

TABELA 2 – SENSIBILIDADE REPRESENTATIVA (S) ÁREA SUPERFICIAL ELETROATIVA (Γ), OBTIDOS A PARTIR DOS ELETRODOS MODIFICADOS. S/N = 3.

eletrodo	silêncio		sonoeletrodepositados	
	s / $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Γ / nmol cm ⁻²	s / $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Γ / nmol cm ⁻²
Ni(OH) ₂	497 ± 18	63 ± 2	645 ± 16	59 ± 3
Ni _{0,95} Co _{0,05} (OH) ₂	519 ± 20	59 ± 1	602 ± 25	52 ± 3
Ni _{0,8} Co _{0,2} (OH) ₂	656 ± 23	62 ± 3	551 ± 35	68 ± 2
Ni _{0,5} Co _{0,5} (OH) ₂	586 ± 14	54 ± 1	680 ± 10	51 ± 1
Co(OH) ₂	54 ± 2	11 ± 1	31 ± 2	21 ± 1

Como todos os procedimentos e condições experimentais foram as mesmas para todos os eletrodos modificados, os resultados de sensibilidade podem ser comparados prontamente entre eles. Uma vez que os valores de corrente electrocatalítica foram obtido de uma região limitada por difusão, onde não há efeitos relativos a limitação cinética.

O valor da sensibilidade do eletrodo modificado por Co(OH)_2 , como já esperado, é consideravelmente menor em comparação ao Ni(OH)_2 puro, confirmando o alto efeito electrocatalítico do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$. Todos os eletrodos modificados nas diferentes proporções de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ apresentaram valores de sensibilidade superiores ao eletrodo de Co(OH)_2 , o qual não apresentou um comportamento electrocatalítico eficiente, dessa forma, pode-se inferir que o efeito electrocatalítico provém preferencialmente do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, embora vários trabalhos descrevam a utilização do Co(OH)_2 para o desenvolvimento de sensores.¹⁴⁰⁻¹⁴³

Os valores de Γ são interessantes, pois é uma consequência direta da quantidade de material electroativo na superfície do eletrodo. A ordem de grandeza obtida está em concordância com a presença de nanoestruturas¹³³ e indicam que, embora os eletrodos modificados com o material compósito, $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, apresentaram o maior valor de sensibilidade, são os que mostraram a menor quantidade de material electroativo na superfície do eletrodo. Tendo em conta ainda a irreversibilidade do par redox $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ é certo de que a quantidade de sítios de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, que são os responsáveis pela oxidação da glicose, são ainda mais baixos se comparados aos eletrodos modificados com Ni(OH)_2 puro, indicando que de algum modo a reação heterogênea interfacial é favorecida nos materiais compósitos.

Os eletrodos *sonoelectrodepositados* apresentaram valores de Γ bem próximos aos eletrodos modificados sem a radiação ultrassônica, indicando que a quantidade de material electroativo é próxima de ser a mesma. Os valores de sensibilidade do eletrodo modificado na proporção $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$ apresentou um aumento significativo em comparação ao eletrodo modificado com Ni(OH)_2 puro, esse aumento baseia-se no mesmo princípio dos eletrodos modificados sem a radiação ultrassônica. Nos eletrodos modificados nas proporções $\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$, em comparação ao Ni(OH)_2 , tiveram seus valores de sensibilidade menores, mas em comparação aos eletrodos modificados sem a radiação ultrassônica, quase todas as proporções apresentaram melhores valores de sensibilidade.

O aumento observado nos valores de sensibilidade pode ter duas possíveis explicações. Estar relacionado a um efeito eletrônico, devido a uma transferência mais rápida de elétrons (k), causado por um aumento na condutividade do material, pela troca de Ni^{2+} por

Co^{2+} na matriz inorgânica do hidróxido, ou por alterações morfológicas, causadas pela radiação ultrassônica, permitindo um número maior de sítios de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ expostos para a oxidação da glicose (Figura 12). Portanto é de extrema importância a investigação dos processos cinéticos que ocorrem na superfície do eletrodo e também as alterações morfológicas causadas, tanto pela incorporação do aditivo quanto pela radiação ultrassônica.

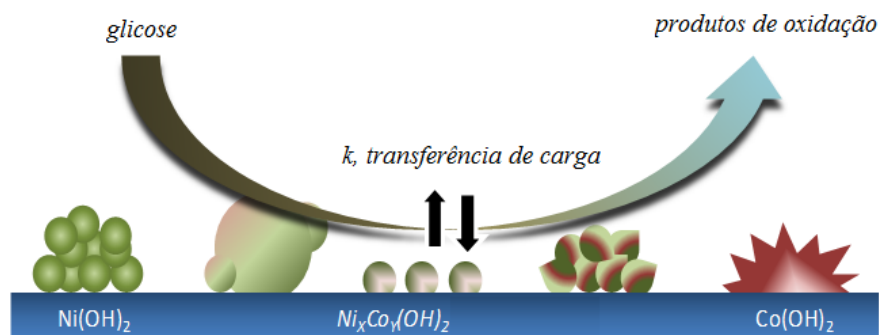


Figura 12 – Ilustração esquemática da oxidação da glicose na superfície do eletrodo modificado, e as possíveis causas do aumento da sensibilidade.

Para obter os valores da constante catalítica de transferência de carga heterogênea (k), foram realizados os experimentos com eletrodo de disco rotatório.

Os gráficos obtidos da voltametria de varredura linear e os gráficos de Koutecky-Levich foram semelhantes aos apresentados na Figura 10. A partir dos dados obtidos foi possível calcular o número de elétrons transferidos e os valores da constante catalítica de transferência heterogênea. Na TABELA 3 é apresentada uma comparação entre os valores de n e k obtidos nos eletrodos modificados em silêncio e sob a influência do ultrassom.

Os valores para o número de elétrons obtidos estão em concordância com dados da literatura.^{4,144} Além disso, estão relacionados ao elevado comportamento eletrocatalítico do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, onde os produtos intermediários formados na oxidação da glicose são continuamente oxidados na superfície do eletrodo.

Levando em consideração o número de elétrons transferidos durante a reação de oxidação metabólica da glicose, descrito na parte introdutória, que corresponde de 30 a 32 elétrons para oxidar uma molécula, pode-se supor que devido a concentração de glicose adicionada aos experimentos e o número de elétrons encontrados a partir do RDE, a glicose é oxidada parcialmente na superfície do eletrodo.

TABELA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE k E NÚMERO DE ELÉTRONS TRANSFERIDOS (n) OBTIDOS DOS DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS $Ni_xCo_y(OH)_2$ PARA A OXIDAÇÃO DA GLICOSE, SEM ULTRASSOM E SOB A INFLUÊNCIA DE ULTRASSOM.

eletrodo modificado	sem ultrassom		com ultrassom	
	$n / \text{mols } e^-$	$k \times 10^{-3} / \text{cm s}^{-1}$	$n / \text{mols } e^-$	$k \times 10^{-3} / \text{cm s}^{-1}$
$Ni(OH)_2$	20 ± 1	3.6 ± 0.3	25 ± 7	$2,4 \pm 0,7$
$Ni_{0,95}Co_{0,05}(OH)_2$	17 ± 1	4.1 ± 0.2	27 ± 3	$2,1 \pm 0,8$
$Ni_{0,8}Co_{0,2}(OH)_2$	21 ± 1	3.4 ± 0.3	26 ± 1	$1,9 \pm 0,1$
$Ni_{0,5}Co_{0,5}(OH)_2$	27 ± 1	3.3 ± 0.4	47 ± 13	$0,5 \pm 0,1$

Analisando as diferentes proporções de $Ni_xCo_y(OH)_2$ em comparação ao $Ni(OH)_2$ puro, pode ser observado que não há alterações significativas nos valores de n e k nas diferentes proporções nos eletrodos modificados, indicando que a incorporação de Co^{2+} na matriz do hidróxido de níquel não interfere na taxa de transferência de elétrons da oxidação da glicose. Assim como já mencionado, o eletrodo modificado apenas com $Co(OH)_2$ não apresentou uma resposta amperométrica eficaz em condições hidrodinâmicas, sendo este eletrodo considerado não estável nestas condições. Desta maneira, torna-se possível formular que o $Co(OH)_2$ é um material eletrocatalítico desfavorecido para a oxidação de moléculas orgânicas.

