



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO -
UEMA CENTRO DE ESTUDOS SUPERIORES DE
CAXIAS - CESC CURSO DE FÍSICA LICENCIATURA

CLEANE SANTOS GUIMARÃES

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni
OBTIDOS A PARTIR DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADOS PARA
ELETROCATÁLISE DE REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Caxias – MA

2025

CLEANE SANTOS GUIMARÃES

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni
OBTIDOS A PARTIR DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADOS PARA
ELETROCATÁLISE DE REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à direção do curso de Física da
Universidade Estadual do Maranhão –
UEMA Campus Caxias, como requisito
para obtenção de grau em Licenciatura em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho

Caxias – MA

2025

G963e Guimarães, Cleane Santos

Eletr deposição e caracterização de revestimentos de Ni obtidos a partir de solvente eutético profundo aplicados para eletrocatálise de reações de evolução de hidrogênio / Cleane Santos Guimarães._Caxias: Campus Caxias, 2025.

41f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Juliermes Carvalho Pereira

1. Hidrogênio verde. 2. Água – Eletrólise. 3. Eletrocatalisadores. I. Título.

CDU 66.087.7

CLEANE SANTOS GUIMARÃES

**ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni
OBTIDOS A PARTIR DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADOS PARA
ELETROCATÁLISE DE REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à direção do curso de Física da
Universidade Estadual do Maranhão –
UEMA Campus Caxias, como requisito
para obtenção de grau em Licenciatura em
Física.

Aprovado em: 14 / 02 / 2025 .

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

JULIERMES CARVALHO PEREIRA

Data: 17/02/2025 18:01:05-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Juliermes Carvalho Pereira (Orientador)
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais - UFC
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA



Documento assinado digitalmente

JOAO ALBERTO SANTOS PORTO

Data: 17/02/2025 21:12:02-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

João Alberto Santos Porto (Examinador Interno)
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais (UFPI)
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA



Documento assinado digitalmente

PEDRO HENRIQUE MACEDO BARROS

Data: 17/02/2025 18:26:42-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Pedro Henrique Macedo Barros (Examinador Interno)
Mestre em Física (UFPI)
Universidade Estadual do Maranhão - UEMA

Dedico este trabalho a Deus, cuja luz tenha iluminado meu caminho e me deu força nas horas mais desafiadoras. A mim, por ter persistido e acreditado em meu potencial, mesmo quando os obstáculos pareciam insuperáveis. À minha família, que sempre foi meu alicerce, com amor e apoio incondicional, vocês são minha maior inspiração. E aos meus amigos, que tornaram essa jornada mais leve e cheia de risos. Esta conquista, é um tributo ao amor, à amizade e à fé.

AGRADECIMENTOS

A Deus, cuja presença e orientação foram fundamentais em cada passo desta jornada. Sua luz me guiou nos momentos de incerteza e me deu força para superar os desafios.

A mim por ter persistido e acreditado em meu potencial. Cada esforço e cada sacrifício foram essenciais para chegar até aqui.

À minha família, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e incentivando. Agraço em especial minha Mãe, Maura, Meu Pai, Milton, vocês são minha maior fonte de inspiração e motivação. E meus irmãos, Adailson, Denilson e Wllysses.

Aos meus amigos, Riquelme, Eryka, Ismael, Natália e Kaylane. Agradeço por sempre estarem comigo e por cada palavra de incentivo e apoio. A Lorena por seu companheirismo.

Aos amigos, que fiz fora do contexto da Universidade, em especial Juliana, Valdir, Vanda, Rafael, Luana e Clotilde e a todos que me acolheram em sua cidade durante esta jornada. Sua hospitalidade e apoio tornaram minha experiência ainda mais que especial. Obrigada por todos os conselhos compartilhados e incentivo.

Aos amigos, que encontrei ao longo da trajetória acadêmica, Kariny, Nadia, Leonardo, Tamara e Pedro. Companheiros de luta e responsáveis por deixarem os meus dias mais leves e felizes, tornando a vida acadêmica menos sofrível. Obrigada por compartilharem tantas risadas e desafios. Guardarei vocês sempre em meu coração.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Sandro. Agradeço pela colaboração, por sempre me ajudar e pelas trocas de conhecimento.

Ao meu orientador Prof. Dr. Juliermes Carvalho, por toda sua atenção nas orientações e pelo compartilhamento de seu conhecimento.

A todos os colegas de sala por compartilharmos juntos toda trajetória acadêmica; Ao diretor do curso de Física Licenciatura, professor Ediomar Serra, e ao professor

Paulo Afonso Amorim. Obrigada, pelos conselhos e pelas oportunidades proporcionadas pelo curso.

A todos os professores do curso de Física Licenciatura do CESC/UEMA que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, pelos valiosos ensinamentos.

À UEMA, uma instituição pública e de qualidade, onde pude dispor de toda estrutura necessária à uma boa aprendizagem.

Ao pessoal da limpeza e aos vigias da nossa universidade. O trabalho de vocês é fundamental para o bom funcionamento do nosso ambiente acadêmico e para a segurança de todos os estudantes e funcionários.

Ao PIBIC, à FAPEMA e aos Laboratórios de FMDRX, LFAER e UFCAR por fornecer todos os recursos para a obtenção dos aparatos experimentais para a realização da pesquisa.

RESUMO

O hidrogênio verde tem assumido um papel de destaque no cenário global, frente aos desafios ambientais e à dependência de uma matriz energética predominantemente baseada em combustíveis fósseis. Nesse contexto, a produção de hidrogênio verde por meio da eletrólise da água, utilizando fontes renováveis de energia, emerge como uma alternativa viável para promover uma transição energética mais sustentável. Entretanto, sua produção enfrenta desafios, devido ao processo de eletrólise da água, que é cineticamente lento, possui um grande consumo de energia e necessita de eletrocatalisadores que possam reduzir este consumo. Assim, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes e de alto custo-benefício para aplicação em processos de eletrólise da água. Para isso, foi investigada a eletrodeposição de níquel (Ni) sobre cobre (Cu), utilizando um solvente eutético profundo (DES) composto por cloreto de cálcio (CaCl_2) e etilenoglicol (EG), na proporção molar de 1:8. A metodologia empregada incluiu técnicas de caracterização eletroquímica e morfológica, tais como voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e curvas de polarização linear. Os resultados da voltametria cíclica demonstraram que o DES apresentou uma janela eletroquímica estável na faixa de potencial entre $-0,5\text{ V}$ e $-1,25\text{ V}$. Os voltamogramas obtidos para a deposição de níquel indicaram que o potencial de pico favoreceu uma maior eficiência na redução, resultando em uma cinética de deposição acelerada, especialmente a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. As análises de MEV revelaram a formação de filmes de Ni com morfologia característica em formato de "couve", enquanto a espectroscopia EDS confirmou a presença dos elementos químicos Ni e Cu na superfície depositada. As curvas de polarização linear evidenciaram que todos os parâmetros avaliados apresentaram perfis semelhantes, com destaque para o revestimento obtido no potencial de pico ($-0,76\text{ V}$), que demonstrou maior atividade catalítica. Os resultados demonstraram que a eletrodeposição de Ni sobre Cu em DES é uma abordagem promissora para a síntese de eletrocatalisadores eficientes, com potencial aplicação em processos de produção de hidrogênio verde, contribuindo para a redução dos custos energéticos associados à eletrólise da água.

Palavras-chave: Hidrogênio verde; eletrólise da água; eletrocatalisadores.

ABSTRACT

Green hydrogen has gained significant attention in the global scenario due to environmental challenges and the reliance on a predominantly fossil fuel-based energy matrix. In this context, the production of green hydrogen through water electrolysis, using renewable energy sources, emerges as a viable alternative to promote a more sustainable energy transition. However, its production faces challenges, as the water electrolysis process is kinetically slow, requires high energy consumption, and depends on efficient electrocatalysts to reduce these costs. Therefore, this study aims to develop efficient and cost-effective electrocatalysts for water electrolysis processes. To achieve this, the electrodeposition of nickel (Ni) onto copper (Cu) was investigated using a deep eutectic solvent (DES) composed of calcium chloride (CaCl_2) and ethylene glycol (EG) in a 1:8 molar ratio. The methodology included electrochemical and morphological characterization techniques, such as cyclic voltammetry (CV), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS), and linear polarization curves. The CV results demonstrated that the DES exhibited a stable electrochemical window in the potential range of -0.5 V to -1.25 V . The voltammograms obtained for nickel deposition indicated that the peak potential favored higher reduction efficiency, resulting in accelerated deposition kinetics, particularly at $80\text{ }^\circ\text{C}$. SEM analyses revealed the formation of Ni films with a characteristic "cauliflower-like" morphology, while EDS confirmed the presence of Ni and Cu on the deposited surface. Linear polarization curves showed that all evaluated parameters exhibited similar profiles, with the coating obtained at the peak potential (-0.76 V) demonstrating the highest catalytic activity. The results concluded that the electrodeposition of Ni onto Cu in DES is a promising approach for synthesizing efficient electrocatalysts, with potential applications in green hydrogen production, contributing to the reduction of energy costs associated with water electrolysis.