Os valores de número de elétrons transferidos para a oxidação da glicose são claramente melhorados para os eletrodos *sono*eletrodepositados. Além disso, analisando o comportamento do voltamograma linear apresentado na Figura 13, pode ser observado, que em condições de rotação, as correntes eletrocatalíticas do eletrodo modificado sob influência da radiação ultrassônica atingem a região que é independente da velocidade da rotação em menores velocidades angulares se comparados ao eletrodo modificado sem a radiação ultrassônica, sendo que o mesmo comportamento é observado para todos os eletrodos modificados. Essa observação indica que, no instante em que as moléculas de glicose atingem a superfície do eletrodo, logo encontram uma região eletrocatalítica disponível.

Em contrapartida, pode ser observado que os valores obtidos para a constante de transferência de carga (k) não sofre alterações significativas nas diferentes proporções de Ni^{2+} e Co^{2+} . Na síntese realizada sob a influência da radiação ultrassônica, os valores de k apresentam um leve decréscimo, porém não significativo, indicando que a incorporação de cobalto na matriz do hidróxido de níquel e a utilização do ultrassom durante a síntese do material na superfície do eletrodo, não afetam a taxa de transferência de elétrons a partir da oxidação da glicose. Dessa forma, as características interessantes provocadas pela presença de

cobalto na matriz de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e pelo uso da radiação ultrassônica podem não estar ligadas a um suposto aumento na facilidade de transferência de carga da reação eletrocatalítica.

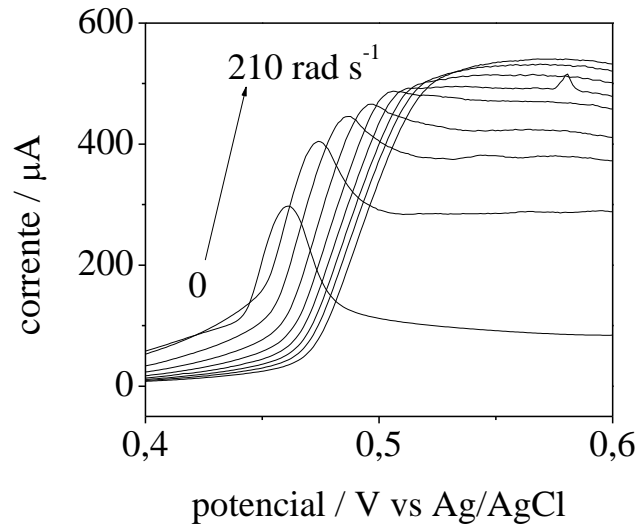


Figura 13 - Voltamograma linear obtido em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com concentração de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} , com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Com o objetivo de obter maiores informações sobre o material compósito, imagens de MEV foram obtidas a partir de eletrodos planos de ITO modificados, todos com a mesma carga depositada de 16 mC cm^{-2} . Várias imagens foram obtidas em cada proporção, mostradas na Figura 14 com as imagens representativas em diferentes ampliações. Embora os substratos para a eletrodeposição não foram os mesmos, acredita-se que as morfologias apresentadas para os eletrodos de ITO são bastante próximas as encontradas nos eletrodos de platina, que foi o eletrodo utilizado até agora.

Uma publicação do nosso grupo⁸ mostra que as deposições eletroquímicas de hidróxido de níquel em platina e ITO apresentam o mesmo comportamento voltamétrico no intervalo de potencial aplicado. De modo que se pode supor que as estruturas formadas são muito parecidas.

condição de silêncio

sonoeletrodepositado

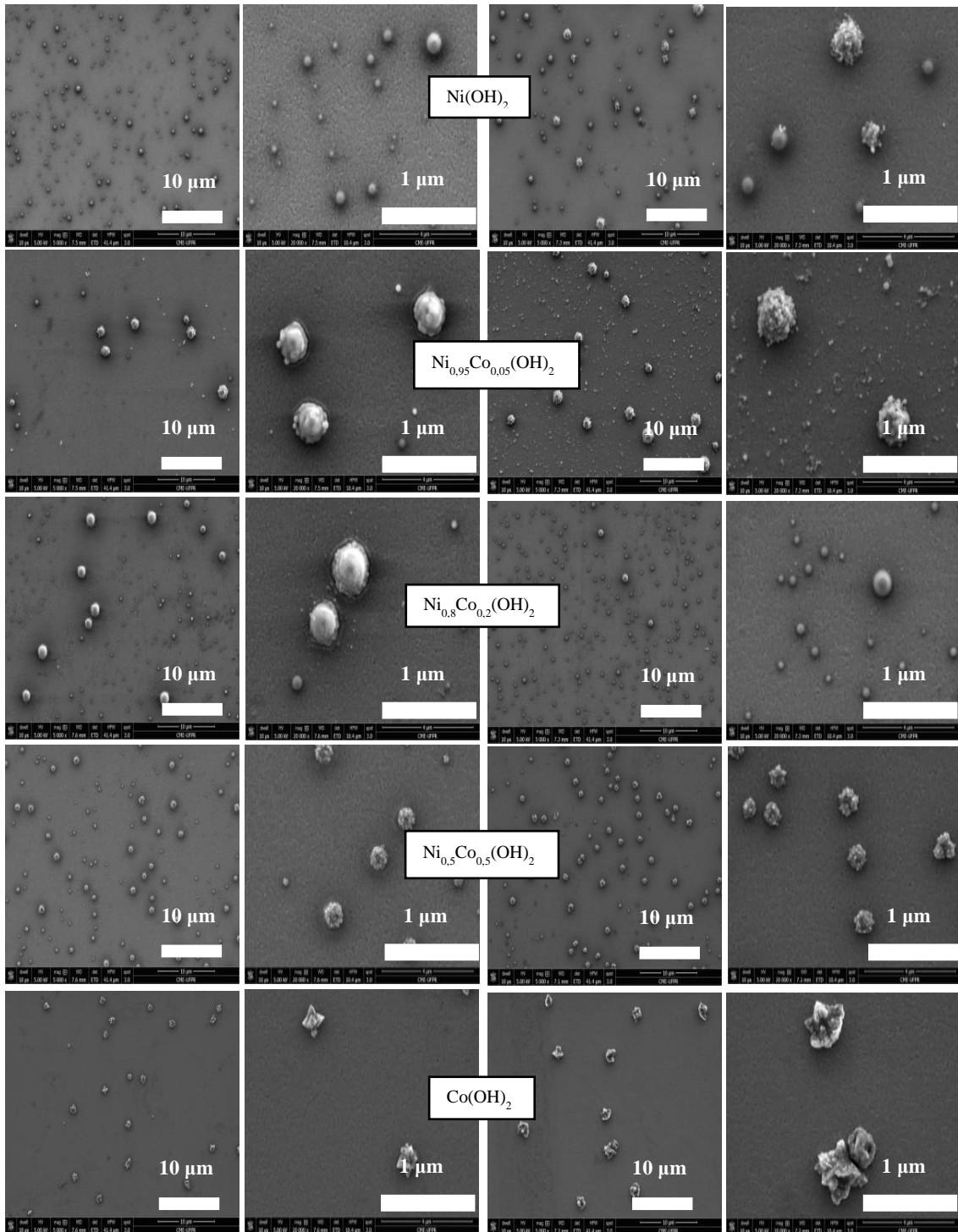


Figura 14- Imagens representativas de MEV da superfície de eletrodos de ITO modificados nas diferentes proporções $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, no silêncio e sob influência do ultrassom. Com carga de deposição de 16 mC cm^{-2} .

As imagens mostram que independente das condições de modificação do eletrodo, o material é distribuído uniformemente sobre a superfície na forma de partículas isoladas ou aglomerados, embora não seja possível definir com precisão o tamanho das partículas, as

imagens indicam partículas com dimensões menores de 1 μm , sugerindo a formação de nanoestruturas.

É possível observar que a adição de cobalto altera significativamente a morfologia das partículas formadas. Contudo é importante mencionar que a homogeneidade na distribuição das partículas é mantida para todas as proporções. É visível que não ocorre a formação de partículas distintas que sejam de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou $\text{Co}(\text{OH})_2$ puros, indicando a formação de um material compósito, uma vez que também pode ser visto nas imagens dos eletrodos modificados com diferentes proporções de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, morfologias diferentes dos respectivos hidróxidos puros. Esse efeito é observado mesmo nos eletrodos modificados com a menor quantidade de cobalto, $\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}(\text{OH})_2$, onde a morfologia do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro já é completamente perdida.