Keywords: Green hydrogen; water electrolysis; electrocatalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Matriz Energética mundial.....	14
Figura 2- Esquema de classificação de cores e processos de obtenção do hidrogênio combustível.....	17
Figura 3- Esquema de representação da eletrólise da água	19
Figura 4- Representação de um voltamograma cíclico.....	25
Figura 5- Curvas ilustrativas de polarização para HER em eletrocatalisadores diferentes e seus respectivos valores de sobrepotenciais (a) e Classificação dos catalisadores de HER com base no seu valor de sobrepotencial (b).....	26
Figura 6- Resumo Gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos	28
Figura 7- Representação do eletrodo de cobre não revestido e eletrodo de cobre revestido com Ni	29
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos relativo ao substrato de cobre contendo uma 1CaCl:8EG (a) e o eletrólito contendo íon Ni ²⁺ (b)	31
Figura 9- Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies dos revestimentos Ni eletrodepositados - 0,66 V (a), -0,76 V (b) e - 0,96V (c); Espectro EDS do revestimento eletrodepositado -0,76 V	33
Figura 10 - Curvas de Polarização do substrato de Cu e revestimentos Ni imersos em uma solução de KOH 1 mol L ⁻¹	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros eletrocatalíticos extraídos das curvas de Polarização do substrato (Cu), revestimento de Ni todos imersos em KOH 1M.....	35
---	----

SIGLAS

HER - Reação de Evolução de Hidrogênio (Hydrogen Evolution Reaction). VC - Voltametria Cíclica (Cyclic Voltammetry)

Ni – Níquel (Nickel)

CPL - Curva de Polarização Linear (Linear Polarization Curve) DES - Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents) KOH - Hidróxido de Potássio (Potassium Hydroxide).

OH^- - Íon Hidróxido (Hydroxide Ion).

OER - Reação de Evolução de Oxigênio (Oxygen Evolution Reaction). H_2 - Hidrogênio (Hydrogen).

O_2 - Oxigênio (Oxygen).

ΔG° - Variação da Energia Livre de Gibbs padrão (Standard Gibbs Free Energy Change).

Atm – Atmosfera (Atmosphere)

η - Eficiência (Efficiency)

PGM - Metais do Grupo da Platina (Platinum Group Metals).

Redox - Reações de Oxidação e Redução (Reduction-Oxidation Reactions).

RE - Eletrodo de Referência (Reference Electrode).

CE - Eletrodo de Contrôlo (Counter Electrode).

WE - Eletrodo de Trabalho (Working Electrode).

(MEV) - Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)

DRX - Difração de Raios X (X-ray Diffraction).

Cu - Cobre (Copper).

OPD - Overpotential Deposition

UPD - Underpotential Deposition

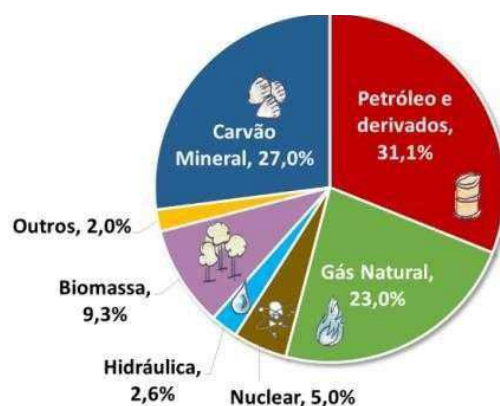
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Fonte de Energia e o Hidrogênio Combustível	17
3.1.1 Eletrólise da água	18
3.1.2 Matérias eletrocatalíticas para redução do hidrogênio	21
3.1.3 Eletrodeposição de revestimentos metálicos	21
3.1.4 Eletrodeposição de revestimento de níquel	22
3.1.5 Solventes Eutéticos Profundos – DES	23
3.2 Técnicas de Caracterização Eletroquímica	24
3.2.1 Voltametria cíclica	24
3.2.2 Curva de polarização linear	25
4 METODOLOGIA	28
4.1 Preparação dos eletrodos	28
4.2 Preparação dos Reagentes	29
4.3 Caracterização eletroquímica	29
4.4 Teste de Eletrocatalise	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 Caracterização eletroquímica	31
5.2 Caracterização Morfológica e Química	32
5.3 Testes de Eletrocatalise dos revestimentos	34
6 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a matriz energética mundial é composta predominantemente por mais de 80% de fontes não renováveis Figura 1, incluindo petróleo, carvão mineral e gás natural. Nesse contexto, os combustíveis fósseis representam uma das principais fontes de energia global. A combustão destes recursos causa constantemente a liberação de gases que causam impactos negativos tanto no meio ambiente quanto na saúde pública (Oliveira; Leite Cruz; Ferreira, 2021). Desta forma, há uma crescente necessidade global de transição para fontes de energia renováveis e menos poluentes, visando mitigar os efeitos adversos associados ao uso intensivo de combustíveis fósseis (Borges, 2022).

Figura 1- Matriz Energética mundial



Fonte: ENERGY AGENCY, 2021.

Estudos têm sido realizados com a finalidade de quantificar as emissões de gases poluentes e desenvolver novas ferramentas para mitigar suas emissões e os efeitos adversos no meio ambiente (Borges, 2022). Nesse contexto, a transição energética emerge como uma alternativa viável aos combustíveis fósseis, destacando-se o hidrogênio como um potencial "combustível do futuro". Essa escolha se deve à sua combustão que não gera dióxido de carbono (CO_2), à sua versatilidade como vetor energético e à sua abundância, sendo uma fonte de energia limpa que produz apenas água como subproduto. Além disso, o hidrogênio é considerado um recurso sustentável e renovável (Rodrigues, 2023).

Embora o hidrogênio seja um elemento amplamente disponível e considerado sustentável, ele não ocorre naturalmente na forma molecular (H_2). Em vez disso, é classificado como uma fonte secundária de energia, necessitando de processos para

sua produção, transporte e armazenamento antes de ser utilizado (Almeida et al., 2019). Entre os diversos métodos de produção de hidrogênio, o denominado "hidrogênio verde" é o único que provém exclusivamente de fontes renováveis. Este processo envolve a quebra das moléculas de água por meio da eletrólise, um procedimento físico-químico que utiliza eletricidade para separar a água em hidrogênio e oxigênio (Roque, 2023). Entretanto, esse processo possui um alto consumo de energia elétrica exigido, ocasionando um custo elevado do produto.

Nesse cenário, diversas iniciativas institucionais, financeiras e de pesquisa tecnológica estão sendo desenvolvidas para viabilizar a economia do hidrogênio, na qual a tecnologia das células a combustível desempenham um papel fundamental (Junior et al., 2022). As células de combustível, são dispositivos que convertem energia eletroquímica diretamente em energia elétrica e térmica por meio da ocorrência entre o hidrogênio, que atua como ânodo, e o oxigênio, que funciona como cátodo (Junior et al., 2022)

Diante do exposto, este estudo tem como objetivo contribuir para a ciência ao investigar materiais catalíticos à base de níquel que podem ser usados em reatores eletroquímicos de baixo custo e alta eficiência. Além disso, esta pesquisa está alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), consolidando o hidrogênio verde como um elemento fundamental na busca por um futuro mais sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver revestimentos eletrocatalíticos de Níquel (Ni) por eletrodeposição em meio de solvente eutético a base de Cloreto de Cálcio e Etilenoglicol a uma temperatura de 80 °C.

2.2 Específicos

- Estudar o comportamento eletroquímico de íons Ni^{2+} em eletrodos de Cobre imersos em solvente eutético profundo a 80 °C.
- Definir as melhores condições do potencial de deposição do revestimento de Ni em meio de cloreto cálcio e etilenoglicol.
- Realizar a caracterização morfológica e química dos revestimentos de Ni.
- Analisar o comportamento eletrocatalítico dos revestimentos de Ni em solução de KOH 1 M

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fonte de Energia e o Hidrogênio Combustível

De acordo com Lameiras (2019), o hidrogênio é considerado essencial para a produção de energia nos próximos anos, em resposta às evidências das mudanças climáticas e da poluição atmosférica. Atualmente, o hidrogênio é frequentemente denominado "combustível do futuro", devido às suas diversas vantagens sociais, econômicas e ambientais, especialmente na redução da dependência do petróleo e das emissões de carbono no setor de transporte (Benemann, 1996). Assim, é visto como uma alternativa viável para mitigar os impactos ambientais adversos associados à queima de combustíveis fósseis (Oliveira; Leite Cruz; Ferreira, 2021). Conforme a origem e o método de obtenção Figura 2, o hidrogênio pode ser classificado nas cores cinza, azul, turquesa e verde (Santos; Ohara, 2021)

Figura 2- Esquema de classificação de cores e processos de obtenção do hidrogênio combustível.



Fonte: Adaptado de Santos; Ohara (2021).

Conforme mostra a Figura 2, o hidrogênio Cinza e o Azul são produzidos por fontes de energia não renováveis, tal como os combustíveis fósseis como gás natural, metano e o carvão ou petróleo. O hidrogênio Turquesa, também é produzido utilizando-se a pirólise do metano e armazenamento sólido de CO_2 por uma fonte não renovável. Nestes processos, o CO_2 é diretamente lançado na atmosfera, causando danos tanto ao meio ambiente quanto à saúde pública (Pruvost et al., 2022; Banu; Midilli; Bicer, 2023).

O hidrogênio verde é o único que se dá pelo processo via eletrólise utilizando-se energia renovável, sendo classificado como uma fonte de energia devido à sua alta eficiência de conversão em energia. Dessa forma, ele se torna uma alternativa de energia limpa, juntamente com a eletricidade, constituindo a base para uma sociedade mais sustentável (Benemann, 1996).

Como portador de energia elétrica, o hidrogênio apresenta características de alta qualidade que o tornam atraente para aplicações em células de combustível, especialmente nos setores de transporte e motores de combustão interna (Sá; Cammarota; Ferreira-Leitão, 2014). Além disso, o hidrogênio pode ser armazenado de várias formas, incluindo estado líquido, gasoso e como hidretos metálicos, dependendo da aplicação desejada (Suleman; Dincer; Agelin-Chaab, 2015).

O hidrogênio (H) é o elemento mais abundante no universo e o quarto mais comum na Terra. O gás hidrogênio (H_2) é formado pela combinação de dois átomos de hidrogênio e sua combustão é ecologicamente correta, resultando apenas em água como subproduto. A relação energia/massa do H_2 é bastante elevada; a queima de 1 kg de gás hidrogênio gera aproximadamente 120 MJ de calor, em comparação com cerca de 44,5 MJ liberados pela mesma quantidade de gasolina, representando aproximadamente 2,7 vezes mais energia (Kalamaras; Efstathiou, 2013).

Do ponto de vista energético, o hidrogênio se apresenta como uma opção promissora devido ao seu alto conteúdo energético por unidade de massa. Ele possui a capacidade de fornecer duas a três vezes mais energia em comparação aos combustíveis tradicionais (Figueiredo; Trapé, 2007; Barbosa, 2020). Contudo, a natureza não disponibiliza uma quantidade suficiente de gás hidrogênio (H_2) para atender à demanda energética atual. Portanto, ele deve ser produzido a partir de outras fontes, sejam renováveis ou não (Lima, 2021). Existem diversas metodologias para sua produção, incluindo processos bioquímicos que convertem biomassa em um gás rico em hidrogênio e a eletrólise da água (Hardman; Steinberger-Wilckens; Van Der Horst, 2013).

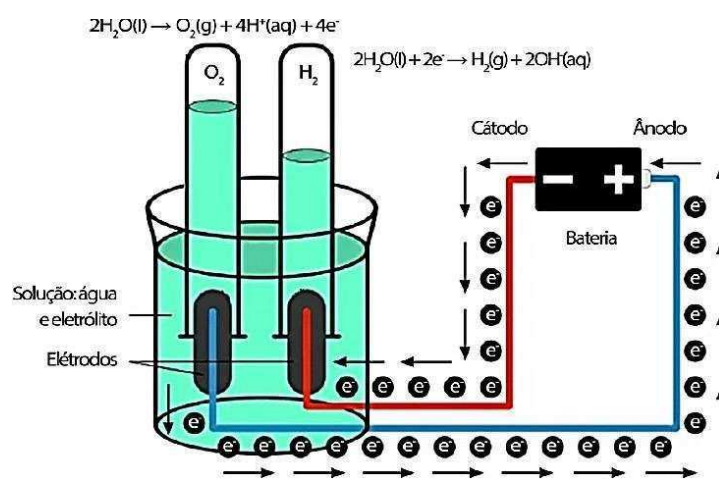
3.1.1 Eletrólise da água

A eletrólise é um método eletroquímico que realiza a dissociação da água, convertendo moléculas de água (H_2O) em oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2). Este processo ocorre por meio de reações de oxirredução, sendo que a água utilizada no processo contém

sais e minerais que facilitam a condução elétrica (Gomes, 2022). Esta técnica tem se mostrado promissora, pois não depende de recursos fósseis (Ticianelli; Camara; Santos, 2005).

O processo de eletrólise é exemplificado na Figura 3, que ilustra uma célula eletrolítica composta por um recipiente parcialmente preenchido com uma solução alcalina, onde dois eletrodos estão imersos e conectados a uma fonte externa de corrente contínua (Lima, 2021). Durante a eletrólise, a corrente elétrica provoca a oxidação da água no ânodo e a redução no cátodo, resultando na produção de hidrogênio e oxigênio. A eficiência deste processo é influenciada por diversos fatores, incluindo o tipo de eletrodo utilizado e as condições operacionais da célula eletrolítica.

Figura 3- Esquema de representação da eletrólise da água



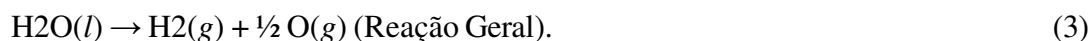
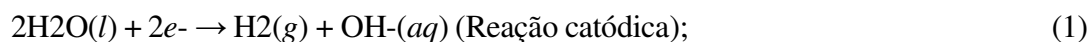
Fonte: Gomes (2022)

De acordo com Gallandat; Romanowicz; Züttel (2017), o eletrólito utilizado nesses sistemas é um fluido que contém íons de hidrogênio, normalmente uma solução alcalina de hidróxido de potássio (KOH). O íon hidroxila (OH^-) atua como portador da carga iônica, e uma membrana permeável a íons hidroxila, mas insensível a H_2 e O_2 , assegura a separação desses gases.

Ao imergir os dois eletrodos na solução alcalina, um com carga positiva (ânodo) e outro com carga negativa (cátodo), o processo de eletrólise da água ocorre por meio de duas semirreações: a Reação de Desprendimento de Hidrogênio (Hydrogen Evolution Reaction - HER) no cátodo, onde os prótons (H^+) são reduzidos ao ganharem elétrons, resultando na formação das moléculas de hidrogênio gasoso (H_2). Simultaneamente, ocorre a Reação de Desprendimento de Oxigênio (Oxygen Evolution

Reaction - OER) no ânodo. Os íons negativos (OH^-) são atraídos pelo ânodo, gerando oxigênio (O_2) como subproduto

(Knob, 2014; Gomes, 2022). As etapas do processo podem ser representadas pelas equações 1 e 2 e resumidas pela equação 3, que descreve o processo global da eletrólise da água (WANG Et Al., 2014).



A eletrólise da água requer uma tensão mínima de 1,23 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, valor que é estabelecido termodinamicamente a partir da variação da energia livre padrão (ΔG°), que corresponde a $234,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C e 1 atm (Tahir et al., 2017). No entanto, é necessário aplicar potenciais superiores ao valor termodinâmico, pois a eletrólise da água pura demanda uma quantidade adicional de energia na forma de sobrepotencial (η). O sobrepotencial refere-se à tensão extra aplicada na célula eletroquímica para fornecer a energia elétrica necessária à produção da quantidade desejada de H_2 (Zhu et al., 2020).

Diversos estudos têm sido realizados para aprimorar o sistema de eletrólise da água, visando melhorar o desempenho do sistema e reduzir seus custos por meio do uso de materiais alternativos (Trasatti, 2000). Na literatura, a produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água é frequentemente referida como uma alternativa para a reação de desprendimento de hidrogênio (HER). Contudo, sua aplicação em larga escala é atualmente limitada devido ao elevado sobrepotencial observado na HER (Zheng; Jiao; Qiao, 2015). Nesse contexto, materiais eletrocatalíticos eficientes têm sido investigados para reduzir o consumo de energia.

O termo "Eletrocatalise" começou a ser amplamente utilizado a partir da década de 1960, especialmente na discussão sobre a influência do material do eletrodo na cinética da reação eletroquímica de desprendimento de hidrogênio (Guerrini; Trasatti, 2009). Desta forma, a busca por soluções que minimizem o sobrepotencial e aumentem a eficiência do processo é crucial para a viabilidade econômica e técnica da eletrólise da água como método de produção de hidrogênio sustentável.

3.1.2 Matérias eletrocatalíticas para redução do hidrogênio

Em condições laboratoriais, o potencial necessário para a decomposição da molécula de água é de aproximadamente 1,23 V. Contudo, a eletrólise requer um potencial aplicado superior a esse valor devido aos sobrepotenciais associados às reações eletroquímicas. Por isso, muitos estudos têm se concentrado no desenvolvimento de materiais eletrocatalíticos de baixo custo e alta atividade, visando reduzir os sobrepotenciais das reações nos eletrodos e, conseqüentemente, melhorar a produção de hidrogênio, tornando o processo mais eficiente e econômico.

Na literatura, diversos materiais têm sido utilizados como eletrodos em eletrolisadores, cada um apresentando diferentes níveis de atividade catalítica, resistência elétrica, resistência à corrosão e durabilidade (Silva et Al., 2024). Estudos demonstram que os metais nobres se destacam por sua alta eficiência na reação de desprendimento de hidrogênio (HER, do inglês Hydrogen Evolution Reaction), com a platina apresentando o melhor desempenho catalítico (Paiva et al., 2014). No entanto, esses metais são raros na crosta terrestre e possuem custo elevado. Assim, há uma necessidade crescente por materiais de baixo custo que apresentem alto desempenho na evolução eletrocatalítica de hidrogênio, capazes de substituir os eletrodos baseados em metais do grupo da platina (PGM, do inglês Platinum Group Metals).

Nesse contexto, pesquisas realizadas por Fariba Safizadeh (2015) mostram que revestimentos eletrocatalíticos à base de níquel e ligas, como Ni-Mo, Ni-Co, Ni-Zn e Ni-Fe, são materiais catódicos com elevada atividade catalítica e custo de produção reduzido, sendo adequados para a reação de evolução de hidrogênio.

3.1.3 Eletrodeposição de revestimentos metálicos

Recentemente, avanços na ciência dos materiais impulsionaram o desenvolvimento de revestimentos metálicos, nanométricos e multicomponentes. Esses revestimentos, obtidos por meio da técnica de eletrodeposição, apresentam propriedades aprimoradas, como maior resistência mecânica, maior dureza superficial e melhor desempenho contra o desgaste e a corrosão. Por exemplo, ligas metálicas como Ni-W e Ni-Co têm sido amplamente investigadas para aplicações em indústrias aeroespaciais e automotivas devido à sua alta resistência térmica e mecânica (Karimzadeh; Aliofkhazraei; Walsh, 2019; Yamasaki, 2001).