O eletrodo modificado com o compósito $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$ apresenta uma maior uniformidade no tamanho e na distribuição das partículas, se comparado aos demais eletrodos, este eletrodo também apresenta uma superfície muito mais irregular, que está de acordo com o aumento da sensibilidade em comparação ao eletrodo modificado com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro. É importante salientar que as condições experimentais para a modificação dos eletrodos foram sempre as mesmas, pois devido a pequena quantidade de depósito e o tamanho das partículas, suaves mudanças nos procedimentos experimentais poderiam produzir grandes alterações na morfologia. Sendo assim, para todas as sínteses foram utilizadas soluções novas e também eletrodos de ITO novos, tomando o cuidado para manter a mesma distância entre os eletrodos.

Os eletrodos modificados *sonoquimicamente* apresentam tamanhos e dispersão das partículas semelhante aos eletrodos modificados sem a radiação ultrassônica, no entanto, a morfologia mostra algumas diferenças. O eletrodo modificado *sonoquimicamente* com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresentou estruturas que parecem ser lisas e recobertas com partículas menores ou um aglomerado de pequenas partículas. Em outro trabalho, foi observado o aumento da rugosidade de outros materiais eletroativos *sonoeletrodepositados*,^{140,141} como o poli(pirrol). De acordo com os autores, a radiação ultrassônica contribui para a intensificação dos fenômenos de transporte de massa, de modo que, como a transferência de elétrons é muito mais rápida, logo que o material atinge a superfície do eletrodo, imediatamente reage. Numa polimerização, esse passo explica as diferenças na morfologia. Contudo, no presente caso, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é precipitado quimicamente devido ao OH^- eletrosintetizado^{100,127}. Assim, ao invés de ocorrer a eletrodeposição direta de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na superfície do eletrodo, é mais provável que a partícula inorgânica seja formada próximo a superfície, seguido da quebra pela radiação

ultrassônica e, finalmente, as partículas menores acomodam-se na superfície do eletrodo. No entanto, ainda não temos evidências experimentais para apoiar essa teoria.

Em geral os eletrodos modificados *sonoquimicamente* apresentaram partículas com a morfologia diferente, sendo que a maioria apresentou maior heterogeneidade superficial, permitindo assim uma maior exposição de sítios de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, principais responsáveis pela oxidação das moléculas de glicose, o que explica o aumento nos valores de sensibilidade causados pela radiação ultrassônica. É interessante notar que no eletrodo modificado *sonoquimicamente* na proporção $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{OH})_2$ apresentou a formação de partículas mais lisas em comparação ao eletrodo modificado nas condições de silêncio, essa morfologia com a superfície mais homogênea pode estar ocultando, de alguma forma, os sítios de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$, fato que está em acordo com o menor valor de sensibilidade apresentado em comparação aos demais eletrodos modificados com a radiação ultrassônica, sendo que essa discussão cabe aos eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puro sem influência da radiação ultrassônica. Os eletrodos modificados com $\text{Co}(\text{OH})_2$ apresentam partículas em forma de “flor”, sob a influência do ultrassom essas partículas se formaram com maiores dimensões e também com uma superfície mais heterogênea.

Apesar de apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes, os íons níquel e cobalto produziram hidróxidos inorgânicos bastante diferentes, também com comportamento distinto de deposição sob a radiação ultrassônica. Todos os materiais compósitos apresentaram uma estrutura intermediária, quase redonda como o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mas com um grande número de arestas, característico do $\text{Co}(\text{OH})_2$. Conforme comentado anteriormente, não há explicações definitivas para o mecanismo de deposição apresentado, mas de acordo com os resultados obtidos é possível supor que os eletrodos modificados por $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ apresentam um comportamento intermediário entre os seus hidróxidos individuais.

Para verificar se as morfologias se mantem as mesmas sob um maior tempo de deposição e uma maior quantidade de material, os eletrodos, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$, foram modificados até que a carga de deposição atingisse 30 mC cm^{-2} , carga na qual foram realizados os experimentos de EIE, e imagens de MEV foram obtidas. Os resultados podem ser vistos na Figura 15.

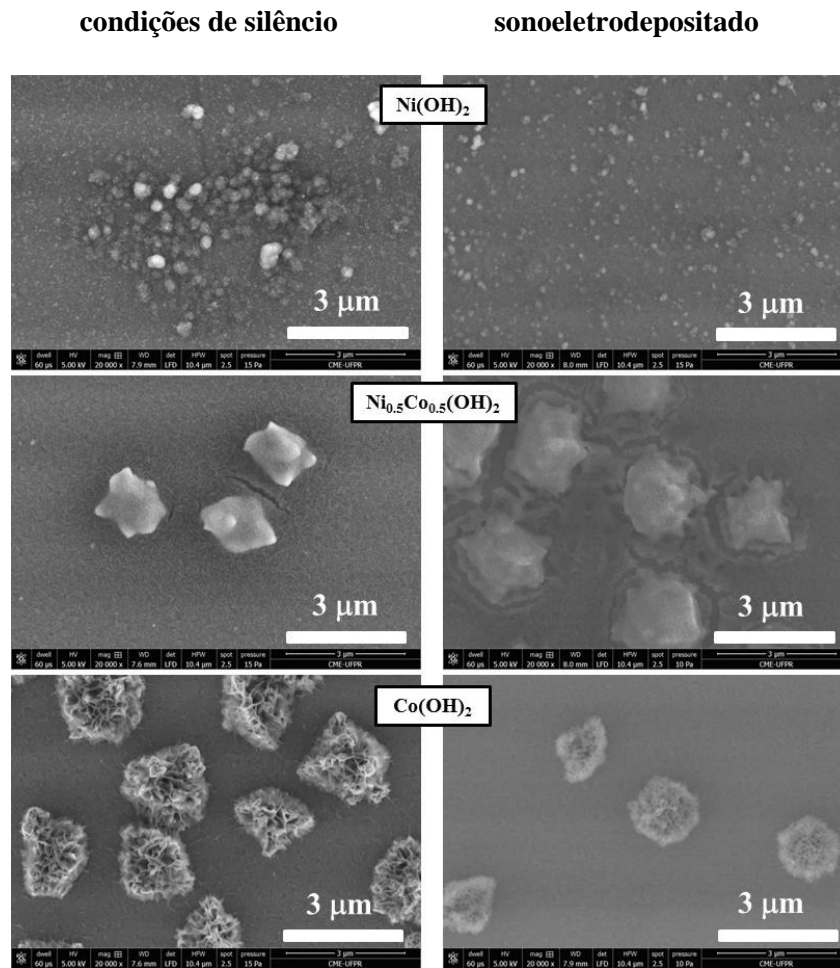


Figura 15 - Imagens representativas de MEV da superfície de eletrodos de ITO modificados nas diferentes proporções $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$, no silêncio e sob influência do ultrassom, Com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

Como pode ser observado, a cobertura da superfície é diferente quando comparada as imagens da Figura 14, apresentando partículas maiores. O eletrodo modificado com Ni(OH)_2 apresenta morfologias radicalmente diferentes, sendo que nos eletrodos modificados nas condições de silêncio, as partículas formam aglomerados sobre a superfície, esse comportamento também é observado em Ni(OH)_2 eletrodepositado em eletrodos de diamante dopado com boro.¹³³ Sob a radiação ultrassônica essas partículas ficam completamente dispersas na superfície do eletrodo. Para o eletrodo modificado com o material compósito $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ as partículas apresentam tamanhos semelhantes, embora as partículas formadas sob radiação ultrassônica apresentam uma morfologia com mais arestas, de modo que a morfologia é parecida com os eletrodos modificados com a menor carga. Os eletrodos modificados com Co(OH)_2 não mostraram grandes alterações, confirmando que a radiação ultrassônica tem um efeito muito discreto nesse material.

Juntamente com o MEV foi realizada a análise de EED, onde além de obter as imagens da morfologia dos eletrodos foi possível identificar a composição das partículas. Para todas as amostras foram analisados três pontos, sendo dois pontos na região onde se encontram partículas, nos quais o resultado mostrou a presença de níquel e cobalto, e um ponto na região de ausência de partículas. Neste último ponto para todas as amostras, o espectro de EED mostrou apenas constituintes característicos do eletrodo de ITO, confirmando que o material não formou um filme contínuo sobre a superfície do eletrodo, mas, a formação de partículas isoladas.