A técnica de eletrodeposição é reconhecida desde o século XIX como um método eficaz para a produção de revestimentos metálicos em diversos setores industriais, com finalidades que incluem aplicações decorativas, proteção mecânica e resistência à corrosão, entre outras (Gamburg; Zangari, 2011). Além disso, a eletrodeposição permite o controle preciso de parâmetros que influenciam as características físicas e químicas dos revestimentos obtidos, como a composição da solução eletrolítica, a temperatura de deposição, a densidade de corrente aplicada, a carga a ser depositada e o pH da solução (Conway; Bai, 1986).

Estudos recentes têm explorado o potencial da eletrodeposição para a produção de revestimentos funcionalizados, como aqueles com propriedades anticorrosivas, antifúngicas ou até mesmo condutoras de eletricidade. Por exemplo, revestimentos à base de níquel com a incorporação de nanopartículas de óxidos metálicos ou grafeno têm demonstrado excelente desempenho em ambientes agressivos, ampliando sua aplicabilidade em setores como o energético e o biomédico (Benvenuti et al., 2012). Além disso, a combinação de diferentes metais e ligas por meio da eletrodeposição permite a criação de materiais com propriedades multifuncionais, como alta condutividade elétrica e resistência à oxidação, essenciais para aplicações em eletrônica e telecomunicações (Gamburg; Zangari, 2011).

3.1.4 Eletrodeposição de revestimento de níquel

A eletrodeposição de níquel (Ni) é comumente realizada em soluções aquosas contendo sais de níquel, como sulfato de níquel (NiSO_4) e cloreto de níquel (NiCl_2). Essa técnica é amplamente utilizada devido à sua capacidade de produzir revestimentos com excelente resistência à corrosão, dureza e brilho. No entanto, o método apresenta desafios ambientais significativos, uma vez que os resíduos gerados contêm altas concentrações de metais pesados e compostos orgânicos, exigindo tratamentos eficazes para minimizar os impactos ambientais (Benvenuti et al., 2012).

Além dos problemas ambientais, a eletrodeposição em soluções aquosas enfrenta limitações técnicas. A faixa de potencial útil é restrita, e a instabilidade eletroquímica das soluções aquosas pode comprometer a qualidade e a adesão dos revestimentos. Isso ocorre porque a redução do níquel compete com a eletrólise da água, resultando em baixa eficiência do processo e na formação de bolhas de hidrogênio, que podem prejudicar a uniformidade do revestimento (Abbott et al., 2015). Adicionalmente,

muitos íons metálicos apresentam instabilidade em meio aquoso, o que frequentemente exige a adição de aditivos orgânicos e inorgânicos, como cianetos, para estabilizar a solução. Para superar essas limitações, pesquisas recentes têm explorado alternativas mais sustentáveis e eficientes.

3.1.5 Solventes Eutéticos Profundos - DES

Para superar os problemas associados ao uso de solventes convencionais, nas últimas décadas, tem-se recorrido a solventes não aquosos e isentos de aditivos tóxicos, como os Solventes Eutéticos Profundos (Deep Eutectic Solvents - DES). Os Solventes Eutéticos Profundos destacam-se pela sua simplicidade de preparação, estabilidade térmica elevada, amplas faixas eletroquímicas, biodegradabilidade e ausência de toxicidade, além de possuírem alta solubilidade em metais (Smith; Abbott; Ryder, 2014). As combinações mais estudadas envolvem sais orgânicos, como o cloreto de colina (ChCl), com compostos que atuam como doadores de ligações de hidrogênio, como etilenoglicol (EG), ureia (U) e glicerol (GL) (Smith; Abbott; Ryder, 2014)

Um exemplo relevante é o estudo de WANG et al(2018), que demonstrou que a eletrodeposição de níquel a partir de eletrólitos contendo NiCl_2 dissolvido em Solventes Eutéticos Profundos apresenta elevada atividade eletrocatalítica e facilidade catódica, reduzindo o consumo energético no processo. Nessa perspectiva, a eletrodeposição utilizando solventes eutéticos é considerada uma abordagem promissora para a fabricação de eletrocatalisadores à base de níquel destinados à reação de evolução do hidrogênio. Esses avanços evidenciam que os DES podem oferecer um desempenho superior em eletrodeposição, promovendo aplicações inovadoras e sustentáveis na área de revestimentos metálicos.

Outro solvente eutético de destaque foi relatado por Hartley et al(2022), que investigaram a eletrodeposição de níquel utilizando sistemas à base de cloreto de cálcio (CaCl_2) em vez de cloreto de colina, associado ao etilenoglicol. Os autores destacaram a eficácia desse solvente para melhorar a pureza e a eficiência do processo de deposição. Dessa forma, a utilização da eletrodeposição de níquel com base nesse novo DES oferece um ambiente favorável, permitindo uma redução mais controlada dos íons metálicos.

Nesse contexto, estudos como o de LI et al (2018) avaliaram a eficiência eletrocatalítica da eletrodeposição de níquel utilizando solventes eutéticos profundos para a reação de evolução do hidrogênio gasoso. A eficiência foi avaliada por meio de técnicas

eletroquímicas, como voltametria cíclica e curvas de polarização linear, que demonstraram o potencial desses solventes para aplicações em catálise e produção de hidrogênio. Esses resultados reforçam a viabilidade dos DES como alternativas sustentáveis e eficientes em processos eletroquímicos.

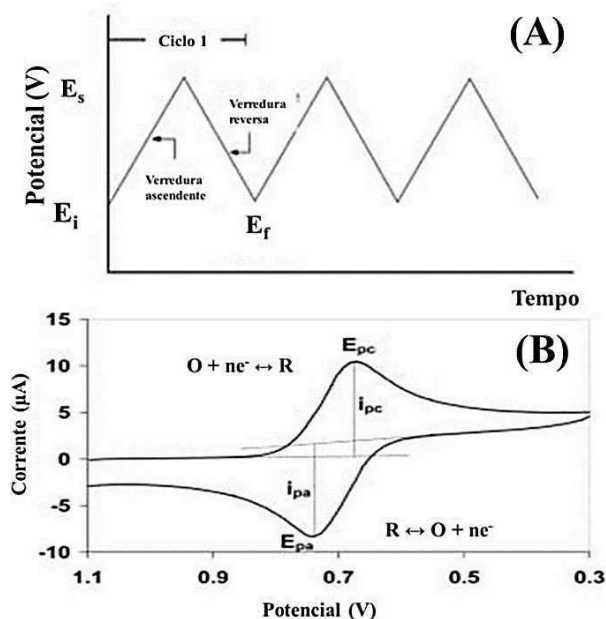
3.2 Técnicas de Caracterização Eletroquímica

A análise eletroquímica é um campo fundamental dentro da eletroquímica, dedicado ao estudo e à compreensão das características eletroquímicas de materiais e sistemas. Essas técnicas permitem a investigação de reações de oxidação-redução (redox), a movimentação de íons e elétrons, além de avaliar as interações entre os materiais e o meio eletrolítico (Passos, 2018). A seguir, são descritas duas técnicas essenciais: a voltametria cíclica e a curva de polarização linear.

3.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre reações eletroquímicas (Pinheiro, 2021). Essa abordagem é valorizada em diversos campos de estudo devido à sua simplicidade, rapidez e capacidade de fornecer resultados com alta precisão (Aleixo, 2018). A técnica envolve a variação linear do potencial aplicado ao longo do tempo, gerando um sinal de excitação em formato triangular (Figura 4a). Durante o experimento, o potencial aumenta até um valor máximo (potencial de inversão) e, em seguida, é invertido, retornando ao potencial inicial. Isso permite a observação das reações de oxidação e redução que ocorrem no eletrodo, como mostra a Figura 4b (Correa, 2018).

Figura 4- Representação de um voltamograma cíclico



Fonte: Correa, (2018)

A Voltametria Cíclica é uma técnica eletroquímica utilizada para medir a corrente em função do potencial aplicado. A célula eletroquímica emprega três eletrodos: um eletrodo de referência (RE), que mantém um potencial constante durante o experimento; um eletrodo de trabalho (WE), cujo potencial varia linearmente ao longo do tempo em relação ao eletrodo de referência; e um contra-eletrodo (CE), que serve para completar o circuito elétrico. O contra-eletrodo é responsável por conduzir a corrente elétrica da fonte de sinal até o eletrodo de trabalho através da solução (Aleixo, 2018).