4.6 ANÁLISE POR ESPECTROCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica da impedância eletroquímica consiste na aplicação de uma corrente alternada AC com diferentes valores de frequência, e apresenta diversas vantagens, pois aplicam sinais de amplitude muito baixos que não afetam as propriedades do eletrodo, a técnica permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos inter-relacionados ocorre em velocidades diferentes, e ainda a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas em uma mesma medida.^{145,146}

De modo a fazer uma melhor caracterização sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados, a técnica de EIE foi utilizada. Os experimentos foram realizados no estado reduzido do material, e por uma questão de quantidade de dados para comparar, a técnica foi aplicada somente aos eletrodos modificados com Ni(OH)_2 , $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$ e Co(OH)_2 , de modo que são os eletrodos modificados com os hidróxidos de níquel e cobalto puros e o compósito intermediário, na forma representativa das diferentes proporções. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 16 e na TABELA 4.

O potencial fixo determinado para a realização das medidas de EIS foi o valor em que o material eletrodepositado encontra-se no seu estado totalmente reduzido, portanto para cada eletrodo foi definido um valor de potencial. O estado oxidado do Ni(OH)_2 é o que apresenta maior valor de condutividade elétrica se comparado ao estado reduzido, de modo que os processos de transferência de carga são extremamente facilitados impossibilitando, dessa maneira, a obtenção de dados experimentais referentes a estes processos.

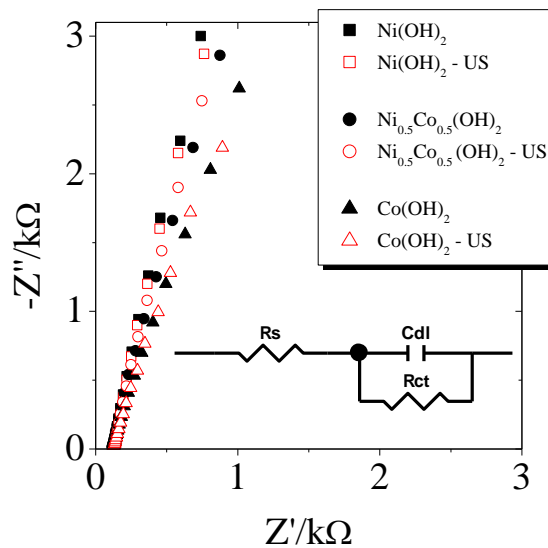


Figura 16 – Diagrama de Nyquist para eletrodos modificados nas condições de silêncio e sob influência da radiação ultrassônica. Medidas de EIE foram realizadas no estado reduzido dos eletrodos modificados: (■□) 0.3 V para Ni(OH)_2 , (●○) 0.1 V para $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$ e (▲△) 0.0 V para Co(OH)_2 , sem adições de glicose.

TABELA 4 – VALORES DE R_{ct} E C_{dl} CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DA FIGURA 16.

eletrodo	Silêncio		sonoeletrodepositado	
	$R_{ct} / \text{k}\Omega$	$C_{dl} / 10^{-6} \text{ F}$	$R_{ct} / \text{k}\Omega$	$C_{dl} / 10^{-6} \text{ F}$
Ni(OH)_2	144	3,5	115	3,8
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2$	44	5,6	40	6,8
Co(OH)_2	24	10,5	20	13,2

O circuito equivalente ajustado para os experimentos realizados é composto por uma resistência em série (R_s), representando contatos e a contribuição do eletrólito, uma capacitância (C_{dl}) representando a capacitância da dupla camada elétrica e uma resistência (R_{ct}), que representa o processo faradaico interfacial.

Pode ser observado que a incorporação de cobalto nos eletrodos modificados causa uma diminuição na resistência de transferência de carga, indicando que o material composto possui uma maior condutividade, se comparado ao eletrodo modificado com Ni(OH)_2 puro, porem esses valores são mais baixos do que para o Co(OH)_2 . Esse comportamento também foi observado em compostos de Ni-Al.¹⁴⁷ Os eletrodos *sonoeletrodepositados* apresentaram um comportamento semelhante, apresentando apenas uma suave diminuição nos valores de R_{ct} , se comparados aos eletrodos modificados nas condições de silêncio.

A radiação ultrassônica provocou uma ligeira diminuição nos valores de R_{ct} e um aumento nos valores de C_{dl} , em comparação aos valores das condições de silêncio. O aumento na capacidade da dupla camada elétrica pode ser atribuído a um aumento na interface eletrodo/eletrólito, que pode ser descrito como um efeito morfológico. Portanto, os valores de C_{dl} permitem supor que a influência do cobalto sobre a superfície do depósito é mais significativa do que os efeitos *sonoquímicos*. Essa alteração na interface pode produzir um maior número de sítios eletroativos, que tem um impacto direto na R_{ct} , corroborado pelos valores calculados. A diminuição da R_{ct} indica que a transferência de carga na superfície do material eletrodepositado é facilitada.

Embora a formação do material composto tenha ocasionado uma diminuição dos valores de R_{ct} se comparado com o $Ni(OH)_2$ puro, esse fato não afetou nos valores de k , obtidos a partir do RDE, onde os eletrodos modificados apresentaram valores semelhantes. A mesma discussão cabe aos eletrodos modificados *sonoquimicamente*. Esta é uma observação interessante, pois indica que a reação heterogênea entre a glicose e a superfície eletroativa desempenha um papel mais importante na detecção eletroquímica geral, embora tanto a incorporação de cobalto como a síntese *sonoeletoquímica* forma um material com menor R_{ct} , a oxidação da glicose não ocorre com rapidez suficiente para promover o aumento da sensibilidade apresentado anteriormente.

Por outro lado, conforme já descrito, o número de elétrons transferidos na reação de oxidação da glicose é evidentemente melhorado nos materiais *sonoeletodepositados*, de modo que foi sugerido, que assim que os elétrons atingem a superfície do eletrodo, imediatamente encontram um sítio eletroativo disponível, fato que está em concordância com a discussão realizada sobre os valores de C_{dl} . Todos esses pontos levam a conclusão de que a morfologia da superfície e a disponibilidade de sítios eletrocatalíticos são os elementos essenciais para a detecção de glicose pelos eletrodos modificados com $Ni(OH)_2$.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação de compósitos de óxidos mistos de níquel e cobalto foi possível e corroborada pela voltametria cíclica, na qual foi observado apenas um pico redox para os eletrodos modificados, indicando a formação de um material compósito. A incorporação dos íons Co^{2+} ao retículo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresentou um deslocamento do pico redox para potenciais menos positivos, devido ao aumento na condutividade do material, o que é interessante para o desenvolvimento de sensores, pois evita a interferência de outros componentes e também distancia os picos redox do potencial onde ocorre a evolução de oxigênio.

Os efeitos da radiação ultrassônica sobre a eletrodeposição de hidróxido de níquel, cobalto e compósitos foram descritos. As voltametrias cíclicas mostraram que o comportamento capacitivo é aumentado para os materiais *sono*eletrodepositados, esse efeito foi investigado por EIE e foi confirmado o aumento nos valores de Cdl, indicando um aumento da interface do material eletroativo/eletrólito.

Os eletrodos modificados com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e compósitos de $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ apresentaram boa resposta eletrocatalítica para a oxidação da glicose, já o eletrodo modificado apenas com $\text{Co}(\text{OH})_2$ apresentou baixas respostas eletrocatalíticas, indicando de o $\text{Co}(\text{OH})_2$ tem efeitos discretos na oxidação da glicose, de forma que os sítios de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ são os principais responsáveis pela oxidação da glicose.

A caracterização morfológica dos eletrodos modificados sugere a formação de nanomateriais compósitos. As imagens de MEV também corroboram com os resultados de EIE, apresentando uma superfície diferenciada dos materiais depositados *sono*quimicamente em comparação aos eletrodos modificados nas condições de silêncio. Um aumento nos defeitos superficiais das partículas ocorre proporcionalmente com o aumento da quantidade de cobalto.

As análises realizadas por EDR mostraram que as alterações ocasionadas pela incorporação de Co^{2+} na matriz de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e pela radiação ultrassônica não estão ligadas a alterações drásticas na taxa de transferência de carga heterogênea entre a glicose e o material eletrodepositado na superfície do eletrodo. Dessa maneira, o aumento nos valores de sensibilidade ocasionados pela radiação ultrassônica pode ser explicado pelas alterações morfológicas.

Também foi observado que os hidróxidos de níquel e cobalto bem como seus materiais compósitos apresentam um comportamento distinto sob a deposição ultrassônica. Uma aplicação importante desses eletrodos modificados é o estudo para a construção de sensores

amperométricos. Neste trabalho, a glicose foi utilizada como sonda eletroquímica e os eletrodos mostraram altos valores de sensibilidade, mesmo empregando uma quantidade muito baixa de material eletroativo.

DESEMPENHO ACADÊMICO

1º Semestre / 2014

Disciplinas realizadas:

Seminários A, conceito A (créditos: 1)

Eletroquímica e Interfaces, conceito A (créditos: 4)

Química Inorgânica Avançada, conceito B (créditos: 4)

Colóides e Química de Superfícies, conceito B (créditos: 4)

2º Semestre / 2014

Disciplinas realizadas:

Nanoquímica e Nanomateriais, conceito B (créditos: 4)

1º Semestre / 2015

Disciplinas realizadas:

Seminários B, conceito B (créditos: 1)

Prática de Docência em Química, conceito A (créditos: 1)

TRABALHOS PUBLICADOS

Ana Leticia Soares, Ana Luiza Lorenzen, Ariane Schmidt, Marcio Vidotti. Evaluation of the electrocatalytical properties of NiCo(OH)₂ composite modified electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.08.011

Ana Leticia Soares, Luís F. Marchesi, Marcio Vidotti. Interfacial characterization and electrocatalytic response of *sonoelectrodeposited* $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ nanocomposites. *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.136

REFERÊNCIAS

- ¹ LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; DAI, H. Strongly Coupled Inorganic/Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis, **J. Am. Chem. Soc.** v. 135 (2013) p. 2013–2036.
- ² CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D. Electrocatalytic Activity of Ordered Intermetallic Phases for Fuel Cell Applications, **J. Am. Chem. Soc.** v. 126 (2004) p. 4043-4049.
- ³ SHAO, Y.; WANG, J.; WU, H.; LIU, J.; AKSAY, A.I.; LIN, Y. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, **Electroanalysis**, v. 22 (2010) No. 10, p. 1027 – 1036.
- ⁴ VIDOTTI, M.; CERRI, C. D.; CARVALHAL, R. F.; DIAS, J. C.; MENDES, R. K.; DE TORRESI, S. I. C.; KUBOTA, L. T. Nickel hydroxide electrodes as amperometric detectors for carbohydrates in flow injection analysis and liquid chromatography, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 636 (2009) p. 18–23.
- ⁵ PROVAZI, K.; GIZ, M.J.; DALL'ANTONIA, L.H.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. **Journal of Power Sources**, v. 102 (2001) p. 224–232.
- ⁶ DIXITA, M.; KAMATHA, P.V.; GOPALAKRISHNANB, J. Zinc-substituted γ -nickel hydroxide as an electrode material for alkaline secondary cells, **J. of the Electrochem. Soc.** v.146 (1999) p. 79–82.
- ⁷ ZHU, W.H.; KE, J.J.; YU, H.M.; ZHANG, D.J. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives, **Journal of Power Sources**, v. 56 (1995) p. 75-79.
- ⁸ WOLFART, F.; LORENZEN, A. L.; NAGATA, N.; VIDOTTI, M. Nickel/cobalt alloys modified electrodes: Synthesis, characterization and optimization of the electrocatalytical response, **Sensors and Actuators B**, v. 186 (2013) p. 528– 535.
- ⁹ GONZÁLEZ-GARCÍA, J.; SÁEZA, V.; ESCLAPEZA, M. D.; BONETEA, P.; VARGASB, Y.; GAETE, L. Relevant developments and new insights on Sono-electrochemistry, **Physics Procedia**, v. 3 (2010) p. 117–124.

-
- ¹⁰ GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11 (2004) p. 47–55.
- ¹¹ KOBAYASHI, K.; CHIBA, A. MINAMI, N. Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions, **Ultrasonics**, v. 38 (2000) p. 676–681
- ¹² BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods**. John Wiley & Sons, Inc, 2 ed. United States of America, 2000
- ¹³ NIKOLIC, J.; EXPÓSITO, E.; INIESTA, J.; GONZÁLEZ-GARCÍA, J.; MONTIEL, V. Theoretical concepts and applications of a rotating disk electrode, **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 9 (2000).
- ¹⁴ MALISKA, A. M. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura**. UFSC, Depto. Eng. Mec. Lab.de Materiais.
- ¹⁵ WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Edusp, 1 ed. São Paulo - Brasil, 2013.
- ¹⁶ SAVEANT, J. M.; SU, K. B. Homogeneous redox catalysis of electrochemical reaction. Part vi. Zone diagram representation of the kinetic regimes, **J. Electroanal. Chem.**, v. 171 (1984) p. 341-349.
- ¹⁷ BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E. **Modern aspects of electrochemistry**. v. 5. 1969, London: Butterworths, 369 p.
- ¹⁸ JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ, L.; ŠELEŠOVSKÁ, R.; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K.; CHÝLKOVÁ, J. Sensitive voltammetric method for rapid determination of pyridine herbicide triclopyr on bare boron-doped diamond electrode, **Electrochimica Acta**, v. 154 (2015) p. 421–429.
- ¹⁹ ALI, I.; KHAN, T.; OMANOVIC, S. Direct electrochemical regeneration of the cofactor NADH on bare Ti, Ni, Co and Cd electrodes: The influence of electrode potential and electrode material, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 387 (2014) p. 86–91.
- ²⁰ RUSLING, J. F.; SHI, C. N.; SUIB, S. L. Electrocatalytic reactions in organized assemblies part v. Dehalogenation of 4,4'-dibromobiphenyl in cationic micelles at bare and clay-modified carbon electrodes, **J. Electroanal. Chem.**, v. 245 (1988) p. 331-337.
- ²¹ KIM, B. K.; LEE, J. Y.; PARK, J. H.; KWAK, J. Electrochemical detection of dopamine using a bare indium–tin oxide electrode and scan rate control, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 708 (2013) p. 7–12.
- ²² MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode, **Analytical Chemistry**, v. 47, No. 12 (1975) p.1882-1886.
- ²³ MURRAY, R. W. Chemically Modified Electrodes, **Acc. Chem. Res.** v. 13 (1980) p. 135-141.

-
- ²⁴ LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, No. 11 (1973) p. 1401.
- ²⁵ LEE, P. T.; JAMES, A.; THOMSON, E.; KARINA, A.; CHRIS SALTER, C.; JOHNSTON, C.; DAVIES, S. G.; COMPTON, R. G. Selective electrochemical determination of cysteine with a cyclotricatechylene modified carbon electrode, **Analyst**, v. 140 (2015) p. 236–242.
- ²⁶ WANG, Z.; JUN LIU, J.; LIANG, Q.; WANG, Y.; LUO, G. Carbon nanotube-modified electrodes for the simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid, **Analyst**, v. 127 (2002) p. 653–658.
- ²⁷ QUINTANILHA, R.C.; ROCHA, I.; VICHESSI, R. B.; LUCHT, E.; NAIDEK, K.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho, **Quim. Nova**, v. 37, No. 4, (2014) p. 677-688.
- ²⁸ MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DUST, R. A. Chemically Modified Electrodes molecular design for Electroanalysis, **Analytical Chemistry**. v. 59. No. 5 (1987) p.379-390.
- ²⁹ CARVALHO, S. E. Q.; Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com Hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co. 91 p. Dissertação (mestrado em ciências) . Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ³⁰ MATSUMOTO, Y.; SATO, E. Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction, **Materials Chemistry and Physics**, v. 14 (1986) p. 397-426.
- ³¹ BERNARD, M.C.; CORTES, R.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; BERNARD, P.; SENYARICH, S. Structural defects and electrochemical reactivity of -Ni(OH)₂. **Journal of Power Sources**, v. 63 (1996) p. 247-254.
- ³² OLIVA, P.; LEONARD, J.; LAURENT, J. F.. review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides, **Journal of Power Sources**, v. 8 (1982) p. 229 – 255.
- ³³ BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. Zur kenntnis der nickel hydroxide lektrode-I ijber das nickel (ii)-hydroxidhydrat, **Izsktrmhimica acta**, v. 11 (1996) p. 1079-1087.
- ³⁴ VIDOTTI, M. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias, **Quim. Nova**, v. 33, n. 10 (2010) p. 2176-2186.
- ³⁵ WATANABE, K.; KIKUOKA, T. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries, **Journal of Applied Electrochem**, v. 25 (1995) p. 219-226.
- ³⁶ FREITAS, M.B.J.G. Nickel hydroxide powder for NiO center dot OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries, **J. Power Sources**, v. 93 (2001) p. 163.