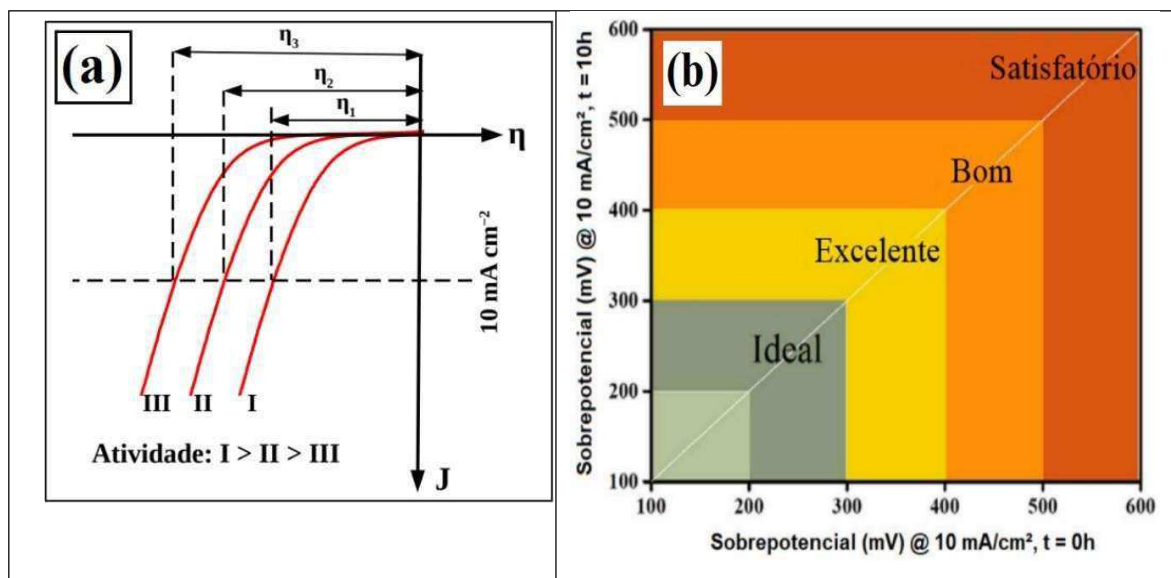
Essa técnica é amplamente aplicada no estudo de mecanismos de reações eletroquímicas, determinação de constantes cinéticas e avaliação da estabilidade de materiais eletródios. Além disso, a voltametria cíclica é essencial para a caracterização de eletrocatalisadores, como os utilizados em reações de evolução de hidrogênio (HER) e redução de oxigênio (ORR) (Lima, 2021).

3.2.2 Curva de polarização linear

A curva de polarização linear é um método analítico que envolve a aplicação de pequenas variações de potencial ao redor do potencial de equilíbrio, com o objetivo de

produzir valores de corrente que sejam mais lineares possível.

Figura 5- Curvas ilustrativas de polarização para HER em eletrocatalisadores diferentes e seus respectivos valores de sobrepotenciais (a) e Classificação dos catalisadores de HER com base no seu valor de sobrepotencial (b).



Fontes: Zhu et al. (2020) e Tahir et al. (2017)

A linearidade entre a corrente e o potencial é ilustrada na Figura 5 e esta relação é representada pela equação de Tafel (equação 4), pois a mesma estabelece uma relação linear entre o sobrepotencial aplicado (b) e a densidade de corrente (j) medida durante o ensaio de polarização do eletrodo. Na eq. (4):

$$\eta = a + b \log j; \quad (4)$$

onde, η é sobrepotencial, a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio para a reação de HER, a é a constante, b é o (coeficiente de Tafel), que indica a variação do sobrepotencial (η) com o logaritmo da densidade de corrente ($\log j$), $\log$: Logaritmo, j (densidade de corrente): Representa a densidade de corrente elétrica que passa através do eletrodo catalisador durante a reação.

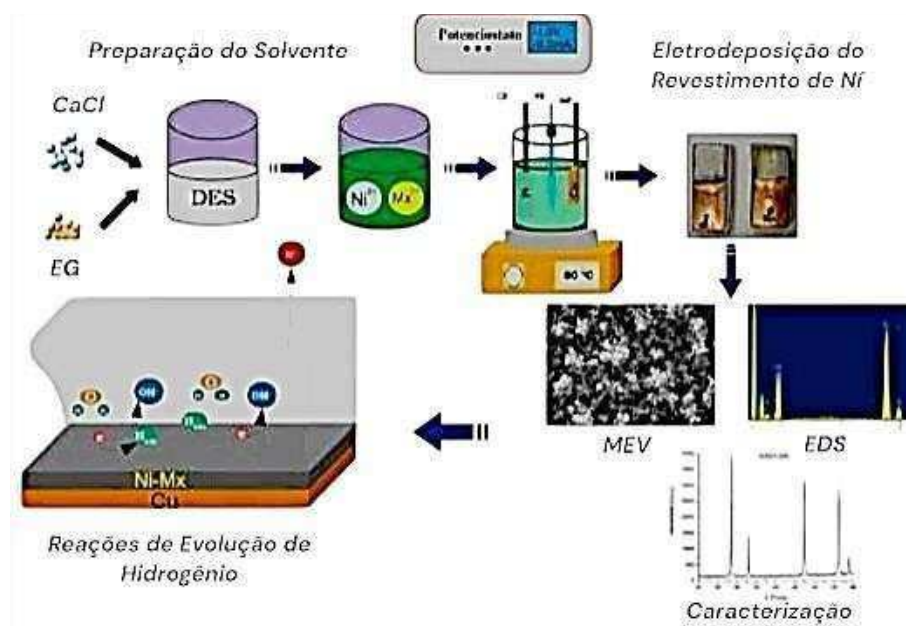
Segundo Wang et al (2017) e Zhu et al (2020), o desempenho dos eletrocatalisadores é comumente avaliado pelo sobrepotencial necessário para alcançar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} durante um período mínimo de 10 horas de operação. Tahir et al (2017),propõe uma categorização dos materiais eletrocatalíticos com base na magnitude do sobrepotencial associada a essa corrente, utilizando a seguinte

escala: ideais (100 a 300 mV), excelentes (300 a 400 mV), bons (400 a 500 mV) e impressionantes (superior a 500 mV). Esta categorização é ilustrada na Figura 5b. Assim, um valor reduzido de sobrepotencial (η) indica uma atividade eletrocatalítica mais intensa do material, refletindo sua eficiência em processos eletroquímicos.

4 METODOLOGIA

Este trabalho trata-se de uma pesquisa científica de caráter experimental, com abordagem qualitativa, desenvolvido no Laboratório de Física aplicada a Energia Renováveis, localizado na UEMA Campus Caxias. Foram realizadas a síntese e caracterização de revestimentos de Ni, com o intuito de conhecer as principais fases do material e suas aplicações, além de verificar a influência do potencial de deposição, tendo como base revisões como dissertações, teses, artigos, revista e sites. Foram representados os principais estágios do estudo, desde a preparação do eletrodo, eletrólito, até o processo de eletrodeposição, seguido pela análise do EDS e da morfologia (MEV), e futuramente levar a pesquisa para os testes de geração de hidrogênio a partir dos materiais estudados.

Figura 6- Resumo Gráfico da metodologia seguida durante o processo de eletrodeposição e caracterização dos revestimentos.



Fonte: Próprio autor, 2024.

4.1 Preparação dos eletrodos

Foram preparados os eletrodos de Cobre (Cu), com área de $0,02\text{ cm}^2$ para voltametria, e eletrodo de $0,1777\text{ cm}^2$ para eletrodeposição; e as superfícies foram tratadas com lixas de 400, 600 e 1200 mesh. Em seguida, foi feito o processo de limpeza em solução com água destilada. A Figura 7 representa o eletrodo de trabalho com a superfície com cobre não

revestido e após o processo de eletrodeposição do níquel na sua superfície.

Figura 7- Representação do eletrodo de cobre não revestido e eletrodo de cobre revestido com Ni.



Fonte: Próprio autor, 2024.

4.2 Preparação dos Reagentes

O Solventes Eutético Profundo (DES) foi preparado usando uma mistura de 2,5g de Cloreto de Cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com 3,8 mL de Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e 10% (v/v) de Dimetilsulfóxido - DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$). Logo foram colocados dentro de um béquer em uma chapinha aquecedora para diluição do solvente, sendo transformado em uma mistura transparente e incolor. Em seguida, para o preparo do eletrólito usado para a obtenção dos revestimentos, foram adicionadas 500 mMol/L de NiCl_2 ao DES. A mistura foi levada a cuba ultrassônica e depois foi feita a dispersão e solubilização das misturas.

4.3 Caracterização eletroquímica

A configuração do sistema eletroquímico incluiu um eletrodo de cobre de área de $0,1777 \text{ cm}^2$, um contra-eletrodo de platina (99,5%) com área de 1 cm^2 , além de um eletrodo de referência de prata ($\text{Ag(s)}/\text{cloreto de prata}$), imerso em DES. Todos os elementos foram colocados em uma célula eletroquímica de 20 mL, as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram realizadas utilizando o potenciostato/galvanostato modelo Autolab da Metrohm®, controlados pelo software Nova 2.1. A voltametria cíclica possibilitou a observação das reações redox das espécies de níquel presentes na solução, fornecendo dados cruciais sobre a dinâmica do sistema eletroquímico nas

condições experimentais determinadas. Os revestimentos foram eletrodepositados em eletrodos de cobre com área de 0,1777 cm², aplicado em diferentes potenciais obtido por voltametria em uma temperatura de 80°. Para todos os experimentos, foi aplicada uma carga de -2 C, conforme a Lei de Faraday, visando obter camadas com espessura teórica de 1 µm. A equação 5 foi utilizada para determinar a carga aplicada ($Q_{(d)}$). Na eq.(5):

$$Q_{(d)} = \int i \cdot dt = F \rho A e E \quad (5)$$

onde, $Q_{(d)}$ representa a carga (C) para a eletrodeposição do revestimento, i é a corrente elétrica (A), t é o tempo (s), ρ é a densidade do Ni (mA), A é a área do eletrodo (cm²), e representa a espessura do depósito e E é o equivalente químico do íon Ni²⁺. As morfologias das camadas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um modelo MEV XL30 FEG. A composição química foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV.