-
- ³⁷ FANTINI, M.; GORENSTEIN, A.. Electrochromic Nickel Hydroxide Films on Transparent/Conducting Substrates, **Solar Energy Materials**, v. 16 (1987) p. 487-500.
- ³⁸ VIDOTTI, M.; CORDOBA DE TORRESI, S.I. Electrostatic layer-by-layer and electrophoretic depositions as methods for electrochromic nanoparticle immobilization, **Electrochim. Acta**, v. 54 (2009) p. 2800-2804.
- ³⁹ CHIGANE, M.; ISHIKAWA, M.; INOUE, H. Further XRD characterization of electrochromic nickel oxide thin films prepared by anodic deposition, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 64 (2000) p. 65-72.
- ⁴⁰ YI, Q.; ZHANG, J.; HUANG, W.; LIU, X. Electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on a nickel oxyhydroxide modified nickel electrode in alkaline solutions, **Catalysis Communications**, v. 8 (2007) p. 1017–1022.
- ⁴¹ VIDOTTI, M.; SILVA, M.R.; SALVADOR, R.P.; CORDOBA DE TORRESI, S.I.; DALL'ANTONIA, L.H. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes **Electrochimica Acta**, v. 53 (2008) p. 4030–4034.
- ⁴² HAJJIZADEH, M.; JABBARI, A.; HELI, H.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A.A.; SHAFIEE, A.; KARIMIAN, K. Electrocatalytic oxidation and determination of deferasirox and deferiprone on a nickel oxyhydroxide-modified electrode, **Analytical Biochemistry**, v. 373 (2008) p. 337– 348.
- ⁴³ HAJJIZADEH, M.; JABBARI, A.; HELI, H.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A.A.; HAGHGOO, S. Electrocatalytic oxidation of some anti-inflammatory drugs on a nickel hydroxidemodified nickel electrode, **Electrochimica Acta**, v. 53 (2007) p.1766–1774.
- ⁴⁴ DELMAS, C.; BRACONNIER, J.J.; BORTHOMIEU, Y.; HAGENMULLER, P. New families of cobalt substituted nickel oxyhydroxides and hydroxides obtained by soft chemistry, **Mat. Res. Bull.**, v. 22 (1987) p. 741-751.
- ⁴⁵ EDISON, T. A. US Patent 1083356 (6 June, 1914).
- ⁴⁶ SOOD, A. K. Studies on the effect of cobalt addition to the nickel hydroxide electrode, **Journal of applied electrochemistry**, v. 16 (1986) p.274-280.
- ⁴⁷ YASENCHUKA, Y. F.; ARTYUKHOVA, N. V.; GYUNTERA, V. E.; JISOONB, K. The Effect of Cobalt Additives on Martensitic Transformations and Deformation in Sintered Porous Nickel Titanium Alloys, **Technical physics letters**, v. 41 (2015) p. 894 – 897.
- ⁴⁸ CHEN, H.; HU, L.; CHEN, M.; YAN, Y.; WU, L. Nickel–Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor Electrode Materials, **Adv. Funct. Mater.** v. 24 (2014) 934–942.
- ⁴⁹ Ortiz, M. G.; Real, S. G.; Castro, E. B. Preparation and characterization of positive electrode of NiMH batteries with cobalt additives, **International journal of hydrogen energy**, v. 39 (2014) p. 8661- 8666.

-
- ⁵⁰ OSHITANI, M.; SASAKI, Y.; TAKASHIMA, K. Development of a nickel electrode having stable performance at various charge and discharge rates over a wide temperature range, **Journal of Power Sources**, v. 12 (1984) p. 219–231.
- ⁵¹ FOLQUER, M. E.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Electrochemical response of coprecipitated and layer-by-layer precipitated hydrous nickel hydroxide and hydrous cobalt hydroxide on platinum in alkaline solutions, **J. Electroanal. Chem.**, v. 112 (1984) p.235-253.
- ⁵² OLIVA, P.; LEONARDI, J.; LAURENT, J. F. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides, **Journal of Power Sources**, v. 8 (1982) p. 229 – 255.
- ⁵³ PICKETT, D. F.; MALOY, J. T. Micro-electrode studies of electrochemically coprecipitated cobalt hydroxide in nickel-hydroxide electrodes, **journal of the electrochemical society**, v. 125 (1978) p. 1026-1032.
- ⁵⁴ CASELLA, I. G.; GATTA, M. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 534 (2002) p. 31-38.
- ⁵⁵ FAN, L. F.; WU, X. Q.; GUO, M. D.; GAO, Y. T. Cobalt hydroxide film deposited on glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydroquinone, **Electrochimica Acta**, v. 52 (2007) p. 3654–3659.
- ⁵⁶ VIDOTTI, M.; GRECO, C.V.; PONZIO, E.A.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I. Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes, **Electrochem. Commun.**, v. 8 (2006) p. 554.
- ⁵⁷ GUNTHER, R. G.; GROSS, S. 'The Nickel Electrode', Proceedings of the Symposium, The Electrochem. Soc. (1982).
- ⁵⁸ ARMSTRONG, R. D.; BRIGGS, G. W. D.; CHARLES, E. A. Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode, **Journal of applied electrochemistry**, v. 18 (1988) p. 215-219.
- ⁵⁹ ARMSTRONG, R. D.; CHARLES, E. A. Some effects of cobalt hydroxide upon the electrochemical behaviour of nickel hydroxide electrodes, **Journal of Power Sources**, v. 25 (1989) p. 89 – 97
- ⁶⁰ ZHUANG, Z.; SU, X.; YUAN, H.; SUN, Q.; XIAO, D.; CHOI, M. M. F. An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode, **Analyst**, v. 133 (2008) p. 126–13.
- ⁶¹ ARMSTRONG, R. D.; BRIGGS, G. W. D.; CHARLES, E. A. Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode, **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 18 (1988) p. 215-219.

-
- ⁶² HUANG, L.; CHEN, D.; DING, Y.; FENG, S.; WANG, Z. L.; LIU, M E. Nickel–Cobalt Hydroxide Nanosheets Coated on NiCo₂O₄ Nanowires Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Pseudocapacitors, **Nano Lett.** v. 13 (2013) p. 3135–3139.
- ⁶³ WOLFART, F. **Otimização da resposta eletrocatalítica apresentada por eletrodos modificados por ligas Ni/Cu e Ni/Co**, 95 p. Dissertação (mestrado em química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- ⁶⁴ PLETCHER, D. Electrocatalysis: present and future. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 14 (1984) p. 403-415.
- ⁶⁵ BURKE, L. D. Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 39, No. 11/12 (1994) p. 1841-1848.
- ⁶⁶ SI, P.; HUANG, Y.; WANG, T.; MA, J. Nanomaterials for electrochemical non-enzymatic glucose biosensors, **RSC Advances**, v. 3 (2013) p. 3487.
- ⁶⁷ TIAN, K.; PRESTGARD, M.; TIWARI, A. A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors. **Materials Science and Engineering**, v. 41 (2014) p. 100–118.
- ⁶⁸ PASTA, M.; LA MANTIA, F.; YI CUI, Y. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. **Electrochimica Acta**, v. 55 (2010) p. 5561–5568.
- ⁶⁹ TOMINAGA, M.; SHIMAZOE, T.; NAGASHIMA, M.; TANIGUCHI, I. Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions, **Electrochemistry Communications**, v. 7 (2005) p.189–193.
- ⁷⁰ FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel. **J. Electroanal. Chem.**, v.31 (1971) p.39-49.
- ⁷¹ ERNST, S.; HEITBAUM, J.; HAMANN, C. H. The electrooxidation of glucose in phosphate buffer solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v.100 (1979) p.173-183.
- ⁷² MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica básica**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007.
- ⁷³ HALL, D.S.; LOCKWOOD, D.J.; BOCK, C.; MACDOUGALL, B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proc. R. Soc.**, v. 471 (2015) p. 792.
- ⁷⁴ LAUTERBORN, W.; OHL, C. D. Cavitation bubble dynamics, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 4 (1997) p. 65-75.
- ⁷⁵ SUSLICK, K. S. Sonochemistry, **Science**, v. 247 (1990) p. 1439-1445.
- ⁷⁶ MASON, T.J.; LORIMER, J.P.; WALTON, D.J. Sonoelectrochemistry. **Ultrasonics**, v. 28 (1990) p. 333-337.

-
- ⁷⁷ BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, **Adv. Mater.** v. 22 (2010) p. 1039–1059.
- ⁷⁸ VIDOTTI, M.; SALVADOR, R. P.; PONZIO, E. A.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Mixed Ni/Co Hydroxide Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7 (2007) p. 3221–3226.
- ⁷⁹ COMPTON, R. G.; EKLUND, J.C.; MARKE, F. Sonoelectrochemical Processes: A Review. **Electroanalysis**, v. 9 (1997) p. 509.
- ⁸⁰ SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry, **Sci**, v. 29 (1999) p.295–326.
- ⁸¹ SARGAZI, G.; AFZALI, D.; DALDOSSO, N.; KAZEMIAN, H.; CHAUHAN, N. P. S.; SADEGHIAN, Z.; TAJERIAN, T.; GHAFARINAZARI, A.; MOZAFARI, M. A systematic study on the use of ultrasound energy for the synthesis of nickel–metal organic framework compounds, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27 (2015) p. 395–402.
- ⁸² XIE, F.; XU, Y.; XIA, K.; JIA, C.; ZHANG, P. Alternate pulses of ultrasound and electricity enhanced electrochemical process for p-nitrophenol degradation, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28 (2016) p. 199–206.
- ⁸³ AGRA-GUTIÉRREZ, C.; COMPTON, R. G. Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Power Ultrasound: The Detection of Vanadium in Aqueous Media, **Electroanalysis**, v. 10 (1998) No. 3, p. 204-206.
- ⁸⁴ GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais, **Quim. Nova**, v. 31 (2008) p. 123-133.
- ⁸⁵ KOTRONAROU, A.; MILLS, G.; HOFFMANN, M. R. Ultrasonic Irradiation of p-Nitrophenol in Aqueous Solution, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95 (1991) No. 9, p. 3630.
- ⁸⁶ CAULIER, T. P.; MAECK, M.; REISSE, J. Homogeneous Sonochemistry: A Study of the Induced Isomerization of 1,2-Dichloroethene under Ultrasonic Irradiation, **J. Org. Chem.**, v. 60 (1995) p. 272-273.
- ⁸⁷ MISIK, V.; KIRSCHENBAUM, L. J.; RIESZ, P. Free Radical Production by Sonolysis of Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide: An EPR Spin Trapping Study, **J. Phys. Chem.**, v. 99 (1995) p. 5970-5976.
- ⁸⁸ COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; MARKEN, F.; REBBITT, T. O.; AKKERMANS, R. P.; WALLER, D. N. Dual activation: coupling ultrasound electrochemistry-an overview, **Electrochimica Acta**. v. 42 (1997) No. 19, p. 2919-2927.
- ⁸⁹ PENN, R.; YEAGER, E.; HOBORKA, F. Effect of ultrasonic waves on concentration gradients, **The journal of the acoustical society of America**, v.31 (1959) No. 10, p. 1372-1376.

⁹⁰ COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D.; MASON, T. J.; WALTON, D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound: mass transport effects, **Journal of applied electrochemistry**, v. 26 (1996) p. 775-784.

⁹¹ BIRKIN, P. R.; SILVA-MARTINEZ, S. Determination of Heterogeneous Electron Transfer Kinetics in the Presence of Ultrasound at Microelectrodes Employing Sampled Voltammetry, **Anal. Chem.** v. 69 (1997) p. 2055-2062.

⁹² MARKEN, F.; EKLUND, J. C.; COMPTON, R. G. Voltammetry in the presence of ultrasound" can ultrasound modify heterogeneous electron transfer kinetics?, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 395 (1995) p.335-339.

⁹³ COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D.; SANDERS, G. H. W.; BOOTH, J. Voltammetry in the Presence of Ultrasound. Sonovoltammetry and Surface Effects, **J. Phys. Chem.** v. 98 (1994) p. 12410-12414.

⁹⁴ ZHANGT, H; COURY, JR. L. A. Effects of High-Intensity Ultrasound on Glassy Carbon Electrodes. **Anal. Chem.** v. 65 (1993) p. 1552-1558.

⁹⁵ YASER, M. M.; ALI, M. Sonochemical synthesis of nanoplates of two Cd(II) based metal-organic frameworks and their applications as precursors for preparation of nano-materials, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28 (2016) p. 240-249.

⁹⁶ XU, H.; ZEIGER, B. W.; SUSLICK, K. S. Sonochemical synthesis of nanomaterials, **Chem. Soc. Rev.**, v. 42 (2013) p. 2555-2567.

⁹⁷ SEIDI, S.; YAMINI, Y. Analytical sonochemistry; developments, applications, and hyphenations of ultrasound in sample preparation and analytical techniques, **Cent. Eur. J. Chem.**, v.10(4), (2012) p. 938-976.

⁹⁸ OZIN, G. A. Nanochemistry : Synthesis in Diminishing Dimensions. **Adv. Mater.** v. 4, n. 10 (1992).

⁹⁹ HSEIH, C.T.; HUANG, W.L.; LUE, J.T. The change from paramagnetic resonance to ferromagnetic resonance for iron nanoparticles made by the sol-gel method. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 63 (2002) p. 733-741.

¹⁰⁰ ZARBIN, A. J. G.; (Nano) materials chemistry. **Química Nova**, v. 30 (2007) p. 1469-1479.

¹⁰¹ MOORES, A.; GOETTMANN, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New J. Chem.**, v. 30 (2006) p. 1121–1132.

¹⁰² DENG, C.; CHEN, J.; CHEN, X.; XIAO, C.; NIE, L.; YAO, S. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23 (2008) p. 1272–1277.

-
- ¹⁰³ BENDERT, R. M.; CORRIGAN, D. A. Effect of coprecipitated metal ions on the electrochromic properties of nickel hydroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v.136 (1989) p. 1369-1374.
- ¹⁰⁴ DESILVESTRO, J.; CORRIGAN, D. A.; WEAVER, M.J. Characterization of redox states of nickel hydroxide film electrodes by in situ surface Raman spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135 (1988) p. 885-892.
- ¹⁰⁵ ADACHI, M.; SAKAMOTO, M.; JIU, J.; OGATA, Y.; ISODA, S. Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, **J. Phys. Chem. B**, v. 110 (2006) p. 13872-13880.
- ¹⁰⁶ VILKONCIENEA, I. M.; GENYS, P.; RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. Scanning electrochemical impedance microscopy for investigation of glucose oxidase catalyzed reaction, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126 (2015) p. 598–602.
- ¹⁰⁷ BUTTRY, D. A. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance, **Chem. Ver**, v. 92 (1992) p. 1355-1379.
- ¹⁰⁸ PUMERA, M.; AMBROSI, A.; BONANNI, A.; CHNG, E. L. K.; POH, H. L. Graphene for electrochemical sensing and biosensing, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, (2010).
- ¹⁰⁹ MABBOIL, G. A. An Introduction to cyclic voltammetry, **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9 (1983).
- ¹¹⁰ KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W.R. Cyclic voltammetry, **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, (1983).
- ¹¹¹ WEHRENS-DIJKSMA, M.; NOTTEN, P.H.L. Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 51 (2006) p. 3609–3621.
- ¹¹² HUANG, J.J.; HWANG, W.S.; WENG, Y.C.; CHOU, T.C. Transformation Characterization of Ni(OH)₂/NiOOH in Ni-Pt Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Ethanol Sensors, **Materials Transactions**, v. 51, n. 12 (2010) p. 2294 – 2303.
- ¹¹³ SEREBRENNIKOVA, I.; BIRSS, V. I. Mass changes accompanying the electrochemical reaction of sol-gel formed 50:50 Ni/Co oxide films, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 493 (2000) p.108–116.
- ¹¹⁴ ISMAIL, J.; AHMED, M. F.; KAMATH, P. V. Cyclic voltammetric studies of pure and doped films of cobalt hydroxide in 1 M KOH, **Journal of Power Sources**, v. 36 (1991) p. 507-516.
- ¹¹⁵ RIBEIRO, A.C.F.; ORTONA, O.; SIMÕES, S.M.N.; SANTOS, C.I.A.V.; PRAZERES, P.M.R.A.; VALENTE, A.J.M.; LOBO, V.M.M.; BURROWS, H.D. Binary mutual diffusion

coefficients of aqueous solutions of sucrose, lactose, glucose and fructose in the temperature range (298,15 to 328,15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) p. 1836-1840

¹¹⁶ ZOSKI, C.G. **Handbook of Electrochemistry**. Elsevier, 1 ed. New Mexico State University, 2007.