4.4 Teste de Eletrocatalise

Após a deposição dos revestimentos de níquel (Ni), os eletrodos foram submetidos a testes de Eletrocatalise em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, mantendo-se à temperatura ambiente (23 °C). O eletrólito utilizado foi uma solução alcalina de K(OH) 1M, com um eletrodo de referência de Hg/HgO/OH⁻ (1 mol L⁻¹) e um contra-eletrodo constituído por uma placa de platina (Pt) de 1 cm². Os dados cinéticos referentes à reação de evolução de hidrogênio (HER) foram obtidos por meio da técnica de voltametria linear, com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹. A partir das curvas resultantes, gráficos de Tafel foram elaborados para análise dos parâmetros cinéticos. Para comparação com a literatura, todos os potenciais foram apresentados em relação ao Eletrodo Reversível de Hidrogênio (RHE), utilizando a conversão conforme a eq. (6):

$$E_{(vs\ RHE)} = E_{(vs\ Hg/HgO)} + 0,095 + 0,0591pH \quad (6)$$

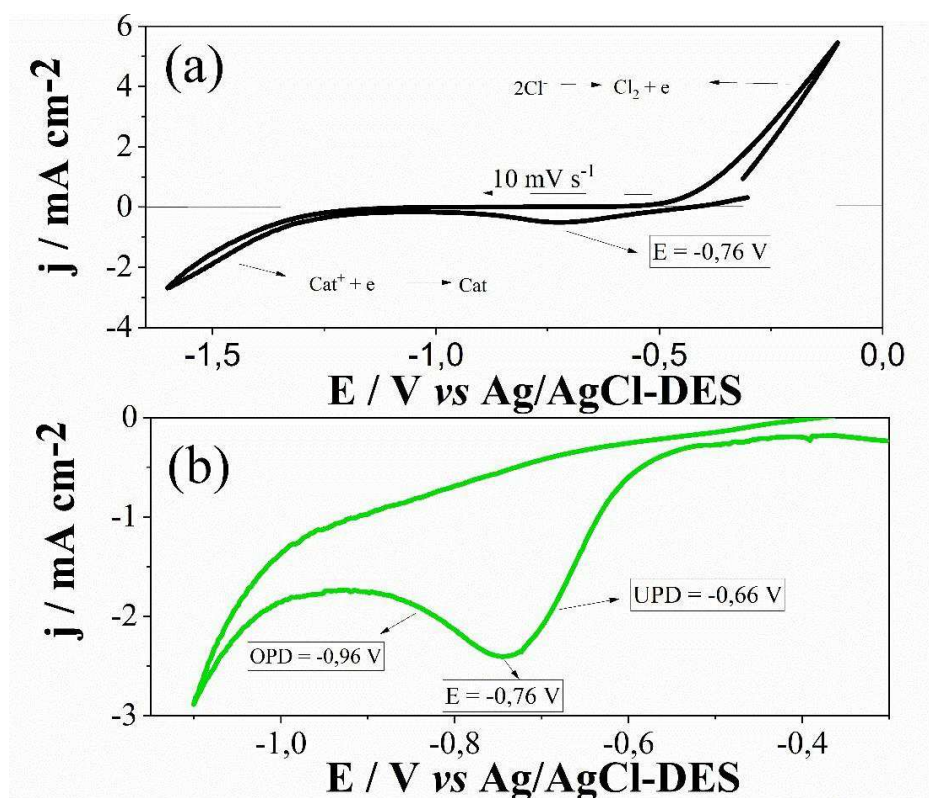
onde, $E_{(vs\ Hg/HgO)}$ é o potencial medido para a evolução de hidrogênio nas condições experimentais e $E_{(vs\ RHE)}$ é o potencial correspondente ao eletrodo Hg/HgO em 1 M KOH.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização eletroquímica

O voltamograma ilustrado na Figura 8 oferece uma visão geral sobre os processos eletroquímicos ocorrendo em um sistema que utiliza um solvente eutético profundo (DES), composto por CaCl₂, etilenoglicol e DMSO com uma velocidade de varredura de potencial a 10 mV s⁻¹ em uma faixa de -0,3 V à -1,6V, com uma temperatura controlada de 80°C. A análise detalhada dos voltamogramas permite extrair informações valiosas sobre a natureza das reações eletroquímicas, a influência das condições experimentais e as possíveis aplicações desse sistema.

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos relativo ao substrato de cobre contendo uma 1CaCl:8EG (a) e o eletrólito contendo íon Ni²⁺ (b).



Fonte: Próprio autor, 2024.

O resultado do voltamograma da Figura 8a mostra uma faixa de potencial de aproximadamente -0,5V à -1,25V em que não há sinal significativo de corrente, o que

revela que neste intervalo de potencial não há reações eletroquímicas acontecendo entre o eletrodo de Cu e o solvente DES. Este intervalo é também chamado de janela eletroquímica ou faixa de trabalho. No entanto, é possível perceber que há um pequeno pico em um potencial de aproximadamente $-0,76$ V. Este pico possivelmente é relativo a algum processo eletroquímico envolvendo a presença do DMSO, que foi utilizado para diminuir a viscosidade do DES, favorecendo a cinemática das reações redox (Santos et al., 2007).

Em relação ao perfil voltamétrico obtido, é possível observar um aumento de corrente relacionado com processos redox que ocorrem antes de $-1,25$ V, relacionados a redução dos cátions (Cat^+) do solvente, também é visto um outro aumento de corrente após $-0,5$ V que está relacionado a oxidação dos íons cloreto (Cl^-) para formação do gás cloro (Cl_2) (Abbott et al., 2015).

A Figura 8b mostra um voltamograma relativo ao experimento com íons de Ni^{2+} dissolvidos em DES. É perceptível que, durante a varredura catódica, existe um pico de corrente referente a redução das espécies de Ni^{2+} para Ni metálico com a transferência de dois elétrons, o que significa que o potencial em que o Níquel é depositado com maior eficiência é em torno de $-0,76$ V. Ademais, este voltamograma ilustra diferentes regiões de possíveis potenciais de eletrodeposição dos revestimentos de Ni, que serão chamados de zona de subpotencial (UPD) em torno de $-0,66$ V e zona de sobrepotencial (OPD) em torno de $-0,96$ V.

5.2 Caracterização Morfológica e Química.

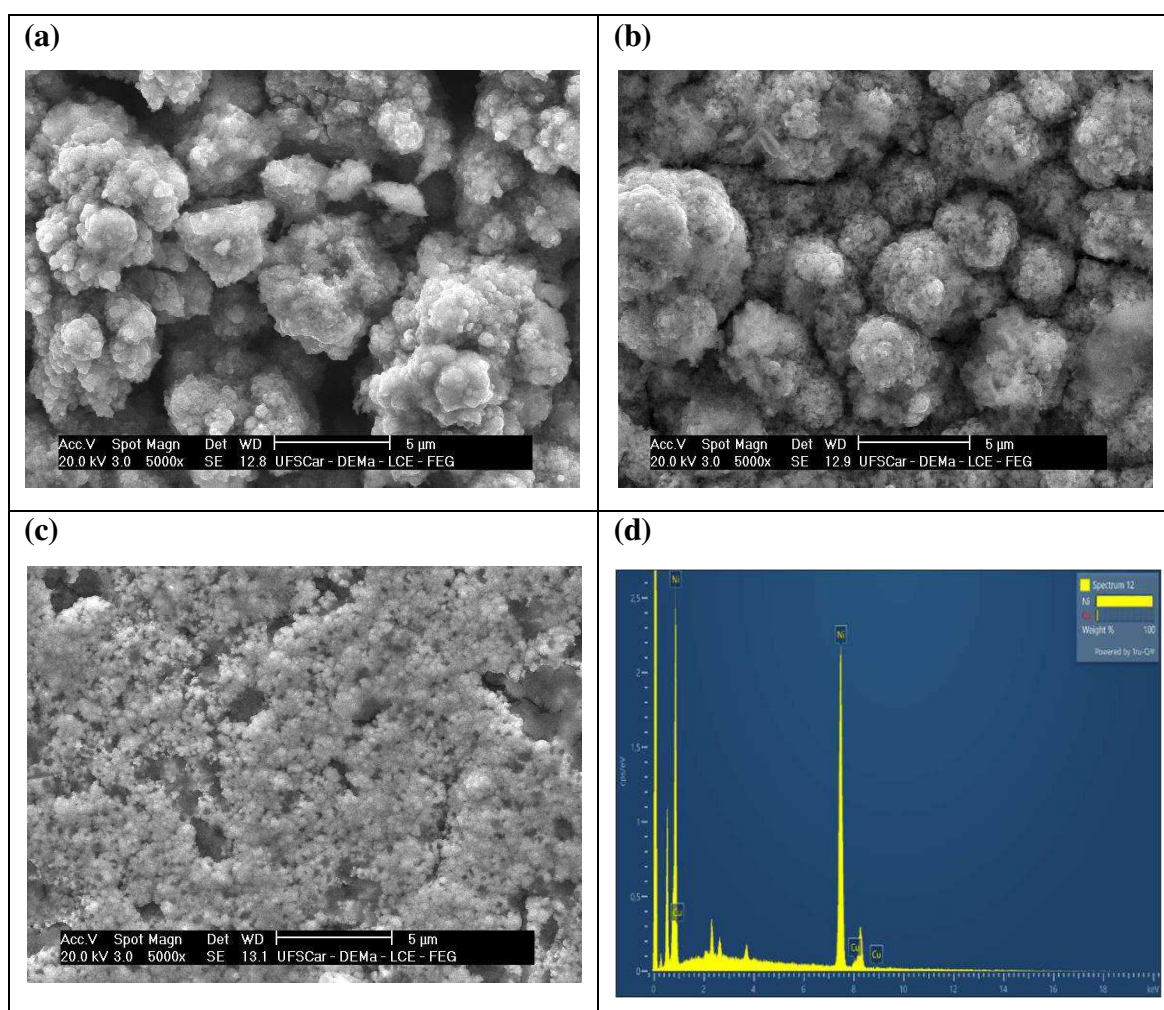
As micrografias fornecidas na Figura 9 mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das camadas de Ni obtidas no modo potenciostático com uma carga fixa de -2 C a partir do eletrólito $1\text{CaCl}:8\text{EG}$ com $0,5$ Mol/L de NiCl_2 , em uma temperatura de 80 °C. A micrografia da Figura 9a mostra a camada de Ni eletrodepositada em $-0,66$ V (UPD), a mesma apresenta uma morfologia com formato de couve-flor com estruturas de tamanhos variados.

Por outro lado, quando as camadas de Ni são eletrodepositadas obtidas no potencial de pico ($-0,76$ V), a morfologia apresentada pela Figura 9b não se altera, no entanto, é observado uma redução no tamanho das estruturas e uma maior compactação da camada, o que pode ser benéfico para o aumento da área eletroquimicamente ativa do eletrodo. E finalmente, quando a camada de Ni é eletrodepositada em $-0,96$ V (OPD), é

observado na micrografia da Figura 9c uma mudança na morfologia, sendo possível caracterizar uma camada granular mais fina e com vários defeitos em toda a superfície do substrato.

A análise química elementar foi obtida via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e um exemplar referente ao revestimento Ni eletrodepositado em - 0,76V é apresentado na Figura 9d. Neste espectro, é possível observar a presença de picos de alta intensidade relativo ao elemento químico Ni, o que confirma a existência de uma camada de níquel eletrodepositada. Além disso, os demais picos de baixa intensidade presentes, são relativos ao elemento químico Cu contendo 2,5%. Este baixo pico relativo ao Cu confirma que a área do substrato de cobre foi bem recoberta quando obtida nesta condição de eletrodeposição.

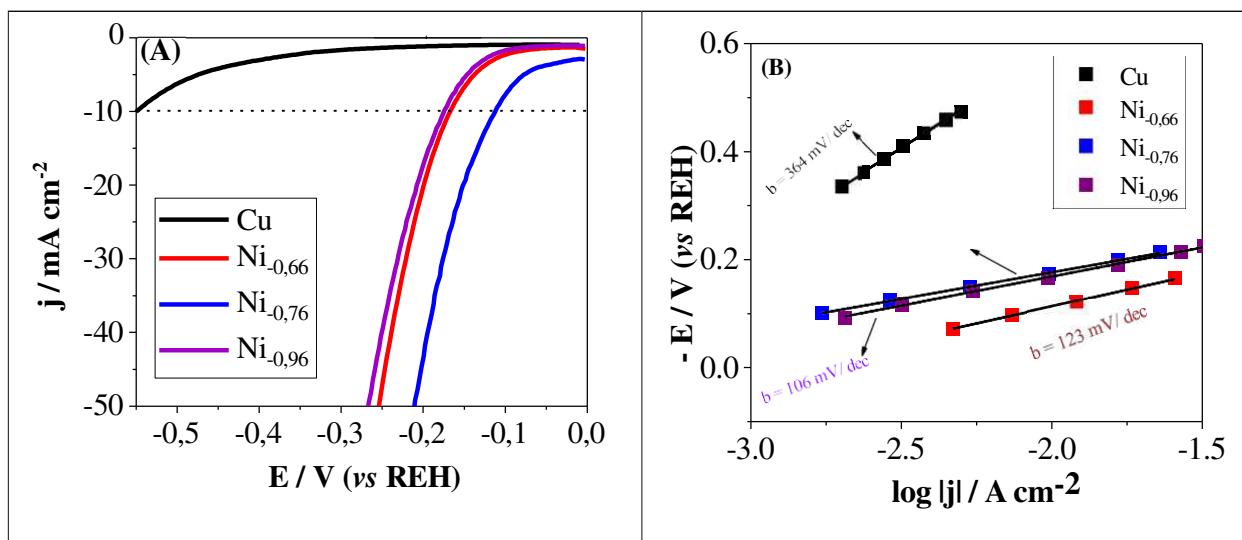
Figura 9- Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies dos revestimentos Ni eletrodepositados - 0,66 V (a), -0,76 V (b) e - 0,96V (c); Espectro EDS do revestimento eletrodepositado -0,76 V



5.3 Testes de Eletrocatalise dos revestimentos

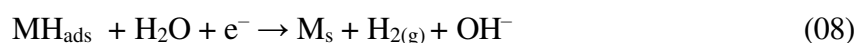
O eletrodo de cobre bem como os revestimentos de Ni foram submetidos a ensaios de Polarização Linear em uma solução de K(OH) 1M a 25°C. Ao analisar as curvas do gráfico da Figura 10a, é verificado que os perfis de todas as curvas de polarização são idênticos, onde o aumento do potencial de varredura induz um aumento no sinal da corrente catódica, o que é característico das reações de desprendimento do hidrogênio.

Figura 10 - Curvas de Polarização do substrato de Cu e revestimentos Ni imersos em uma solução de KOH 1 mol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor, 2024.

A reações de desprendimento de Hidrogênio são reações catódicas responsáveis pela produção do gás Hidrogênio via eletrólise da água, sendo uma das reações eletroquímicas mais estudadas na atualidade, visto o grande potencial de aplicação do gás Hidrogênio no setor energético (Junior; Botton, 2017). Em soluções alcalinas (KOH 1M), estas reações seguem etapas descritas conforme equações 7, 8 e 9.



Durante a primeira etapa, que é nomeada de reação de Volmer (Equação 7), o circuito externo fornece elétrons para a molécula de água e consequentemente ocorre a adsorção do átomo de Hidrogênio sobre a superfície metálica do eletrocatalisador. A reação de Volmer é então seguida pela combinação de dois átomos de Hidrogênio para a formação da molécula de H_2 . Tal combinação dependerá de como os átomos de Hidrogênio são adsorvidos na superfície dos eletrocatalisadores, que pode ser a partir de dissociação eletroquímica que é conhecida como reação de Heyrovsky (Equação 8) ou uma dissociação química que é conhecida por reação de Tafel (Equação 9). Portanto, o mecanismo de formação das moléculas de H_2 em soluções alcalinas é descrito pela combinação das reações Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel (Ge et al., 2020) A Tabela 1 mostra os Parâmetros eletrocatalíticos extraídos a partir das curvas de Polarização experimentais do substrato (Cu) e revestimentos de Ni eletrodepositados em todas as condições e imersos em KOH 1M.

Tabela 1 – Parâmetros eletrocatalíticos extraídos das curvas de Polarização do substrato (Cu), revestimento de Ni todos imersos em KOH 1M.

Amostra	$\eta_{(10)}/mV$	$b/mV\ dec^{-1}$	Classificação	Referências
Cobre	548±1	364±1	Satisfatório	Esta pesquisa
Ni _(-0,66)	167±6	123±5,89	Ideal	Esta pesquisa
Ni _(-0,76)	112±5	97 ± 13,12	Mais que ideal	Esta pesquisa
Ni _(-0,96)	175±6	106 ± 16,50	Ideal	Esta pesquisa
Ni _(aq)	275±21	190±5	Ideal	(Nunes, 2023)
Pt/C	23	30	Mais que ideal	(Safizadeh et al.,2015)

Fonte: Dados da Pesquisa,2025.

Conforme Zheng, Jiao e Qiao (2015), quanto menor o sobrepotencial, mais próximo o catalisador opera do potencial teórico das HER (0 V vs. RHE), resultando em maior eficiência energética. Desta forma, os resultados mostram que o eletrodo de cobre (Cu) apresenta a maior sobretensão (548 mv), indicando a menor eficiência para as reações de produção de hidrogênio. Além disso, os valores de sobrepotencial para as amostras Ni(- 0,66), Ni(-0,76) e Ni(-0,96) são de 167, 112 e 175 mV, respectivamente. A amostra eletrodepositada em -0,76 V se destaca, chegando a ser aproximadamente 5 vezes mais catalítico que o eletrodo não revestido (Cu). Este melhor desempenho está

associado a morfologia de couve-flor com estruturas reduzidas, o que favorece uma maior atividade eletroquímica para as reações de evolução de hidrogênio.

É importante destacar que o revestimento de Ni desta pesquisa apresenta um menor sobrepotencial em comparação ao mesmo revestimento de Ni eletrodepositado a partir de soluções aquosas, reportado por Nunes e colaboradores (2023), cujo valor do sobrepotencial foi 275 mV. Isso mostra que os solventes eutéticos desta pesquisa possuem potencial para aplicações eletrocatalíticas. O sobrepotencial do revestimento otimizado nesta pesquisa, Ni(-0,76), só é menos eficiente que a platina (Safizadeh et al., 2015), que possui um sobrepotencial de apenas 23 mV.

Outro parâmetro muito utilizado para avaliar o desempenho eletrocatalítico de cátodos é a inclinação de Tafel, representada por ' b '. Esse parâmetro é fundamental na eletroquímica que descreve a relação entre o sobrepotencial (η) e o logarítmico da densidade de corrente (j) em uma reação eletroquímica, o que pode indicar a etapa determinante da velocidade do processo, onde está relacionada com a linearidade da curva de polarização (Varela et al., 2000).