¹¹⁷ TREIMER, S.; TANGA, A.; JOHNSON, D. C. A consideration of the application of Koutecky-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at Rotated Disk Electrodes, **Electroanalysis**, v. 14, n. 3 (2002).

¹¹⁸ LEE, S. J.; PYUN, S. I.; LEE, S. K.; KANG, S. J. L.. Fundamentals of Rotating Disc and Ring-Disc Electrode Techniques and their Applications to Study of the Oxygen Reduction Mechanism at Pt/C Electrode for Fuel Cells, **Israel Journal of Chemistry**, v. 48 (2008) p. 215–228.

¹¹⁹ FRANCESCHINI, E. A.; LACCONI, G. I.; CORTI, H. R. Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: new insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis. **Electrochimica Acta**, v. 159 (2015) p. 210–218.

¹²⁰ SAWANGPHRUK, M.; SANGUANSAK, Y.; KRITTAYAVATHANANON, A.; LUANWUTHI, S.; SRIMUK, P.; NILMOUNG, S.; MAENSIRI, S.; MEEVASANA, W.; LIMTRAKUL, J. Silver nanodendrite modified graphene rotating disk electrode for nonenzymatic hydrogen peroxide detection. **Carbon**, v. 70 (2014) p. 28–294.

¹²¹ OYAMA, N.; ANSON, F. C. Catalysis of electrode processes by multiply charged metal complexes electrostatically bound to polyelectrolyte coatings on graphite electrodes, and the use of polymer-coated rotating disk electrodes in diagnosing kinetic and conduction mechanisms, **Anal. Chem.** v. 52 (1980) p. 1192-1198.

¹²² GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; . H₂ and CO Electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects, **J. Phys. Chem.** v. 99 (1995) p. 8290-8301.

¹²³ MATHEW, M.; SANDHYARANI, N. A highly sensitive electrochemical glucose sensor structuring withnickel hydroxide and enzyme glucose oxidase. **Electrochim. Acta**, v. 108 (2013) p. 274-280.

¹²⁴ WEI, C.; LI, X.; XU, F.; TAN, H.; LI, Z.; SUN, L., SONG, Y. Metal organic framework-derived anthill-like Cu@carbon nanocomposites for nonenzymatic glucose sensor. **Anal. Methods**, v. 6 (2014) p. 1550-1557.

¹²⁵ MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O Efeito Do Ultra-Som Em Reações Químicas, **Química Nova**, v. 23, n. 2 (2000).

¹²⁶ GRARI, O.; DHOUBI, L.; LALLEMAND, F.; BURON, C. C.; TAOUIL, A. E.; HIHN, J. Y. Effects of high frequency ultrasound irradiation on incorporation of SiO₂ particules within polypyrrole films. **Ultrason. Sonochem.** v. 22 (2015) p. 220-226.

-
- ¹²⁷ SONG, Q.S.; LI, Y.Y.; CHAN, S.L.I. Physical and electrochemical characteristics of nanostructured nickel hydroxide powder, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35 (2005) p. 157–162.
- ¹²⁸ XU, H.; ZEIGER, B. W.; SUSLICK, K. S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42 (2013) p. 2555—2567.
- ¹²⁹ SÁEZ, V.; MASON, T. J. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles, **Molecules**, v. 14 (2009) p. 4284-4299.
- ¹³⁰ ET TAOUIL, A.; LALLEMAND, F.; HIHN, J.Y.; BLONDEAU-PATISSIER, V. Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation. **Ultrason. Sonochem.** v. 18 (2011) p. 907-910.
- ¹³¹ ET. TAOUIL, A.; LALLEMAND, F.; HIHN, J.Y.; HALLEZ, L.; MOUTARLIER, V.; BLONDEAU-PATISSIER, V. Relation between structure and ions mobility in polypyrrole electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation. **Electrochim. Acta**, v. 58 (2011) p. 67-75.
- ¹³² VIDOTTI, M.; GRECO, C.V.; PONZIO, E.A.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I. Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes. **Electrochem. Commun.** v. 8 (2006) p. 554-560.
- ¹³³ HUTTON, L. A.; VIDOTTI, M.; ANISHA N. PATEL, A. N.; NEWTON, M. E.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Electrodeposition of Nickel Hydroxide Nanoparticles on Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxidative Electrocatalysis, **J. Phys. Chem. C**, v. 115 (2011) p. 1649–1658.
- ¹³⁴ YOU, T.; NIWA, O.; CHEN, Z.; HAYASHI, K.; TOMITA, M.; HIRONO, S. An Amperometric Detector Formed of Highly Dispersed Ni Nanoparticles Embedded in a Graphite-like Carbon Film Electrode for Sugar Determination. **Anal. Chem.** v. 75 (2003) p. 5191-5196.
- ¹³⁵ WANG, L.; TANG, Y.; WANG, L.; ZHU, H.; MENG, X.; CHEN, Y.; SUN, Y.; YANG, X.J.; WAN, P. Fast conversion of redox couple on Ni(OH)₂/C nanocomposite electrode for high-performance nonenzymatic glucose sensor. **J. Solid State Electrochem.** v. 19 (2015) v. 851–860.
- ¹³⁶ DONG, S.; DAO, A. Q.; ZHENG, B.; TAN, Z.; FU, C.; LIU, H.; XIAO, F. One-step electrochemical synthesis of three-dimensional graphene foam loaded nickel–cobalt hydroxides nanoflakes and its electrochemical properties. **Electrochim. Acta**, v. 152 (2015) p. 195–201.
- ¹³⁷ LEE, K. K.; LOH, P. Y.; SOW, C. H.; CHIN, W. S. CoOOH nanosheets on cobalt substrate as a non-enzymatic glucose sensor. **Electrochem. Comm.** v. 20 (2012) p. 128–132.
- ¹³⁸ PARK, S.; CHUNG, T. D.; KIM, H. C. Nonenzymatic Glucose Detection Using Mesoporous Platinum. **Anal. Chem.** v. 75 (2003) p. 3046 – 3049.

-
- ¹³⁹ WEI, A.; SUN, XIAOWEI, S.; WANG, J. X.; LEI, Y.; CAI, X. P.; LI, C. M.; DONG, Z.; HUANG, W. Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorod array grown by hydrothermal decomposition. **Appl. Phys. Lett.** v. 89 (2006) 123902-123902-3.
- ¹⁴⁰ KUNGA, C.W.; LINA, C.Y.; LAI B, Y.H.; VITTAL, R.; HO, K.C. Cobalt oxide acicular nanorods with high sensitivity for the non-enzymatic detection of glucose, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 27 (2011) p. 125-131.
- ¹⁴¹ JAFARIAN, M.; MAHJANI, M.G.; HELI, H.; GOBAL, F.; KHAJEHSHARIFI, H.; HAMEDI, M.H. A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode, **Electrochimica Acta**, v. 48 (2003) p. 3423-3429.
- ¹⁴² LIU, S.; ZHOU, L.; YAO, L.; CHAI, L.; LI, L.; ZHANG, G.; KANKAN, SHI, K. One-pot reflux method synthesis of cobalt hydroxide nanoflake-reduced graphene oxide hybrid and their NO_x gas sensors at room temperature, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612 (2014) p. 126–133.
- ¹⁴³ QIN, H.; LAO, S.; LIU, Z.; ZHU, J.; LI, Z. Effects of heat treatment on the structure, morphology and electrocatalytic activity of cobalt hydroxide electrocatalyst, international, **J. Hydrogen Energy**, v. 35 (2010) p. 1872- 1878.
- ¹⁴⁴ XU, L.; DING, Y.S.; CHEN, C.H.; ZHAO, L.; RIMKUS, C.; JOESTEN, R.; SUIB, S. L. 3D Flowerlike r-Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, **Chem. Mater**, v. 20 (2008) p. 308–316.
- ¹⁴⁵ WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, Edusp, 1 ed, São Paulo, 2013.
- ¹⁴⁶ CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, **Quim. Nova**, v. 29, No. 4, (2006) p. 796-804.
- ¹⁴⁷ LIU, B.; YUAN, H.; ZHANG, Y. Impedance of Al-substituted α -nickel hydroxide electrodes. Int. **J. Hydrogen Energ.** v. 29 (2004) p. 453-458.