Ademais, o valor da inclinação pode prever o mecanismo das reações de evolução de hidrogênio. Nesse sentido, os dados da Figura 10b mostram que os valores das inclinações de Tafel são mais próximos de 120 mV/dec, indicando que o mecanismo das reações de redução de hidrogênio é dominado pela etapa de descarga de Volmer como etapa limitante. Pode-se verificar que, de todos os experimentos, a amostra Ni (-0,76) apresentou uma menor inclinação de Tafel, o que comprova que esta condição em específico leva a uma maior eficiência para a produção de hidrogênio.

6 CONCLUSÃO

Diante dos fatos supracitados, infere-se que os resultados experimentais obtidos foram satisfatórios, dentro dos objetivos apresentados no trabalho. Os perfis voltamétricos do sistema contendo a mistura 1CaCl:8Eg + 0,5M de NiCl₂, mostrou picos referentes aos potenciais de redução do Níquel em Cobre em cada potencial. A morfologia e a composição das camadas de níquel variaram conforme o potencial de eletrodeposição, com destaque para o potencial de pico (-0,76 V), que apresentou a melhor eficiência catalítica.

Além disso, os ensaios de polarização linear e as análises dos gráficos de Tafel, demonstraram que os catalisadores de níquel operam com sobrepotenciais significativamente menores em comparação ao cobre puro, indicando uma maior eficiência na produção de hidrogênio. Os resultados sugerem que o mecanismo de Tafel para a HER ocorre de forma mais favorável nos catalisadores de níquel, com inclinações de Tafel menores, indicando consistência e reprodutibilidade nos processos eletroquímicos. Esses achados reforçam o potencial do Níquel como um material catalítico promissor para aplicações em células a combustível e outros dispositivos eletroquímicos.

Em síntese, este estudo contribui para o avanço do conhecimento na área de produção de hidrogênio verde, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e destacando a importância de investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias limpas. A viabilização da economia do hidrogênio, com o uso de catalisadores eficientes e de baixo custo, representa um passo crucial na busca por um futuro energético mais sustentável e menos dependente de combustíveis fósseis. Futuros trabalhos podem explorar a otimização desses catalisadores e a aplicação em sistemas em escala industrial, visando a redução de custos e o aumento da eficiência global do processo.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. et al. A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 718–726, set. 2015.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018.
- ALMEIDA, A. S. DE et al. Hidrogênio, o combustível do futuro. **Diversitas Journal**, v. 4, n. 2, p. 356–366, 2 jun. 2019.
- BANU, A.; MIDILLI, A.; BICER, Y. Exergetic sustainability comparison of turquoise hydrogen conversion to low-carbon fuels. **Journal of Cleaner Production**, v. 384, p. 135473, jan. 2023.
- BARBOSA, H. A. **PROCESSOS DE PRODUÇÃO E ESTOCAGEM DE HIDROGÊNIO: UMA REVISÃO DA LITERATURA**. NATAL, RN: [s.n.].
- BENEMANN, J. Hydrogen biotechnology: Progress and prospects. **Nature Biotechnology**, v. 14, n. 9, p. 1101–1103, set. 1996.
- BENVENUTI, T. et al. Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, n. 3, p. 349–356, set. 2012.
- BORGES, A. C. F. **Hidrogênio verde: alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribuir com a transição energética**. Rosana - SP: [s.n.].
- CONWAY, B.; BAI, L. H₂ evolution kinetics at high activity Ni-Mo-Cd electrocoated cathodes and its relation to potential dependence of sorption of H⁺. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 11, n. 8, p. 533–540, 1986.
- CORREA, A. L. **Desenvolvimento de sensores utilizando hidróxidos metálicos mistos nanoestruturados e sua aplicação em sistemas BIA Versão original da Dissertação defendida**. Sao Paulo: [s.n.].
- ENERGY AGENCY, I. **World Energy Outlook 2021**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org/weo>.
- FIGUEIREDO, V. C.; TRAPÉ, V. C. N. O uso de cianeto na produção de bijuterias e folheados: proposta de investigação sobre a saúde das trabalhadoras em domicílio no município de Limeira. **Rev. Ciênc. Méd., Campinas.**, p. 97–107, 2007.
- GALLANDAT, N.; ROMANOWICZ, K.; ZÜTTEL, A. An Analytical Model for the Electrolyser Performance Derived from Materials Parameters. **Journal of Power and Energy Engineering**, v. 05, n. 10, p. 34–49, 2017.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. [s.l.] Springer New York, 2011.

GE, Z. et al. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 29, p. 14081–14104, 10 out. 2020.

GOMES, J. Eletrólise da água na obtenção de hidrogênio. **Revista de Ciência Elementar**, v. 10, n. 2, 30 jun. 2022.

GUERRINI, E.; TRASATTI, S. Electrocatalysis in Water Electrolysis. Em: **Catalysis for Sustainable Energy Production**. [s.l.] Wiley, 2009. p. 235–269.

HARDMAN, S.; STEINBERGER-WILCKENS, R.; VAN DER HORST, D. Disruptive innovations: The case for hydrogen fuel cells and battery electric vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 35, p. 15438–15451, nov. 2013.

HARTLEY, J. M. et al. Calcium chloride-based systems for metal electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 402, p. 139560, jan. 2022.

JUNIOR, R. M. D.; BOTTON, J. P. **Produção de Hidrogênio via Eletrólise da Água Materiais Alternativos para Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) em Eletrólito Alcalino**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.tcpdf.org>.

JUNIOR, S. G. J. et al. Células a combustível: possibilidades e limitações. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 5, p. e40111528522, 10 abr. 2022.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. **Conference Papers in Energy**, v. 2013, p. 1–9, 6 jun. 2013.

KARIMZADEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; WALSH, F. C. A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 372, p. 463–498, ago. 2019.

KNOB, D. **Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 19 mar. 2014.

LAMEIRAS, F. L. **O HIDROGÊNIO COMO VETOR DE ENERGIA**. Rio de Janeiro: [s.n.].

LI, A. et al. Earth-Abundant Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis to Produce Renewable Hydrogen. **Chemistry – A European Journal**, v. 24, n. 69, p. 18334–18355, 10 dez. 2018.

LIMA, J. M. A. **Cobaltitas de cálcio dopadas com Fe como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio**. Natal/RN: [s.n.].

NUNES, F. H. O. **ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL E AVALIAÇÃO NO DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO PARA REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**. Caxias-Ma: [s.n.].

OLIVEIRA, M. G. N.; LEITE CRUZ, M. A.; FERREIRA, T. **ETEC Benedito Storani Jundiaí-SP**. Jundiaí - SP: [s.n.].

PAIVA, A. et al. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, 5 maio 2014.

PASSOS, R. S. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE NANOCOMPÓSITO DE NANOFLOCOS**. Minas Gerais: [s.n.].

PINHEIRO, D. M. L. **SOLVENTES EUTÉTICOS À BASE DE CLORETO DE COLINA: USO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE PRATA E CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA FORTALEZA 2021**. Fortaleza: [s.n.].

PRUVOST, F. et al. Blue, green, and turquoise pathways for minimizing hydrogen production costs from steam methane reforming with CO₂ capture. **Energy Conversion and Management**, v. 274, p. 116458, dez. 2022.

RODRIGUES, M. V. F. **REVESTIMENTOS DE Fe-Sn COMO ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO FORTALEZA 2023**. [s.l: s.n.].

ROQUE, A. P. Eletrocatalisadores de metais de transição para reação de evolução de hidrogênio em soluções aquosas tamponadas. 2023.

SÁ, L. R. V. DE; CAMMAROTA, M. C.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. HYDROGEN PRODUCTION BY ANAEROBIC FERMENTATION - GENERAL ASPECTS AND POSSIBILITY OF USING BRAZILIAN AGRO-INDUSTRIAL WASTES. **Química Nova**, 2014.

SAFIZADEH, F.; GHALI, E.; HOULACHI, G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 256–274, jan. 2015.

SANTOS, R. P. et al. **Avaliação da Eficiência do Dimetilsulfóxido na Extração de Pigmentos Foliares de Vitis vinifera x V. rotundifolia e V. riparia Propagadas in vitro**. Porto Alegre: [s.n.].

SANTOS, V.; OHARA, A. **DESAFIOS E OPORTUNIDADES PARA O BRASIL COM O HIDROGÊNIO VERDE**. [s.l: s.n.].

SILVA, J. I. G. DA et al. Eletrólise da água: desafios e avanços em catalisadores para produção de hidrogênio verde. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA**

LATINOAMERICANA, v. 22, n. 8, p. e6452, 27 ago. 2024.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 12 nov. 2014.

SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6976–6987, jun. 2015.

TAHIR, M. et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, jul. 2017.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664–669, ago. 2005.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2377–2385, maio 2000.

VARELA, H. et al. **REAÇÃO DE GERAÇÃO DE OXIGÊNIO EM ELETRODOS DE Mn₂O₃ SUPORTADOS EM AÇO INOXIDÁVEL**. São Carlos- SP: [s.n.].

WANG, J. et al. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 14, 24 abr. 2017.

WANG, M. et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573–588, jan. 2014.

WANG, S. et al. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 33, p. 15673–15686, ago. 2018.

YAMASAKI, T. High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition and their embrittlement behaviors during grain growth. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8–9, p. 1497–1502, maio 2001.

ZHENG, Y.; JIAO, Y.; QIAO, S. Z. Engineering of Carbon-Based Electrocatalysts for Emerging Energy Conversion: From Fundamentality to Functionality. **Advanced Materials**, v. 27, n. 36, p. 5372–5378, 14 set. 2015.

ZHU, J. et al. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 851–918, 22 jan. 2020.